

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة محمد الصديق بن يحيى بجيجل  
UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BEN YAHIA - JIJEL  
كلية العلوم الدقيقة والإعلام الآلي  
FACULTE DES SCIENCES EXATES ET INFORMATIQUE  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



## Thèse de doctorat des sciences

Filière : physique

Option : Physique des Matériaux

Par : *MEHIEDDINE Bouatrous*

### THEME

*Contribution à la synthèse et la caractérisation d'une biocéramique*

*Soutenu publiquement ; le 02-06-2022, devant le jury suivant :*

<b>FERKHI Mosbah</b>	Pr.	Université Mohamed seddik ben yahia-JIJEL	Président
<b>BOUZERARA Ferhat</b>	Pr.	Université Mohamed seddik ben yahia- JIJEL	Rapporteur
<b>BOUDEGHDEGH Kamel</b>	Pr.	Université Mohamed seddik ben yahia-JIJEL	Examineur
<b>LOUIDI Sofiane</b>	Pr.	Université 20 Aout 1955-Skikda	Examineur
<b>BOUDCHICHA Med-rida</b>	M.C.A.	Ecole nationale polytechnique - Constantine	Examineur
<b>KHOUNFAIS Kamel</b>	Pr.	Université 20 Aout 1955- Skikda	Invité

ع الهدف من هذا البحث هو تحضير مادة خزفية حيوية مكونة أساسا من الولسطنيت، للاستعمال الطبي. لهذا الغرض تم استخدام طريقة مخبرية بسيطة وفعالة، تستند إلى مبدأ الترسيب في وسط مائي بوجود موجات فوق صوتية. المادة الأولية المتحصل عليها كانت عبارة عن سيليكات الكالسيوم المميهة (C-S-H) وبعد المعالجة الحرارية عند 823°C تتحول إلى مركب بيتا ولسطنيت. عملية المعالجة الحرارية عند درجات حرارة مختلفة كان لها تأثير كبير في مورفولوجيا الحبيبات وخواص العينات. بينت الدراسة أن المادة المحضرة مستقرة كيميائيا و ذات نقاوة عالية و تتمتع بخصائص تؤهلها للاستخدام المتعدد، كما بينت نتائج التحليل (DRX, XPS, EDS...) المنجزة على العينات التي تم غمرها في وسط (S.B.F) أن المادة المحضرة (CaSiO<sub>3</sub>) تمتاز بنشاط بيولوجي جيد و هذا ما يؤهلها لاستخدامها في المجال الطبي، ولاسيما في جراحة العظام.

**كلمات مفتاحية:** مادة حيوية، مادة نانومترية، ولسطنيت، سيليكات الكالسيوم

Fr L'objectif de cette recherche a été la synthèse de biocéramique (CaSiO<sub>3</sub>) pour des applications médicales. Nous avons développé une méthode simple, pour synthétiser cette dernière, en utilisant une méthode chimique basée sur la précipitation aqueuse assistée par des ultrasons. D'où, un silicate de calcium hydraté (C-S-H) a été obtenu dans un premier temps. Par la suite, ce C-S-H a été transformé en wollastonite par une calcination (823°C). À travers cette étude, il est clair que la température de calcination influence significativement la morphologie des échantillons. Finalement et afin de juger l'aptitude du matériau (CaSiO<sub>3</sub>) comme biomatériau, nous avons réalisé un test standard *In Vitro* en « S.B.F ». Les résultats des analyses (EDS, XPS et XRD) montrent que le matériau en question (CaSiO<sub>3</sub>) est doté d'une bonne bioactivité. Dou ce dernier peut être utilisé dans le domaine médicale, notamment en chirurgie orthopédique.

**Mots clés :** Calcium silicate– Biomatériau – Wollastonite – poudre nanocristalline – chimie douce

En The aim of this research was the synthesis of a CaSiO<sub>3</sub>(Wollastonite) for medical applications. We have developed a simple, efficient synthesis method, based on aqueous precipitation assisted by ultrasound. Hence a hydrated calcium silicate (C-S-H) is firstly obtained. Where this one(C-S-H) was transformed into wollastonite after calcination (823°C). Through this study, it is clear that the calcination temperature has a significantly influences on the morphology and the composition of the samples. Finally, and in order to judge the suitability of our CaSiO<sub>3</sub> material as a biomaterial, we had carried out a standard *In Vitro* test in "S.B.F". Results of the analyzes (EDS, XPS and XRD) show that the material has good bioactivity. Where, the latter can be used in the medical field, in particular in orthopedic surgery.

**Key words:** Calcium silicate– Biomaterial – Wollastonite – Nanocrystalline powders –Wet chemical synthesis.

## Remerciements

*En tout premier lieu, je remercie le bon Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la force pour réussir, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.*

*Je souhaiterais remercier mes parents, mes frères qui m'ont soutenu durant toute la durée de mon parcours universitaire. Merci maman pour ta joie, ton courage et ta bonne humeur. Merci papa pour.*

*Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury pour leur présence, pour les remarques qu'ils m'adresseront lors de cette soutenance.*

*Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au laboratoire de physique de la matière condensée et nanomatériaux - faculté des sciences- de l'Université de Med essadik ben yahya -Jijel-, sous la direction du professeur Farhat Bouzerara pour son implication dans le projet, sa pédagogie et ses conseils avisés. Sa patience et sa bonne humeur et la confiance qu'il m'accordé m'ont permis de tolérer plus facilement les moments difficiles. Je le remercie également d'avoir été disponible tout le long de ce travail. J'ai profité pendant longtemps du savoir et du savoir-faire dont j'ai pu bénéficier au cours de nombreuses discussions. J'aimerais aussi le remercier pour l'autonomie qu'il m'a accordée, et ses précieux conseils qui m'ont permis de mener à bien ce travail.*

*Tout particulièrement mon Co-encadreur Pr Zineb Mekhalif, je souhaiterais adresser mes sincères remerciements, pour son accueil au sein du laboratoire de Chimie et Electrochimie des Surfaces (C.E.S) à l'université de Namur en Belgique, et pour le partage de ces connaissances et le soutien qu'elle m'a apporté tout le long de ce travail. Je remercie tout particulièrement le Pr Joseph Delhalle pour son implication dans le projet, sa pédagogie, ses conseils avisés, sa patience et sa bonne humeur m'ont permis de tolérer plus facilement les moments un peu plus difficiles. Je le remercie également d'avoir été disponible tout le long de ce travail. Sans oublier le docteur Simon Detriche pour ses conseils, son aide et ses réflexions très intéressantes sur le travail.*

*Je remercie également les membres du laboratoire C.E.S (Arvind, Coco, Simon, Tania...etc.) pour tous les bons moments passés, l'entraide et l'entente générale au sein du laboratoire. Que les membres trouvent ici l'expression de mes vifs remerciements pour avoir bien voulu juger ce travail. Afin de n'oublier personne, mes vifs remerciements s'adressent à tous ceux qui m'ont aidée à la réalisation de ce modeste mémoire.*

## Glossaire des abréviations

<sup>29</sup>Si MAS RMN : *Spectroscopie RMN*

### A

**ACP** : « *Amorphous Calcium Phosphate* »

**AFRICAVER** : *Entreprise, filiale du groupe ENAVA, relevant du holding Algeria Chemical Specialities (ACS Spa)*

**ALPHAGAZI™** : *pure gases exceed the purity recommendations of most laboratory instrument manufacturers.*

**ASTM** : « *American Society for Testing and Materials* »

**ATD** : *Analyse Thermique Différentielle*

**ATG** : *Analyse ThermoGravimétrique, 139, 140, 141*

**ATR-FTIR** : « *Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy* »

**A-W** : « *Apatite -Wollastonite* » composite

### B

**B.J.H.** : *Barrett-Joyner-Halenda*

**BET** : *Brunauer-Emmett-Teller*

### C

**CERMET** : *Ceramic Metal Composites*

**C-E-S** : *Chimie et Electrochimie des Surfaces un lab à Namur.*

**CMC** : « *Composite à matrice céramique* »

**CNSL** : « *Cashew nut Shell Liquid* »

**C-S-H** : « *Calcium Silicate Hydrate* »

**CTAB** : « *Cetyltrimethylammonium Bromide ou bromure de cetyltriméthylammonium* »

### D

**DFT** : « *Density Functional Theory* »

**Dow** : *American multinational chemical corporation headquartered in Midland, Michigan, United States*

**DSC** : *Differential Scanning Calorimetry* »

### E

**EDS** : « *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS or EDX)* »

### F

**FGMs** : *Functionally Graded Materials*

**FTIR** : *Fourier Transform Infrared*

### G

### H

**HA** : *Hydroxyapatite ou Hydroxylapatite*

**HAC** : *Hydroxyapatite ou hydroxylapatite Carbonatée*

**HAp** : *Hydroxyapatite ou Hydroxylapatite*

### I

**ICDD** : *International Centre for Diffraction Data*

**ICP** : « *Inductively Coupled Plasma* »

**ICR/CD-1** : *Mouse model*

**IMA-CNMNC** : *International Mineralogical Association-Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification*

**In Vitro** : *Test en dehors de l'organisme vivant (par opposition à ex In Vivo).*

**In Vivo** : *Test dans l'organisme vivant (par opposition à ex In Vitro).*

**IR** : *Infrared*

**ISO** : *International Standards Organization*

**IUPAC** : *International Union of Pure and Applied Chemistry*

### J

**JCPDS** : *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

### L

**LABE** : *Low-Angle Backscattered Electron lapinus*

### M

**MSTU** : *Moscow State Technological University*

### N

**nCSi** : *No Stœchiométriques Calcium Silicate*

**Nyco** : *NYCO is a French independent and privately-owned company*

### P

**PMMA** : *Poly(methyl methacrylate)*

**PPM** : *Partie Par Million*



---

## Glossaire des abréviations

---

**PQ® corporation** : Usine chimique à Trosly-Breuil, France

**PSD**: *Pore Size Distributio*

**R**

**RRUFF**: *Raman Research Used For Fun*

**S**

**S.B.F**: *Simulated Body Fluid*

**S.S. A<sub>BET</sub>**: *Brunauer-Emmett-Teller Specific Surface Area*

**SEI**: *Secondary Electron Imaging*

**SEM**: *Scanning Electron Microscope*

**SIAM**: «Synthesis, Irradiation & Analysis of Materials» platform of Unamur

**SPS**: *Spark Plasma Sintering*

**T**

**TEM**: *Transmission Electron Microscope*

**TEOS**: *Tetraethyl orthosilicate*

**TPV** : *Total Pore Volume*

**TRIS** : *Tris(hydroxyméthyl)aminométhane*

**U**

**UNamur** : *Université de Namur en Belgique*

**UV**: *Ultraviolet*

**X**

**XPS**: *X-ray Photoelectron Spectroscopy*

**XRD**: *X-Ray Diffraction*

**Z**

**ZAF**: *correction that takes into account atomic number (Z) effect, Absorption (A) effect, and Fluorescence excitation (F) effect*

## **Tables des matières**

<b>Chapitre.I. Présentation du matériau d'étude</b>	<b>6</b>
<i>I-1. Introduction</i>	6
<i>I-2. La Wollastonite (matériau de l'étude)</i>	7
<i>I-3. Structure cristallographique de la wollastonite</i>	9
<i>I-4. Chimie de la wollastonite</i>	18
<i>I-5. Propriétés physiques de la wollastonite</i>	19
<i>I-6. Production</i>	30
<i>I-7. Consommation</i>	31
<i>I-8. Gisements remarquables dans le monde</i>	32
<b>Chapitre.II. Synthèse et application</b>	<b>32</b>
<i>II-1. Introduction</i>	32
<i>II-2. Les diverses méthodes de synthèse des silicates de calcium</i>	33
<i>II-3. Formation géologiques naturelles</i>	34
<i>II-4. Méthodes artificielles pour la synthèse des silicates de calcium</i>	37
<b>Chapitre.III. Usages et domaines d'application</b>	<b>62</b>
<i>III-1. Introduction</i>	62
<i>III-2. La wollastonite est une charge polyvalente</i>	63
<i>III-3. Secteur des polymères</i>	64
<i>III-4. Secteur des peintures et vernis</i>	68
<i>III-5. Secteur céramiques techniques et fonctionnelles</i>	70
<i>III-6. Secteur céramique domestique de construction</i>	72
<i>III-7. Porcelaine &amp; faïence.</i>	73
<i>III-8. Glaçures &amp; émaux</i>	75
<i>III-9. Secteur des matériaux composites</i>	77
<i>III-10. Secteur de génie civile &amp; matériaux de construction</i>	78
<i>III-11. Dans la fabrication du ciment</i>	79
<i>III-12. Matériaux de construction astringents</i>	80
<i>III-13. Mélanges secs</i>	80
<i>III-14. Revêtements protecteurs et décoratifs</i>	81
<i>III-15. Matériaux réfractaires et isolants thermiques</i>	82
<i>III-16. Secteur des cermets et composites techniques</i>	83
<i>III-17. Secteur des matériaux de friction</i>	84
<i>III-18. Secteur de construction mécanique</i>	86

## **Tables des matières**

<i>III-19. Secteur de métallurgie</i>	87
<i>III-20. Pyrotechnie</i>	88
<i>III-21. L'élimination du polluant des solutions aqueuses</i>	89
<i>III-22. Secteur des Biocéramiques et biomatériaux</i>	89
<b>Chapitre.IV. Démarche Expérimentale</b>	<b>95</b>
<i>IV-1. Introduction</i>	95
<i>IV-2. Méthodologie de la recherche</i>	95
<i>IV-3. Démarches expérimentales</i>	97
<i>IV-4. Montage expérimental de la méthode</i>	98
<i>IV-5. Mécanisme et paramètres clefs influençant le protocole</i>	109
<i>IV-6. Analyse des poudres de départ</i>	119
<i>IV-7. Analyses et caractérisations après calcination</i>	146
<b>Chapitre.V. Etude de la bioactivité du matériau</b>	<b>163</b>
<i>V-1. Introduction</i>	163
<i>V-2. Le milieu d'immersion In Vitro</i>	163
<i>V-3. Préparation de la solution « S.B. F»</i>	163
<i>V-4. Protocole expérimental d'immersion</i>	164
<i>V-5. Analyse par (XRD) des échantillons après immersion</i>	165
<i>V-6. Morphologie et analyse des surfaces après immersion</i>	167
<i>V-7. Analyse élémentaire des surfaces par EDS</i>	169
<i>V-8. Cartographie élémentaire EDS</i>	170
<i>V-9. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)</i>	173
<i>V-10. Discussion des résultats</i>	181
<b>Conclusion générale</b>	<b>183</b>
<b>Perspectives</b>	<b>183</b>
<b>Référence bibliographique</b>	<b>185</b>
<b>Annexe</b>	<b>198</b>

---

## Liste des tableaux

---

TABLEAU I-1 SYMBOLES MINERALOGIQUE ET ABREVIATIONS .....	8
TABLEAU I-2 POLYMORPHES DE LA WOLLASTONITE .....	14
TABLEAU I-3 DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES DE LA WOLLASTONITE .....	16
TABLEAU I-4 PROPRIETES OPTIQUE DE LA WOLLASTONITE .....	16
TABLEAU I-5 COMPOSITION CHIMIQUE DE LA WOLLASTONITE.....	18
TABLEAU I-6 COMPOSITION DE LA WOLLASTONITE DE TYPE«IN-370-03-2©NYCO» .....	19
TABLEAU I-7 PROPRIETES MECANIQUES DE LA WOLLASTONITE .....	25
TABLEAU I-8 PROPRIETES ELECTRIQUES DE LA WOLLASTONITE .....	26
TABLEAU I-9 VALEURS DE LA CONSTANCE DIELECTRIQUE DE QUELQUE MATERIAU .....	27
TABLEAU I-10 PROPRIETES MORPHOLOGIQUE D'UNE WOLLASTONITE DE « NYCO MINERALS INC » .....	29
TABLEAU I-11 PROPRIETES OPTIQUE DE LA WOLLASTONITE (CaSiO <sub>3</sub> ) .....	30
TABLEAU I-12 PROPRIETES D'UNE POUDRE WOLLASTONITE DE TYPE « IN-370-03-2 ©NYCO » .....	30
TABLEAU I-13 PRODUCTION MONDIAL DE LA WOLLASTONITE .....	32
TABLEAU II-1 HYDROSILICATES DE CALCIUM .....	48
TABLEAU 0-1 RESULTAT D'ANALYSE DU SILICATE DE SODIUM LIQUIDE .....	100
TABLEAU 0-2 NORMES ISO (ASTM F 1538:2017 05 01) .....	102
TABLEAU 0-3 ELEMENTS TRACES DES REACTIFS UTILISES.....	102
TABLEAU 0-4 ATTRIBUTION DES BANDES D'ABSORPTION INFRAROUGE .....	135
TABLEAU 0-5 DONNEES EXTRAITES DEPUIS LE TRACE BET DE LA POUDRE DU DEPART.....	141
TABLEAU 0-6 EVOLUTION DES DONNEES TEXTURALES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE .....	160
TABLEAU 0-1 CONCENTRATIONS IONIQUES DU «S.B.F» ET DU PLASMA SANGUIN HUMAIN (MM) .....	164
TABLEAU 0-2 INGREDIENTS POUR PREPARER UN LITRE DE SOLUTION «S.B.F».....	164
TABLEAU 0-3 EVOLUTION DE LA COMPOSITION EN FONCTION TU TEMPS D'IMMERSION EN «S.B.F» .....	173

---

## Liste des figures

---

FIGURE I-1 CRISTAUX DE WOLLASTONITE .....	9
FIGURE I-2 DISPOSITION DES TETRAEDRES DANS UNE CHAINE DE WOLLASTONITE .....	13
FIGURE I-3 STRUCTURES CRISTALLINES DE WOLLASTONITE ET PARAWOLLASTONITE .....	13
FIGURE I-4 DIFFRACTOGRAMME (XRD) DE WOLLASTONITE .....	17
FIGURE I-5 WOLLASTONITE-2M NATURELLE .....	20
FIGURE I-6 CRISTAUX DE WOLLASTONITE .....	22
FIGURE I-7 IMAGES SEM DE LA POUDRE SYNTHETIQUE DE WOLLASTONITE .....	28
FIGURE I-8 IMAGE TEM D'UNE POUDRE DE WOLLASTONITE .....	28
FIGURE I-9 IMAGE SEM DE LA POUDRE NYCO 400 WOLLASTOCOAT® DE NYCO MINERALS .....	29
FIGURE II-1 DIAGRAMME DE PHASE DU SYSTEME CAO-SiO <sub>2</sub> .....	40
FIGURE II-2 DEPENDANCE DE L'ENERGIE DE GIBBS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE .....	43
FIGURE II-3 DEPENDANCE DE LA SOLUBILITE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.....	50
FIGURE IV-1 DIAGRAMME DE PHASE DU SYSTEME CAO-SiO <sub>2</sub> .....	96
FIGURE IV-2 SCHEMA DE LA METHODE DE SYNTHESE .....	99
FIGURE IV-3 GENERATEUR ULTRASONIQUE (UP200S) UTILISE DANS CE TRAVAIL.....	116
FIGURE IV-4 DIFFRACTOGRAMME (XRD) DU C-S-H OBTENU (POUDRE DE REFERENCE) .....	119
FIGURE IV-5 DIFFRACTOGRAMME DE C-S-H DE RAPPORT C:S =0.83 D'APRES COURAULT .....	119
FIGURE IV-6 CHAMBRE DE METALLISATION SOUS VIDE QUORUM MODEL Q150T ES.....	124
FIGURE IV-7 GRILLES EN CUIVRE POUR TEM.....	124
FIGURE IV-8 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (TECNAI 10 TEM).....	124
FIGURE IV-9 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE JEOL JSM 7400F .....	125
FIGURE IV-10 IMAGES TEM MONTRANT LE C-S-H DU DEPART.....	126
FIGURE IV-11 IMAGES SEM MONTRANT LE C-S-H DU DEPART.....	127
FIGURE IV-12 SPECTRE EDS D'UN POINT SELECTIONNE (C-S-H DE DEPART) .....	129
FIGURE IV-13 CARTOGRAPHIE ELEMENTAIRE EDS D'UNE ZONE (C-S-H DU DEPART).....	131
FIGURE IV-14 APPAREILLE ATR-FTIR (THERMOSCIENTIFIC NICOLET IS10, USA).....	133
FIGURE IV-15 SPECTRE ATR-FTIR DE LA POUDRE DE DEPART.....	133
FIGURE IV-16 SPECTRE INFRAROUGE D'UN C-S-H OBTENUE PAR D'AUTRE CHERCHEURS.....	133
FIGURE IV-17 EQUIPEMENT BET : APPAREIL MICROMERITICS® TYPE « ASAPTM 2420 » .....	136
FIGURE IV-18 ISOTHERMES D'ADSORPTION N <sub>2</sub> (77 K) DE LA POUDRE DE DEPART.....	138
FIGURE IV-19 EXEMPLE D'UNE DROITE BET DE LA POUDRE(C-S-H) .....	139
FIGURE IV-20. DROITES OBTENUES A PARTIR DES TRANSFORMEES DE L'EQUATION DE BET .....	140
FIGURE IV-21 DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PORES (BJH) DE LA POUDRE DE DEPART.....	142
FIGURE IV-22 APPAREILLE STA PT1600 TG-DSC/DTA (STA SIMULTANEOUS THERMAL ANALYSIS).....	143
FIGURE IV-23 COURBES ATD ET ATG DE LA POUDRE DE DEPART.....	143
FIGURE IV-24 ÉVOLUTION DES DIFFRACTOGRAMME XRD EN FONCTION DE TEMPERATURE .....	147
FIGURE IV-25 ÉVOLUTION DES SPECTRES ATR-FTIR EN FONCTION DE TEMPERATURE (100-800°C).....	147

---

## Liste des figures

---

FIGURE IV-26 ÉVOLUTION DES SPECTRES ATR-FTIR EN FONCTION DE TEMPERATURE (800-1200°C).....	148
FIGURE IV-27 ZOOM SUR LE SPECTRE ATR-FTIR DE LA B-WOLLASTONITE (800-1000°C) .....	151
FIGURE IV-28 IMAGES TEM DE L'ÉVOLUTION MORPHOLOGIQUE EN FONCTION LA TEMPERATURE.....	154
FIGURE IV-29 IMAGES SEM DE L'ÉVOLUTION MORPHOLOGIQUE EN FONCTION LA TEMPERATURE .....	155
FIGURE IV-30 ÉVOLUTION DE LA CARTE ELEMENTAIRE (EDS) EN FONCTION LA TEMPERATURE .....	156
FIGURE IV-31 ÉVOLUTION DES ISOTHERMES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE 1 .....	157
FIGURE IV-32 ÉVOLUTION DES ISOTHERMES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE 2.....	159
FIGURE IV-33 ÉVOLUTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE ET LE VOLUME TOTALE.....	160
FIGURE IV-34 ÉVOLUTION DE LA TAILLE DES PORES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE .....	161
FIGURE IV-35 ÉVOLUTION DE LA TAILLE DES PARTICULES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.....	162
FIGURE V-1 SCHEMA DU PROTOCOLE DE TEST IN VITRO.....	165
FIGURE V-2 DONNEES XRD RELATIVE A L'HYDROXYAPATITE DE REFERENCE .....	166
FIGURE V-3 ÉVOLUTION DES DIFFRACTOGRAMMES XRD EN FONCTION TU TEMPS D'IMMERSION EN «S.B.F» .....	166
FIGURE V-4 ÉVOLUTION DES PICS PRINCIPAUX EN FONCTION TU TEMPS D'IMMERSION EN « S.B.F».....	167
FIGURE V-5 OBSERVATION SEM DE L'ÉVOLUTION DE LA MORPHOLOGIE EN FONCTION DU TEMPS D'IMMERSION. 168	
FIGURE V-6 ÉVOLUTION DES SPECTRES EDS EN FONCTION TU TEMPS D'IMMERSION EN «S.B.F» .....	169
FIGURE V-7 ÉVOLUTION PICS EDS EN FONCTION TU TEMPS D'IMMERSION EN «S.B.F» .....	170
FIGURE V-8 CARTOGRAPHIE ELEMENTAIRE EDS DE LA POUDRE DE REFERENCE .....	171
FIGURE V-9 CARTOGRAPHIE ELEMENTAIRE EDS DE LA POUDRE, APRES 3 JOURS EN «S.B.F».....	171
FIGURE V-10 CARTOGRAPHIE ELEMENTAIRE EDS DE LA POUDRE, APRES 7 JOURS EN «S.B.F».....	172
FIGURE V-11 CARTOGRAPHIE ELEMENTAIRE EDS DE LA POUDRE, APRES 15 JOURS EN «S.B.F».....	172
FIGURE V-12 SPECTRE XPS GENERAL REPRESENTANT 3 POINTS DE LA SURFACE DE LA POUDRE DE REFERENCE ..	175
FIGURE V-13 ÉVOLUTION DU SPECTRES XPS EN FONCTION DU TEMPS D'IMMERSION EN S.B.F .....	178
FIGURE V-14 ZOOM SUR L'ÉVOLUTION DU SPECTRES XPS GENERAL BE ENTRE 60 ET 200 EV.....	178
FIGURE V-15 ZOOM SUR L'ÉVOLUTION DU SPECTRES XPS GENERAL BE ENTRE 310 ET 360 EV.....	179
FIGURE V-16 ÉVOLUTION DU SPECTRES XPS EN FONCTION DU TEMPS D'IMMERSION EN «S.B.F» .....	179
FIGURE V-17 ÉVOLUTION DU SPECTRES XPS HAUTE RESOLUTION DU PIC C1s.....	180
FIGURE V-18 LE MECANISME DE FORMATION DE PHASE DE TYPE HCA SUR LA SURFACE DU BIOMATERIAU.....	182

## *Introduction générale*

Actuellement, grâce ou progrès en plein essor scientifique et technologique, l'espérance de vie chez les humains a augmentée et par contre et la population vieillisse, elle souffre actuellement de problèmes sanitaires. D'autre part, cette évolution technologique et scientifique notamment au domaine des transports, par exemple, expose la majeure partie de l'humanité à des accidents graves provoquant de fractures critiques. Apparue pendant il y a 7 millions d'années de l'apparition des premiers ancêtres de la lignée des « hommes », le squelette fut une des grandes innovations de l'évolution dont la nature a doté les vertébrés[1]. C'est en partie grâce à cette avancée dans l'histoire de l'évolution que des êtres aussi complexes que l'Homme ont pu voir le jour. Chez les humains, un adulte, peut compter 206 os articulés, supportés et étayés par des ligaments, tendons, muscles, fascias et du cartilage, formant l'appareil locomoteur[2]. Etant donné que le squelette humain déjà apparu pendant il y a 500 millions d'années est la charpente rigide servant à la fois comme charpente du corps, sur laquelle les muscles et autres structures pourront se fixer et il assure également la fonction de protection pour certains organes, comme ceux situés dans la cage thoracique (cœur, poumons...) ou le cerveau, protégé par les os du crâne et permet le mouvement du corps. Ce qui permet à l'organisme pluricellulaire de se protéger et de garder une certaine forme malgré les forces exercées sur le corps.

Suite aux actions (accidents, chocs...etc.) menant parfois aux fractures et aux fissures, et malgré que, l'os humain se caractérise par d'étonnantes propriétés en qualité d'autoréparation, qu'ils le rendant souvent capable de s'auto régénérer (se régénérer spontanément) en cas de lésion. D'un point de vue thérapeutique, après fracture chez un patient, le réalignement et le maintien du membre (plâtre) suffisent généralement à obtenir la consolidation totale et la restauration fonctionnelle de l'os. Cependant, environ un dixième (1/10), des problèmes mécaniques ou biologiques empêchent l'autoréparation d'une fracture et la reconstruction de l'os doit être assistée. C'est le cas des défauts dits « critiques » dont la taille et/ou la géométrie empêche une auto cicatrisation (spontanée). Dans ces types de situation, il est essentiel d'intervenir, le plus souvent chirurgicalement, afin de réaligner et stabiliser les fragments osseux dans des conditions favorables à la réparation et d'implanter des matériaux de substitution. Et malgré le développement d'un grand nombre de substituts osseux, la réparation des pertes osseuses de grande taille reste une difficulté majeure en chirurgie osseuse. En parallèle, l'évolution rapide et continue en science des matériaux hors d'ingénierie dite classique (traditionnel) a été largement imposée par des exigences technologiques émergentes en termes de nouveaux matériaux structurellement sophistiqués inclus dans la liste des technologies avancées comme le génie

médical. Exclusivement le mot qui est utilisé pour décrire et classer les matériaux envisagés pour la médecine est bien le terme « biomatériau » (à ne pas confondre avec un éco-matériau). Comme tous domaines réglementés, les biomatériaux destinés à la substitution ou à la réparation osseuse doivent répondre aux exigences principales (Hollinger et al., 1996). Biologiquement : ils doivent être biocompatibles, bioactifs, résorbables, ostéogéniques ou au moins ostéo-conducteurs, radio-opaques, faciles à manipuler, ne doivent pas être le support d'un pathogène oral, ils doivent être hydrophiles, et disponibles dans des formes modelées ou en particules, ils doivent être microporeux, et disponibles à tout moment, ils ne doivent pas être allergènes).

Physico chimiquement : ils doivent avoir à la fois des bonnes propriétés physico-chimiques y compris la composition élémentaire (pureté, éléments trace...etc.), l'état cristallin ou amorphe, sa résistance à la biodégradation, à la corrosion. En parallèle, ils doivent avoir des bonnes propriétés mécanique (résistance mécanique, élasticité, flexibilité, plasticité, ductilité, malléabilité, résilience...etc.). Et Finalement, ils doivent présenter des bonnes propriétés morphologiques et structurelles (porosité adéquate, texturales, état de ...etc.). Une fois ces propriétés combinées dans un matériau, elles lui permettent de remplir sa fonction sur le site de la lésion et de soutenir les mécanismes biologiques de régénération.

Economiquement : ils doivent être aisément conservables pour faciliter leur gestion et leur mise en œuvre et avoir également un coût de revient accessible.

Depuis leur première apparition en 1971, les biomatériaux connaissent un essor considérable dans le domaine des biomatériaux. En effet, il existe un besoin de plus en plus important en chirurgie orthopédique, cet essor s'explique également par les améliorations apportées au niveau de la conception, de l'élaboration du biomatériau par de nouvelles techniques. Avec un marché mondial actuellement de plus de 30 milliards d'euros en 2002, les biomatériaux représentent, au niveau international, un enjeu économique et social considérable. D'où plus de 5% de la population est porteuse d'un biomatériau implanté. Cette demande ne cesse pas d'augmenter à cause de l'amélioration du cadre de vie et du système sanitaire d'une part et l'augmentation de la durée de vie moyenne de la population mondiale d'autre part. Ce marché va continuer d'augmenter et obliger à l'élaboration de biomatériaux avec une durée de vie plus importante et un coût moindre.

Largement étudié ces dernières décennies, l'hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), est une céramique de phosphate de calcium d'un grand intérêt dans les applications biomédicales, en raison de la similitude de ce composé avec le matériau qui compose les os. Cependant, l'hydroxyapatite synthétique a de mauvaises propriétés mécaniques, c'est pourquoi elle est principalement



généralement utilisée pour revêtir d'autres matériaux avec des propriétés mécaniques plus résistantes. L'un des minéraux candidats pour le remplacement ou le renforcement les plus importants est la wollastonite. Il s'agit d'un silicate de calcium trouvé sous forme naturelle ou artificielle avec une formule moléculaire  $\text{CaSiO}_3$ . En pratique, la wollastonite présente deux phases cristallographiques différentes, la phase  $\beta$ -wollastonite et la phase  $\alpha$ -wollastonite ; tous deux ont des propriétés et des qualités différentes, qu'il faut étudier pour trouver leurs applications les plus efficaces dans l'environnement des tissus durs. Néanmoins, la wollastonite en tant que phase individuelle, s'est avérée avoir un comportement mécanique efficace, ainsi que d'excellentes propriétés bioactives, ce qui la place à l'avant-garde, en tant que biocéramique importante à utiliser sous forme de poudres ou de matériaux frittés denses, pour réparer les blessures liées aux tissus durs humains.

C'est un matériau polyvalent, d'une part ; ce matériau entre dans l'industrie (matériaux pour isolation haute fréquence, matériau de remplissage pour résines et plastiques, il entre dans la fabrication du papier, dans la construction, la métallurgie, la peinture et les produits de friction...etc.). D'autre part il est biocompatible doté de caractéristiques bioactives, similaires à celles de l'hydroxyapatite, qui a été utilisé largement avec une grande efficacité comme phase de renforcement pour de nombreux matériaux composites.

Dans son état naturel, chez certains pays, la wollastonite est une richesse nationale, elle représente un minéral de grande importance économique. Hélas en Algérie, à notre connaissance, l'état n'a pas encore commencé l'exploitation de ces réserves à ce jour, (ni dans le domaine industriel, ni dans le domaine agricole, ni dans le domaine des biomatériaux).

En revanche d'autres pays produisant de la wollastonite de haute pureté, qui pourrait être utilisé même comme biomatériau dans diverses applications cliniques. Avec un prix d'environ 300 à 320 dollars/ tonne ou plus (dépend de la pureté et la qualité de la poudre). D'après le rapport du centre national d'information sur les minéraux « National Minerals Information Center »[3], l'USA est désormais le premier exportateur mondial de la wollastonite (malgré que les statistiques commerciales complètes n'étaient pas disponibles car la wollastonite est exportée sous un générique). Le marché mondial de wollastonite a été estimé entre et 900 000 et 1000000 tonnes en 2019[3].

Cependant, de nombreux pays ne publient pas leurs statistiques. Les données pour la Chine ont été révisées sur la base de nouvelles données source, qui a considérablement augmenté la production estimée par rapport aux données publiées précédemment.

Cette situation a incité les chercheurs à le produire synthétiquement par plusieurs voies, telles que précipitation, sol-gel, réaction à l'état solide...etc.

Artificiellement, c'est un matériau extrêmement intéressant ; mais peu étudié, malgré qu'il ait une combinaison de plusieurs propriétés remarquables. Conventionnellement, il est obtenu par beaucoup de chercheurs via des voies dites « réaction à l'état solide » (900 à 1250°C). D'autres chercheurs, ont utilisé également des méthodes dites « chimie douce » (sol-gel, précipitation ...etc.). Ces méthodes demeurent les mieux adaptées par rapport aux voies classiques, elles sont les voies privilégiées pour obtenir des poudres céramiques, notamment quand il s'agit de la synthèse d'un biomatériau dont lequel certaines propriétés sont imposées (pureté et l'homogénéité, surface spécifique, basse température ...etc.). De sa part, la quasi-totalité de la wollastonite synthétisée via les méthodes de la « chimie douce » généralement non aqueuse, qui utilisent des précurseurs organique (alcoolate ou alcoxydes...etc.), chères et toxiques. Par contre, et en raison de la difficulté de contrôler les paramètres de synthèse (malgré qu'elles ne soient pas chères) ; ils sont rares les auteurs qui ont synthétisés ce silicate via des voies de « chimie douce » en voie aqueuse en utilisant des précurseurs inorganiques, et notamment ceux basées sur la réaction des sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) et des verres liquides (silicate de sodium) en solution aqueuse. Ces méthodes restent encore très peu utilisées.

Pour cette raison, ce travail de recherche est destiné pour le développement d'une nouvelle méthode de synthèse « innovante » pour l'élaboration d'une poudre biocéramiques (CaSiO<sub>3</sub> ou encore Wollastonite) destinée aux applications médicales. Cette nouvelle méthode est basée sur le principe de combiner la sonochimie et précipitation conventionnelle dans un milieu aqueux ; avec des températures modérées (50°C max) en utilisant comme matériaux de départ un verre liquide (Na<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub>) comme source de silicium (Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub>=2) et un sel de calcium (CaCl<sub>2</sub>) comme source de calcium dans un milieu, basic (11<pH<11.5) et sous un flux d'un gaze rare (Ar) assisté par onde ultrason (sonication). Le principe de cette méthode consiste à la synthèse d'un silicate de calcium hydraté le plus stœchiométrique que possible (appelé parfois C-S-H(I)). Puis transformé le système (CaO-SiO<sub>2</sub>-xH<sub>2</sub>O) des traitements thermiques appropriés en wollastonite (β-CaSiO<sub>3</sub> or α-CaSiO<sub>3</sub>) selon le schéma suivant :

**Sel de calcium + disilicate de sodium → C-S-H+ sels → lavage + traitement thermique → Wollastonite**

Exclusivement, pour évaluer la bioactivité du matériau (Wollastonite), il est devenu nécessaire de mener des tests (essais) in vitro. C'est la méthode la plus appropriée pour évaluer la bioactivité des matériaux. Car la faculté d'un biomatériau à se lier avec un tissu vivant est dépendante de sa capacité à former une couche d'hydroxyapatite à sa surface lorsqu'il est immergé dans un liquide physiologique synthétique communément appelé **Simulated Body Fluid** « S.B.F ».

Ce projet de thèse est composé de cinq chapitres, répartis en deux parties, dont la première, est une partie purement théorique (trois chapitres), qui contiennent quatre-vingts pages, consacrées uniquement à une recherche bibliographique. La seconde, est une partie pratique (expérimentale), dans laquelle, les manipulations ainsi que les résultats ont été exposés.

- Le premier chapitre de cette thèse a été réservé à une synthèse bibliographique sur le matériau de l'étude (recherche bibliographique).
- Le deuxième chapitre a été réservé pour une lecture bibliographique concernant les diverses méthodes de synthèse des silicates de calcium. Dans cette section de thèse, elles sont exposées quelques méthodes de synthèse des silicates et d'hydrosilicate de calcium avec un rapport stœchiométrique égal à un (Ca:Si=1).
- Le troisième chapitre a été réservé pour l'usage du matériau de l'étude dans les divers domaines.
- Le quatrième chapitre ; a été réservé pour l'exposition d'un nouveau protocole expérimentale, envisagé pour synthétiser des poudres biocéramiques, par une méthode basée sur combinaison de la sonochimie et la précipitation dans un milieu aqueux basique et sous un flux d'un gaz rare (Ar).
- Le cinquième chapitre autrement dit - la partie essentielle de la recherche- a été consacrée pour la présentation des résultats des analyses relatives au matériau (XRD, XPS, SEM/EDS, ATR-FTIR, TEM, BET, ATG/ATD...etc.). Des tests de biocompatibilité « In Vitro » dans un milieu SBF ont été.

*Il est à noter que la plupart des résultats obtenus dans cette partie ont été publiés dans un article scientifique (A+) intitulé « A modified wet chemical synthesis of Wollastonite ceramic nanopowders and their characterizations » dans le journal « Ceramics International, 2020, vol. 46, no 8, p. 12618-12625 ». <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.026>.*

## ***Chapitre.I. Présentation du matériau d'étude***

### ***I-1. Introduction***

Dans un souci de crédibilité et d'intégrité scientifiques et en toute objectivité et afin d'éviter toute confusion ou erreur scientifique, nous devons souligner une question fondamentale et sensible qui peut éveiller une certaine méfiance et méfiance de la part du lecteur ou du chercheur, qui est l'incohérence dans le nom. L'une des difficultés que nous ayons rencontrées lors de la préparation de cette recherche est la contradiction franche et la confusion scientifique sur la dénomination la wollastonite à basse température et à haute température nommées respectivement d'Alpha-wollastonite et, Beta-wollastonite par certain chercheur et inversement chez les autres. Alors que les minéralogistes  $\beta$ -wollastonite, la forme de la wollastonite de haute température (Pseudowollastonite ou cyclowollastonite). Les chercheurs du ciment ont été cependant influencés par Ranking et Wright (1915), ils ont inversé exactement cette nomination et le terme Pseudowollastonite vaux chez eux  $\alpha$ -CaSiO<sub>3</sub>. L'utilisation de terme Haute température ou basse température est donc à privilégier.

La Commission **IMA** sur les nouveaux minéraux et les noms de minéraux a ainsi approuvée l'utilisation du nom wollastonite ( La forme à basse température) et Pseudowollastonite (La forme à haute température), mais elle a également recommandé que le terme parawollastonite soit abandonné au profit de l'utilisation du suffixe (Tc, 2M...etc.) pour distinguer les polymorphes CaSiO<sub>3</sub>[4]

La Commission **CNMMN** (Commission on New Minerals and Mineral Names) a ainsi approuvée l'utilisation du nom wollastonite pour la forme à basse température et Pseudowollastonite pour la forme à haute température, mais elle a également recommandée que le terme parawollastonite soit abandonné au profit de l'utilisation du suffixe (-Tc,-2M... etc.) pour distinguer les polymorphes CaSiO<sub>3</sub>[4].

Sur cette base, nous pouvons rassurer le lecteur, que c'est vrai, il existe une incohérence dans le nom. Où nous avons décidé, pour lever toute confusion, de mentionner à chaque fois le nom du polytype de ce minéral. Nous nous sommes également basés sur la popularité tu termes et l'ancienneté du nom[5][6][7][8][9][10]et nous avons adopté le nomination  $\beta$ -Wollastonite pour le polymorphe la wollastonite stable à basse température et  $\alpha$ -Wollastonite pour l'autre polymorphe stable à haute température.

## I-2. *La Wollastonite (matériau de l'étude)*

Anciennement connue sous le nom de longeron, elle est décrite dès 1818 par le minéralogiste J. Léhman, mais à partir de la fin du 18<sup>ème</sup> siècle(1822), elle été renommé « wollastonite » en l'honneur du chimiste et philosophe anglais William Hyde Wollaston[4]. Cependant cette dernière dénomination est restée rien qu'une curiosité scientifique, jusqu'à le commencement des premières utilisations au XX<sup>ème</sup> siècle (1933) en industrie, quand les américains commencent réellement l'exploitation d'un gisement en Californie comme matière première pour la production de fibres minérales (fibres les laines blanches à l'époque). Mais elle n'été pas largement diffusée à cette époque, c'est après la deuxième guerre mondiale (les années 50) durant le boom de la construction qu'elle été vraiment utilisée pour la fabrication de la peinture, le plastique et céramique[4][11][12]. A son état naturel, elle peut contenir des éléments impureté mineurs comme l'aluminium(Al), le fer (Fe), la manganèse (Mn), le magnésium (Mg), le sodium (Na), le potassium(K), le soufre (s) et de l'humidité (H<sub>2</sub>O)[4][13][13][14][15].

Cette présence des impuretés lui confère diverses propriétés intéressantes. D'où cette particularité devienne un atout l'ors de l'utilisation dans l'industrie céramique qui diminue le retrait lors du séchage et de la cuisson, augmente la résistance des produits, diminue la température de frittage et la température de formation des phases vitreuses, et confère à la céramique de bonnes propriétés diélectriques et des glaçures de haute qualité. La wollastonite peut être aussi obtenue artificiellement à la suite du cuisant à haute température de matières premières naturelles riche en calcium et en silicium, la wollastonite peur être aussi obtenue par plusieurs techniques.

La wollastonite est un composé minéralogique cristallin d'origine naturel. C'est un minéral formant les roches dans la couche supérieure de la croûte terrestre[4][16][17][12]. Elle est formée via plusieurs processus géologiques, dons les plus importants sont le métamorphisme thermique et le métasomatose des roches carbonatées au voisinage des roches chauds; telles que les calcaires et autres roches riches en calcium, à haute température et pression élevée, et en présence de fluides riches en silice[18][12]. C'est à cause du premier processus (métamorphisme) qui conduit à la formation par recristallisation des calcaireuses en marbres taché de la wollastonite. Tandis que le deuxième processus (métasomatique) transforme les roches carbonatées en "skarns" à wollastonite.

En pratique, les gîtes exploités de wollastonite sont le résultat de l'action combinée de ces deux processus et d'autres facteurs de nature magmatique, lithologique et structurale.

Ce minéral très polyvalent se caractérise par sa blancheur, sa haute luminosité, et son éclat brillant (Figure I-1). En revanche, dans certain gisement, il peut contenir certaines impuretés sous forme de métaux tels que le fer, le manganèse, le magnésium ou même le strontium, cette présence peut ajouter un aspect gris, brun ou vert pâle à ce minéral [12][11].

### ***I-3-1. Nom et synonymes de la wollastonite***

- **La  $\beta$ -Wollastonite** [12][19]: Aedelforsite (of Beudant), Brunstens-tremolit, Donegalite, Gillebachite, Gillebäckite, Gjellebäckite, Grammite, Okenite (of Rink), Parrawollastonite, Rivaite, Tabular Spar, Vilnite, Wollastonite.

- **La Pseudowollastonite** [20]: Bourgeoisite; Cyclowollastonite,  $\alpha$ -Wollastonite.

### ***I-3-2. Symboles minéralogiques et abréviations de la wollastonite***

Dès 2021, il existe désormais des symboles minéraux approuvés par l'IMA-CNMNC (abréviations) pour chaque espèce minérale (Tableau I-1).

**Tableau I-1 Symboles minéralogique et abréviations**

Symbol	Source	Référence
Wo	IMA–CNMNC	[21]
wo	The Canadian Mineralogist	[21]
Pwo	IMA–CNMNC	[22]

### ***I-3-3. Occurrence dans la nature de la wollastonite***

D'habitude, dans son état naturel la wollastonite se présente dans des gisements sous forme de blocs ou masses constituées de cristaux aciculaires ou semi-fibreux, plus ou moins enchevêtrés et cohérents en forme d'aiguille. Dans une structure triclinique ; ou monoclinique (ça dépend le polytype) ; possédant un bon clivage, une faible capacité d'absorption d'humidité et d'huiles ainsi qu'une bonne stabilité thermique. Mais on trouve parfois des cristaux sous forme de filaments [11]. En outre, le "degré acicularité" de ces fibres ou "aspect ratio" (rapport entre leur diamètre et leur longueur) varie entre 1:3 à 1:50, le diamètre moyen de la wollastonite étant estimé à 3.5 microns [18].

Il est à noter que, plus le degré d'acicularité des fibres est élevé, mieux elles résistent aux tensions qui leur sont appliquées. Cette caractéristique est à la base de nombreux usages industriels de la wollastonite. Comme on a déjà évoqué précédemment, la wollastonite se produit le

plus souvent dans des environnements naturelles calcaireuses, d'où le calcaire peut réagir avec les roches silicatées ignées à haute température, afin de créer l'un des deux principaux polytypes de wollastonite. Dans les gisements de skarn (genèse métamorphique de contact), le premier type de la wollastonite est généralement doté d'une grande pureté et représente la plupart des minerais extraits dans le monde. Ce dernier se caractérise par des grains plus fins et généralement entremêlés d'autres espèces silicatées.

Le deuxième type est alors formé par le processus magmatique, dans lequel la wollastonite est associée souvent à des carbonates, ce type se trouve dans des gisements beaucoup plus limités dans la nature[23][24].

D'une façon générale ; les minerais des principaux gisements mondiales de wollastonite contiennent entre 18 à 97% de wollastonite. Tandis que les minéraux associés (impuretés) sont le plus souvent la calcite, le quartz, le grenat, l'épidote, l'apatite, le sphène, l'idocrase et le diopside. Andrews, a également reporté que les minerais indiens contiennent également des quantités mineures de ces minéraux[25][18][26].



*Figure I-1 Cristaux de wollastonite prélevés d'un rocher à proximité de Balvanyos dans les montagnes « Harghita » en Roumanie[27]*

### *I-3. Structure cristallographique de la wollastonite*

Cristallographiquement, la wollastonite appartient au groupe des silicates répertorié dans son sous-groupe appelé inosilicates de la famille des peroxénoïdes. Elle a une formule



empirique  $\text{CaSiO}_3$  ; d'où cette dernière peut contenir des éléments impureté mineurs comme l'aluminium (Al), le fer (Fe), la manganèse (Mn), le magnésium (Mg), le sodium (Na), le potassium (K), le soufre (S) et de l'humidité ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

Comme il est déjà évoqué précédemment, Il est bien connu que les silicates sont des minéraux remarquables constitués essentiellement de tétraèdres ( $\text{SiO}_4$ ) écrites par convention  $[\text{SiO}_4]$  et d'autres éléments comme l'aluminium, magnésium, fer, calcium, potassium, sodium ...etc. Ces tétraèdres sont composés des ions  $\text{Si}^{4+}$  et  $\text{O}^{2-}$ , ou le  $\text{Si}^{4+}$  est entouré de 4 oxygènes  $\text{O}^{2-}$  voisins qui l'entoure, on dit que le silicium est en position tétra-coordonné et que sa coordinence par rapport à l'oxygène est IV, on écrit  $\text{Si}^{\text{IV}}$ . Il y a donc 4 charges négatives à neutraliser soit par polymérisation de polyèdres identiques, soit par combinaison avec un cation ( $\text{Ca}^{2+}$   $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ... etc.), pour assure l'équilibre de charge électrique des minéraux (Electroneutralité). A leurs tours ces tétraèdres ( $\text{SiO}_4$ ) peuvent s'associer en longueur (en chaîne) via des enchaînements covalents :

$[-\text{Si-O-Si-O-Si-O-Si}]$ , pour former des structures de taille importante typiquement infinies, qui peuvent être des chaînes unidimensionnelles ou des réseaux bi- ou tri-dimensionnels (Structures polymères). Ces derniers (structures) se présentent ainsi sous la forme de macro-anions à extension indéfinie, linéaires comme dans les pyroxènes, en chaînes doubles (rubans) comme dans les amphiboles, en feuillets comme dans les phyllosilicates, tridimensionnels comme dans les aluminosilicates tels que les feldspaths, ou sous la forme d'une structure macromoléculaire tridimensionnelle dans la silice qui peut être cristalline ou amorphe[28]. Par ailleurs, les inosilicates sont des minéraux de la famille des silicates dont les groupes  $(\text{SiO}_3)^{2-}$  sont organisés en chaînes (alternées) ou en rubans (chaîne simple). Formellement, la wollastonite  $\text{CaSiO}_3$  est un inosilicates qui appartient à la famille des Peroxénoïdes, dont la chaîne tétraédrique à une période de répétition supérieure à deux tétraèdres et cette caractéristique différencie les peroxénoïdes par rapport aux pyroxènes. La wollastonite est une substance cristallographiquement polymorphique, dans son état naturel ; elle compte deux formes structurales polymorphique différentes :

**La  $\beta$ -wollastonite** est l'un des polymorphes ; est stable à basse température (le plus souvent appelé wollastonite tout simplement) peut être divisée en six polytypes, à savoir 1T, 2M, 3T, 4T, 5T et 7T. D'où Le M et T représentent la structure monoclinique ou triclinique, respectivement. Il s'agit d'un ancien polymorphe de référence[17][28]. Dans laquelle sa structure est constituée de l'empilement de simples chaînes linaires infiniment longues, qui s'étendent le



long de l'axe b caractérisé par une périodicité de trois. Ces chaînes sont composées d'une paire de deux tétraèdres de silicium,  $\text{Si}_2\text{O}_7$ , appariés à un tétraèdre de silicium,  $\text{SiO}_4$  (Figure I-2). Alors, les chaînes sont liées par des cations de calcium (Ca), situés dans des polyèdres octaédriques déformés (Figure I-2). Dans les tétraèdres, une substitution mineure de Si par Al peut se produire, tandis que dans l'octaèdre une forte probabilité de substitution de l'un des éléments suivants est possible (Mg, Mn et Fe). Les deux polytypes les plus abondants et les plus courants dans la nature sont la wollastonite (La wollastonite 1T; Figure I-3 et Tableau I-3) triclinique et la wollastonite-2M (parawollastonite), qui appartient au système monoclinique[29]. Quant au Parawollastonite; elle a une structure unique car elle possède de longues chaînes de tétraèdres de silicium[ $\text{SiO}_4$ ] parallèle à son axe b, d'où provienne sa nature fibreuse[30][17][31]. Ces polytypes se trouvent généralement; dans les roches métamorphiques calcaires (par exemple, les Alpes, les roches métamorphiques archéens finlandais, le complexe de la série métamorphique du « Namaqualand en Namibie » en tant que produit de la réaction de la calcite et du quartz[32]. D'autres occurrences sont des inclusions dans le feldspath, la néphéline et l'aegirine de la syénite à néphéline ou comme produit secondaire après le plagioclase[33].

La wollastonite 1T et la wollastonite-2M, en raison de leur faible différence structurale[34], elles coexistent, avec une occurrence prédominante de wollastonite 1T. Sauf exception dans certains cas ; la wollastonite-2M est la plus abondante, comme dans les roches de *Somma* (Campanie, Italie). Car la wollastonite-1T et la wollastonite-2M sont étroitement liées, en raison de ce que l'on appelle le «*jumelage des groupes spatiaux*»[35][36][37][38]. Dans la littérature, ces différents modes d'empilement ont été observés dans d'autres polytypes (3T, 4T et 5T) découverts près de Kushiro (région d'Hokkaidō, Japon)[39]. Ils peuvent apparaître dans de nombreuses couleurs différentes (par exemple, jaune, rouge, vert clair, marron et rose), mais ils sont plus fréquemment blancs ou gris-blanc.

**L' $\alpha$ -wollastonite** est une phase minérale à haute température c'est l'autre polymorphe de la wollastonite. Sa formule peut également s'écrire  $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ , Cette formule indique uniquement la stœchiométrie du minéral. Afin de refléter les unités structurales, dont le minéral est composé, la formule peut également être écrite comme  $\text{Ca}(\text{Si}_3\text{O}_9)_{0.33}$  ou comme  $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$ . C'est une structure formée par des anneaux isolés de trisilicate  $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{-6}$ .

D'autres noms incluent la wollastonite 7T, la  $\alpha$ -Wollastonite et la cyclo-wollastonite[40][17] la pseudo-wollastonite[41]. D'où la température de transition de la  $\beta$ -wollastonite à  $\alpha$ -

wollastonite a été signalé entre 1120°C et 1150°C[42][43][44][45]. C'est un polymorphe qui se produit naturellement à pression ambiante et à haute température (d'environ 1125°C).

Historiquement, on pensait que la Pseudowollastonite n'était stable qu'en tant que matériau synthétique. Car elle n'était trouvée que comme produit secondaire dans les scories, le ciment et les matériaux céramiques. Par contre ; dans la nature, la Pseudowollastonite a été très rare, elle n'a été signalée que dans trois localités à cette époque (Le champ pétrolifère de Chillingar en Iran et deux zones situées dans les complexes dits de la zone marbrée en Palestine).

Les roches qui contiennent la Pseudowollastonite sont les roches métamorphiques de combustion, elles sont riches en Ca (paralavas rock), formées dans un environnement à ultra-haute température et à très basse pression, en raison de l'inflammation spontanée d'hydrocarbures à haut pouvoir calorifique[46]. La Pseudowollastonite a également été signalée comme une phase rare dans la mélilitolite dérivée du manteau de Colle Fabbri en Italie[47].

La Pseudowollastonite est un cyclosilicate caractérisé par une structure en couches. En effet, les couches d'anneaux ternaires,  $\text{Si}_3\text{O}_9$ , sont perpendiculaires à l'axe c, et elles sont reliées par des couches de Ca-polyèdres octaédriques coordonnés (Figure I-3)[47]. Jusqu'en 2012, la Pseudowollastonite n'était étudiée que via des échantillons synthétiques, qui présentaient plusieurs polytypes dus aux différentes séquences d'empilement des couches déplacées d'anneaux de silicate ternaire. Un polytype monoclinique a été décrit par[48], caractérisé par une structure à 4 couches, tandis que les expériences faites par[45], ont obtenu la coexistence de trois polytypes distincts (2, 4 et 6 couches), en raison de différences expérimentales procédés.

En 2012, une première étude basée sur la Pseudowollastonite naturelle a été publiée[4]. Comme cela avait déjà été prédit expérimentalement[16][45], la Pseudowollastonite naturelle est un composé stœchiométrique de formule  $\text{CaSiO}_3$ ; tandis qu'elle peut incorporer jusqu'à 10% (molaire) de  $\text{FeSiO}_3$  ou  $\text{MgSiO}_3$ [45].

La structure de la Pseudowollastonite naturelle appartenait au polytype à quatre couches le plus courant caractérisé par une symétrie monoclinique dans le groupe d'espace  $C2/c$ [12]. En plus de la wollastonite naturelle, il existe également sa variante artificielle. Elle est chimiquement plus pure et possède une structure cristalline excellente, ce qui la distingue de wollastonite naturelle. Ces différences structurelles déterminent certains décalages au niveau des propriétés physiques (la température de frittage de la wollastonite synthétique est inférieure de 100~200 à celle de la wollastonite naturelle).

**Minéralogiquement** la wollastonite est un monosilicate de calcium appartenant à la famille des inosilicate de formule  $\text{CaSiO}_3$  (la teneur théorique en oxydes de calcium (CaO) et de 48.25% (en poids), tandis que la silice ( $\text{SiO}_2$ ) est de 51.75% (en poids). Il s'agit d'un minéral primordial d'origine terrestre avec la formule chimique générale «  $\text{CaSiO}_3$  »[32][25][49][18]. Mais en pratique c'est la formule cristallographique  $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$  qui est également utilisée, d'après cette dernière, il s'agit du nombre de tétraèdres dans la période de répétition des chaînes silicium-oxygène. Dotée d'un caractère très dur (de 5 à 6) sur l'échelle de Mohs), avec un éclat vitreux et une adorable blancheur quand elle est dans son état pure[12][25][38].

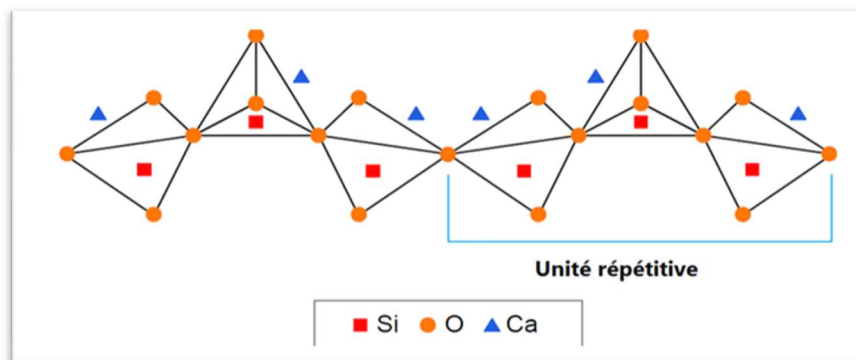


Figure I-2 Disposition des tétraèdres dans une chaîne de wollastonite[50]

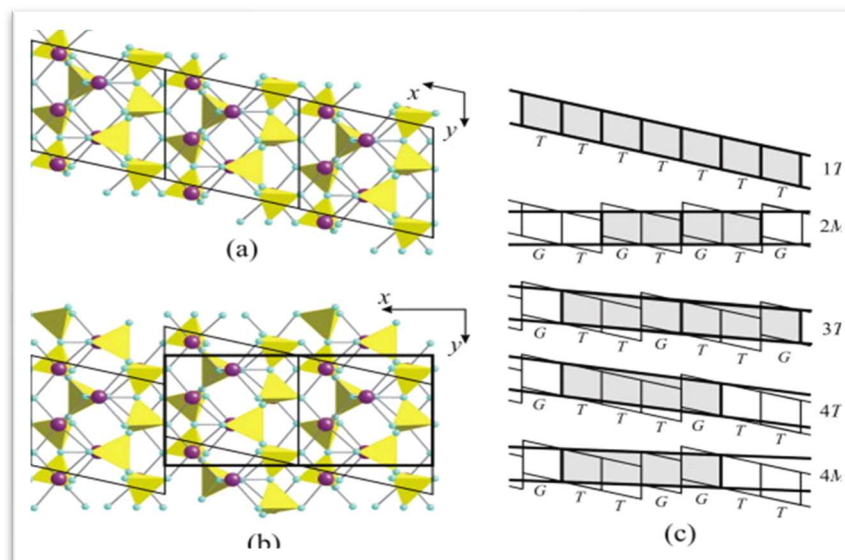


Figure I-3 Structures cristallines de : (a) wollastonite:(b) parawollastonite le long de l'axe c.

(c) les séquences d'empilement de (100) des polytypes de wollastonite (les lignes gras indiquent les cellules unitaires[38].

Dans la nature, elle est rare, elle se produit dans des environnements à haute température (pyrométamorphiques) ou également artificiellement dans les scories et le ciment.

La wollastonite appartient au groupe des silicates répertorié dans son sous-groupe appelé inosilicates de la famille des peroxénoïdes. Elle a une formule empirique  $\text{CaSiO}_3$  (la teneur théorique en oxydes de calcium (CaO) et de 48.25% (en poids), tandis que la silice ( $\text{SiO}_2$ ) est de 51.75% (en poids) [25]. La formule cristallographique  $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$  est également utilisée, d'après laquelle, il s'agit d'un nombre de tétraèdres dans la période de répétition des chaînes silicium-oxygène. L' $\alpha$ -wollastonite ( $\alpha\text{-Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ , obtenue par synthèse à haute température ou après cuisson des hydrosilicates de calcium (obtenue que ce soit par des procédés hydrothermaux, chimie douces), ce sont des chaînes appartient sans fin constituées par des tétraèdres simples (silicium-oxygène), chacun ayant deux liaisons de pont (Si-O-Si) avec celles adjacentes. Le groupement anionique de la chaîne silicium-oxygène de la wollastonite se répète avec une périodicité de trois tétraèdres silicium-oxygène le long de l'axe de la chaîne[32][4](Figure I-2).

### I-3-1. Polymorphisme et polytypes de la wollastonite

En général les silicates sont classés selon le mode de raccordement dans le tétraèdre  $[\text{SiO}_4]$ . D'où la wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ) est caractérisée avec une structure en chaînes. Elle se présente sous deux différents arrangement polymorphiques stables (Dont le premier cristallise dans une structure pseudo-hexagonale, tandis que le second a une structure triclinique)[12][51]:

**La  $\beta$ -wollastonite** : Selon sa cristallisation cette forme compte deux polymorphes qui ont une structure formée de simple chaînes linaires infinies, le premier est triclinique c'est l'ancien polymorphe de référence. Il est divisé en cinq polytypes (1T, 3T, 4T, 5T et 7T) ou encore (1 Å, 3Å, 4Å, 5Å et 7Å). Le second est monoclinique «M» anciennement nommée parawollastonite, il est actuellement connu sous le nom de la wollastonite-2M[4][28][52][32]. La wollastonite-2M a une structure unique car elle possède de longues chaînes de tétraèdres  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  parallèles à son axe b, ce qui lui confère sa nature fibreuse. Tandis que la structure cristalline de la parawollastonite a été principalement expliquée par *Barnik*[52] qui a suggéré que les anneaux  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$  sont à l'origine de la propriété structurelle essentielle du parawollastonite[4][15].

Tableau I-2 polymorphes de la wollastonite

Polymorphes	Synonymes
Wollastonite	$\beta$ -Wollastonite, Wollastonite 1A/3A/4A/5A/7A
Wollastonite 2M	Parawollastonite, $\beta$ -Wollastonite
Pseudowollastonite	Cyclo-wollastonite, Pseudowollastonite, $\alpha$ -Wollastonite

**La  $\alpha$ -wollastonite** : est le troisième polymorphe connu sous le nom de la wollastonite à haute température, il se cristallise dans un système monoclinique. En raison des différents modes d'empilement le long de la direction de l'axe a, la wollastonite monoclinique croît en

formant le système monoclinique. D'autres norms, la  $\alpha$ -Wollastonite, la cyclowollastonite, la Pseudowollastonite[13].

### ***I-3-1. Classification cristallographique de la wollastonite***

A. ***La  $\beta$ -wollastonite***: [19][53][21]

- ***Classification « Dana » : 65.02.01.01a***

(65) Inosilicate Single-Width Unbranched Chains,  $W=1$

(65.02) with chains  $P=3$

(65.02.01) Wollastonite group

**65.02.01.01a** Wollastonite-1A  $\text{CaSiO}_3$   $PI\ 1$

**65.02.01.01b** Wollastonite-2M  $\text{CaSiO}_3$   $P\ 2\ 1\ 2$

**65.02.01.01c** Wollastonite-3A-4A-5A-7A  $\text{CaSiO}_3$   $PI\ 1$

- ***Classification Strunz : 09.DG.05 09 - Silicates (Germanates)***

09.D: Inosilicates\* Structural terminology according to Liebau (1985)

09.DG: Inosilicates with 3-periodic single and multiple chains

09.DG.05: Wollastonite-3A-4A-5A-7A  $\text{CaSiO}_3$   $PI\ 1$

09.DG.05: Wollastonite-1A  $\text{CaSiO}_3$   $PI\ 1$

09.DG.05: Wollastonite-2M  $\text{CaSiO}_3$   $P\ 2_1\ 2$

B. ***L'  $\alpha$ -wollastonite (Pseudowollastonite)*** [21][19–21]

IMA status: 'Grandfathered' (first described prior to 1959)

- ***Classification Strunz (2021): 9. CA.20***

9: Silicates (Germanates)

C: Cyclosilicates

A:  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$  3-membered single rings (dreier-Einfachringe), without insular complex anions

**Tableau I-3 Données cristallographiques de la wollastonite**[4][54][4]

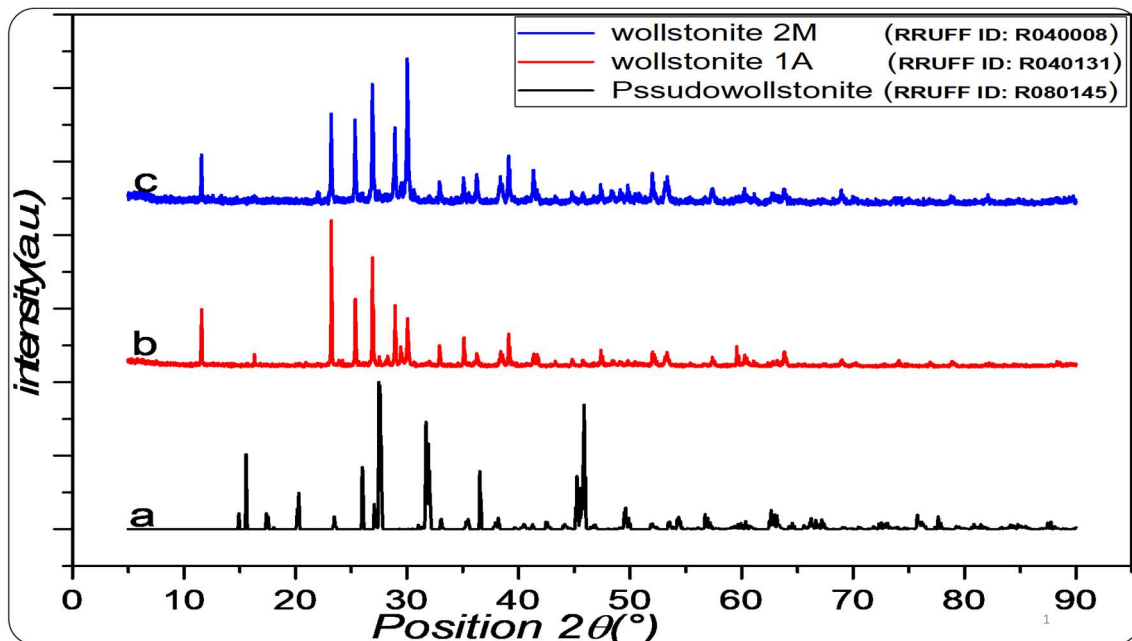
Données cristallographiques pour la wollastonite[4][54][4]						
Nom	Wollastonite-1A Wollastonite		Wollastonite-2M Parawollastonite		Pseudowollastonite Cyclowollastonite	
Système cristallin	Triclinique (Tc)		Monoclinique (M)		Monoclinique (M)	
Classe cristalline	$\bar{1}$ Pinacoidal		2/m Prismatique		2/m Prismatique	
Espace	$P\bar{1}$		P21/b		b2/b	
Paramètres de maille	a = 7.94Å	$\alpha = 90.03^\circ$	a = 15.41Å	$\alpha = 90^\circ$	a = 6.83Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 7.32Å	$\beta = 95.37^\circ$	b = 7.32Å	$\beta = 95.3^\circ$	b = 11.86Å	$\beta = 90.6^\circ$
	c = 7.07Å	$\gamma = 103.43^\circ$	c = 7.06Å	$\gamma = 90^\circ$	c = 19.62Å	$\gamma = 90^\circ$
N <sup>br</sup> d'unités de formule dans la cellule	6		12		8	

### I-3-2. Distinctivité de la wollastonite

La wollastonite se présente généralement sous forme de lame ou de fibre en masses cristallines ou, rarement, sous forme tabulaire, fréquemment en monocristaux aciculaires. La distinction entre la wollastonite Tc et la wollastonite-2M est basée sur l'angle d'extinction  $\beta:\gamma$ , qui est de  $\sim 4^\circ$  dans la wollastonite-Tc et de  $0^\circ$  dans la wollastonite-2M. Ces deux formes peuvent également être distinguées par la diffraction des rayons X (XRD). La distinction entre Tc et la wollastonite "2M" est basée sur la valeur de l'angle d'extinction  $\beta:\gamma$  qui est de  $3^\circ\sim 5^\circ$  dans la wollastonite TC et de  $0^\circ$  dans la wollastonite 2M. Les deux formes précédentes peuvent également être distinguées avec certitude via le diffractogramme XRD. Par ailleurs, la Pseudowollastonite est distincte, avec sa biréfringence élevée et son petit 2V et son signe (+); mais elle a un  $\beta:\gamma$  variable[4][54][55].

**Tableau I-4 propriétés optique de la wollastonite**[56][57]

	$\alpha$	$\beta$	$\nu$	$\delta$	A:z	B:y	Signe
Wollastonite-Tc	1.618	1.630	1.632	0.014	$39^\circ$	$4^\circ$	(-)
Wollastonite-2M	1.618	1.630	1.632	0.014	$38^\circ$	$0^\circ$	(-)
Pseudowollastonite	1.610	1.611	1.654	0.044	$9^\circ$	-	(+)



**Figure I-4 Diffractogramme (XRD) :**  
 (a) Référence de Pseudowollastonite (b) référence de wollastonite-2M (JCPDS 43-1460)  
 (c) référence de Wollastonite-A1[4][58]

### ***I-3-3. Apparence de la wollastonite***

La wollastonite naturelle est presque entièrement constituée de la  $\beta$ -wollastonite. Cette forme à basse température peut être convertie en forme  $\alpha$  (Pseudowollastonite), par chauffage à des températures d'environ 1120°C. Cependant, la Pseudowollastonite est rarement présente dans les roches pyrométamorphisées[59]. Elle se présente sous forme de lame ou de fibre masses cristallines ou, rarement, sous forme tabulaire, fréquemment maclées ou monocristaux aciculaires. En lame mince, la wollastonite se distingue de la trémolite et de la pectolite par sa biréfringence plus faible et son signe variable d'allongement ( $\beta \parallel y$ ); le diopside, auquel il est souvent associé, a un relief plus élevé, et optiquement positif[25]. Certaines wollastonites émettront une fluorescence sous la lumière ultraviolette, avec des couleurs allant du rose-orange au jaune-orange et, plus rarement, au vert bleuté. Naturellement, elle se présente en masses à lames grossières, elle ne présente pas une bonne forme cristalline. En raison de ses propriétés de



clivage uniques, la wollastonite se réduit lors du concassage et du broyage en particules (fibres) en forme d'aiguilles d'acicularité variable. Cette morphologie des particules confère une résistance élevée et est donc d'une importance considérable dans de nombreuses applications[60]. Alors que l'acicularité des particules est définie par le rapport d'aspect) (longueur/ largeur) ou (longueur/diamètre). Même les plus petites particules individuelles présentent généralement un rapport d'aspect de 7:1 ou 8:1(diamètre moyen de 3.5  $\mu\text{m}$ ). Les produits à faible rapport d'aspect (wollastonite en poudre ou broyées) avec des rapports d'aspect de 3:1 à 5:1 sont utilisés comme charges dans les céramiques et la métallurgie. Les produits à rapport d'aspect élevé (15:1 à 20:1) sont envisagés comme charges fonctionnelles dans le renforcement des polymères en remplacement de l'amiante[59][25]. La distinction entre la wollastonite-Tc et la wollastonite-2M est basée sur l'angle d'extinction  $\beta:y$ , qui est de  $\sim 4^\circ$  dans la wollastonite-Tc et de  $0^\circ$  dans la wollastonite-2M. Ces deux formes peuvent également être distinguées par la diffraction des rayons X(XRD)[58].

#### I-4. Chimie de la wollastonite

Chimiquement, la wollastonite est un monosilicate de calcium appartenant à la famille des inosilicate d'une masse molaire 116.16 g/mol de formule  $\text{CaSiO}_3$  ; Théoriquement il contient 48.28% (en poids) CaO, tandis que la silice  $\text{SiO}_2$  est de 51.72% (en poids). Le calcium représente 34.50% de sa masse molaire, le silicium est de 24.18% tandis que l'oxygène, il représente 41.32%.

**Tableau I-5 Composition chimique de la wollastonite**

Elément	% (en poids)	Oxyde	% (en poids)
Calcium (Ca)	34.50%	CaO	48.25%
Silicium (Si)	24.18%	$\text{SiO}_2$	51.75%
Oxygène (O)	41.32%	Totale	100.00%
Totale	100.00%		

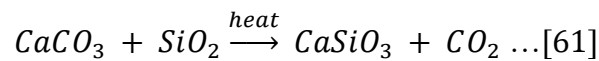
En général, la wollastonite est chimiquement inerte ; cependant, il peut être décomposé lors de son contact avec l'acide chlorhydrique concentré. Alors que certaines variétés de wollastonites émettront une fluorescence sous la lumière ultraviolette, avec des couleurs allant du rose-orange au jaune-orange et, plus rarement, au vert bleuté. De plus, la wollastonite peut présenter une phosphorescence.

La wollastonite est un composé alcalin, d'où une suspension aqueuse de 10% à un pH relativement élevé de 9.9[25][59][18]. Bien qu'il s'agisse de la formule «  $\text{CaSiO}_3$  », la wollastonite peut accepter aussi des quantités considérables de Fe et de Mn en par substitution des atomes de Calcium.



Quant à la composition chimique de la wollastonite naturelle, telle qu'elle a été trouvée et commentée par différents chercheurs, et pas exclusivement, leurs résultats peuvent être résumés dans le Tableau I-6. De ces résultats, nous pouvons extrapoler certaines caractéristiques remarquables de ce minéral. D'où, la présence de certains composés pouzzolanique varié entre 42-52% et 42-47%, respectivement. Alors que l' $Al_2O_3$ , varie entre 0.25-2%. Il est également clair que la wollastonite avait également une faible perte au feu d'environ 2.45-4.40%, ce qui peut être attribué au fait que les fibres de wollastonite sont fines et minces[49][32].

Chimiquement, la wollastonite peut être facilement synthétisée à partir de ses oxydes constitutifs, ou à partir des silicates hydratés comme la xonotlite,  $Ca_6(Si_6O_{17})(OH)_2$  par exemple, qui se décompose en chauffant pour donner de la wollastonite. Dans la nature, la wollastonite est généralement formée à la suite de la réaction du quartz et de la calcite dans les calcaires métamorphisés ; par la réaction :



**Tableau I-6 Composition de la Wollastonite de type«IN-370-03-2©NYCO»[55]**

Oxyde	% (en poids)
CaO	45.72
SiO <sub>2</sub>	46.52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25
MnO	0.02
MgO	0.71
TiO <sub>2</sub>	0.05
K <sub>2</sub> O	0.20
P.F(à 1000°C)	6.30

## ***I-5. Propriétés physiques de la wollastonite***

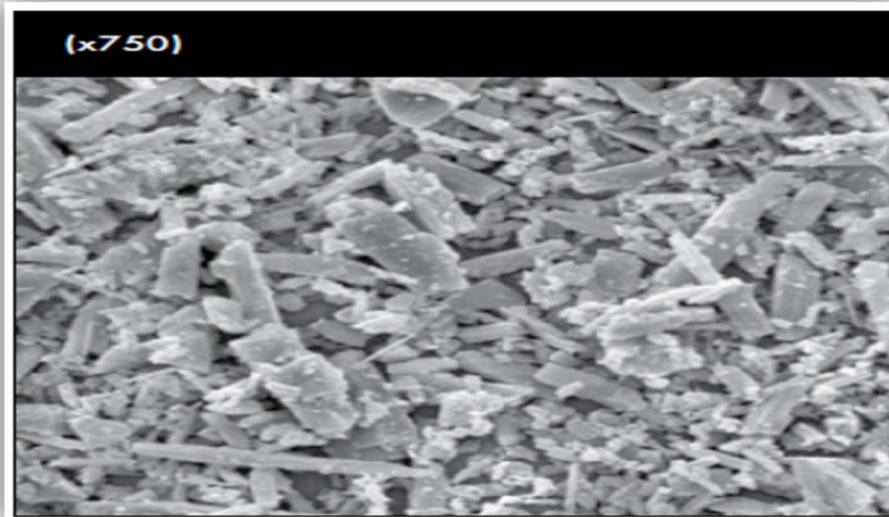
### ***I-5-1. Couleur est apparence***

Dans la poudre synthétique, tous les polymorphes de la wollastonite se caractérisent par une blancheur intense et une homogénéité absolue, due à sa pureté. Dans son état naturel est pur (généralement la  $\beta$ -wollastonite), le minéral est d'une blancheur éclatante aussi, mais les impuretés (même à l'état de traces), peuvent casser cette blancheur en réduisant la colorer en crème, gris, rose, marron ou rouge (Figure I-5). Ce changement de couleur est lié à la présence ions colorants (ferre manganèse...etc.). Il est causé par le dépôt de polluants en surface externe

sans toucher la profondeur (déposés par le passage des eaux souterraines) ou par des impuretés effectivement contenues dans la structure cristalline (en profondeur)[32][25]. L'éclat est vitreux à soyeux (vitreux à nacré). Il est bien de noter que le lustre est important dans des applications telles que les plastiques, les peintures et les revêtements, car il donne de l'éclat aux finitions de surface. Sur la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, elle est présentée une image SEM (x750) d'une wollastonite naturelle commerciale « Nyco wollastocoat » ; (une variété naturelle recommandée pour le renforcement en polymère). D'après la photo, il s'agit d'une poudre blanche naturelle avec une structure de particules aciculaires (en forme d'aiguille). Cette morphologie particulière fait de cette poudre un minéral de performance idéal pour une large gamme d'applications industrielles et grand public, y compris le renforcement des polymères ; revêtement ; renforcement de la construction/architecture ; améliorer la stabilité du frottement dans les disques, les lingues et les freins ; et la métallurgie. Sur la Figure I-6; une partie d'un spécimen naturel de Wollastonite-2M, préservé sous la forme de cristaux aciculaires parallèles et incolores, qui est exposé au musée de l'université d'Arizona aux États-Unis d'Amérique. Ce dernier a été obtenu depuis le lac Baïkal, (Sibérie) en Russie.



*Figure I-5 Wollastonite-2M naturelle de provenance du lac Baïkal (Sibérie) en Russie; exposé au musée de l'Université d'Arizona (U.S.A)[20]*



*Figure I 6 Observation SEM(X750), d'une poudre naturelle commercialisée par la compagnie « NYCO Minerals, Inc » sous le nom « M1250 WOLLASTOCOAT »*

### ***I-5-2. Luminosité & brillance***

Les principales propriétés physiques de la wollastonite recherchées sont la blancheur, la brillance (G.E, entre 80 et 95) et un degré d'allongement élevé. Elles sont si importantes pour déterminer son aptitude à certaines applications en industrie tel que les charges ou encore les céramiques. La brillance est déterminée généralement en mesurant la réflectance d'une poudre finement broyée par rapport à un étalon auquel est assigné une luminosité de 100 (L'oxyde de magnésium ou sulfate de baryum). Typiquement, la luminosité « G. E » est un terme utilisé au « Nord Amérique », et qui fait référence à la luminosité mesurée avec un réflectomètre de marque « General Electric ». Dans ce contexte, tous les produits commercialisés de wollastonite ont généralement une Brillance « G.E » allant de 80 à 95[18]. La méthode Hunter est également utilisée pour mesurer la brillance de la wollastonite[32].



*Figure I-6 Cristaux de wollastonite[27]*

### ***I-5-3. Densité***

La densité théorique de la wollastonite pure (triclinique) peut être alors calculée, sur la base des paramètres de cellule unitaire à 2.96. Tandis que ceux mesurées, elles se situent généralement dans la plage de 2.87 à 3.09. Cette variation est due à la présence ou non, des traces ou à des quantités mineures d'impuretés tels que l'aluminium, le fer, le magnésium, le manganèse, le potassium et le sodium, qui se substituent au calcium et déforment le réseau cristallin[32]. En outre la densité des produits commerciaux de wollastonite est également affectée par la teneur en impuretés minérales telles que la calcite (2.70~2.95), grenat (3.5~3.8), diopside (3.2-3.3) ...etc.[32].

### ***I-5-4. Masse volumique***

La masse volumique d'une poudre, aussi connue sous le nom de « densité volumique de masse » correspond à la densité des particules de solides en vrac, sous forme pulvérulente, comprenant les espaces entre les solides. Elle s'exprime en kilogramme par mètre cube ( $\text{kg/m}^3$ ).

Cette grandeur est une donnée essentielle en sciences des matériaux, influençant également leurs propriétés fonctionnelles. Dans une poudre par exemple ; elle dépend principalement à la finesse et au rapport d'aspect et à la teneur en humidité. Par conséquent un test volume-poids consiste à mesurer le volume d'un poids donné de matière sous conditions spécifiées, puis calculer le poids par unité de volume. Cela se fait à dans deux états (libre et entassé). La masse volumique apparente est une propriété des solides en particules, tels que les poudres et les granules. Par définition, la masse volumique apparente (en vrac) est le rapport entre la masse et le volume, mais elle correspond au poids dans l'air. Tandis que la masse volumique tassée ou masse volumique apparente après tassement est la masse volumique d'un matériau granulaire qui est opposée à sa masse volumique apparente. Elle est obtenue à la suite du compactage ou du tapotement de ce matériau. Les masse volumique apparentes est typiques mesurées pour les produits NYCO sont les suivantes[32]:

- Densité apparente en vrac ( $\text{g/m}^3$ ) varient de 0.20 à 1.23
- Densité apparente tassée ( $\text{g/m}^3$ ) varient de 0.35 à 1.66

### ***1-5-5. Point de fusion***

Le point de fusion est une propriété cruciale et importante pour les utilisations finales de la wollastonite telles que la céramique, les fondants métallurgiques et la résistance à la chaleur ou au feu.

Le point de fusion de la wollastonite pure est généralement reporté étant  $1540^\circ\text{C}$ . Alors celle qui correspond la wollastonite naturelle commercialisée est généralement inférieure à cette valeur « NYCO Inc » Il est bien a constaté que la température de fusion pour les produits ces produits « NYCO », peut descendre jusqu'à  $1380^\circ\text{C}$ [55].

La mesure du point de fusion semble simple ; mais, il peut être plutôt compliqué, y compris d'autres paramètres tels que le point de ramollissement, le point de déformation plastique, le point de fluidité, la plage de fusion, le taux de fusion...etc. Malheureusement, il existe peu de test standardisé. Donc les valeurs reportées peuvent être facilement influencés par d'autres paramètres tels que la méthode de test, la taille des particules, la densité apparente, l'atmosphère du test...etc.

### ***I-5-6. Conductivité thermique***

D'après les valeurs de la conductivité thermique reportées dans la littérature scientifique, La wollastonite est normalement considérée comme isolateur thermique (réfractaire), caractérisé par une faible conductivité thermique. D'où les valeurs de conductivité thermique sont spécifiques aux applications elles dépendent de la densité apparente, etc. À titre de référence, la conductivité thermique est rapportée entre  $2.70 \pm 0.07 \text{ W/m}^\circ\text{K}$ [55].

### ***I-5-7. Dilatation thermique***

Le coefficient de linéaire l'expansion est généralement accepté comme étant de  $6.5 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^\circ\text{C}$ . C'est grâce au faible coefficient de dilatation linéaire que la wollastonite limite les fissurations et la formation de défauts dans les émaux et les glaçures. En pratique, la wollastonite confère aux revêtements vitreux (protecteurs ou décoratifs) une haute résistance chimique, en réduisant leur abrasion, ce qui est très important pour les revêtements de sol (céramique et dalles de sols par exemple)[62]. La wollastonite, introduite dans la composition d'émail, affecte favorablement sa qualité, car le coefficient de dilatation linéaire du minéral lui-même a une valeur faible ( $5 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^\circ\text{C}$ )[62].

Dotée d'un faible coefficient de dilatation thermique, une stabilité thermique élevée, une résistance mécanique, de faibles pertes diélectriques et la bonne résistance à la corrosion, la wollastonite synthétique est utilisée dans la synthèse des vitrocéramiques, utilisés à la fois dans la fabrication d'ogives de missiles et de pièces de moteurs de fusée. Ces vitrocéramiques peuvent être accouplées avec des pièces métalliques en raison du voisinage de leurs coefficients de dilatation[63][64]. De plus, en raison du faible coefficient de dilatation thermique, la wollastonite élimine la possibilité de fragilisation et de microfissuration en métallurgie[62][63]. L'aptitude de la wollastonite synthétique à une cuisson à grande vitesse est également déterminée par sa dilatation thermique relativement faible et par l'absence d'impuretés qui, à des températures élevées, peuvent libérer de l'eau liée chimiquement ou des composants volatils.

Dans les matériaux de construction (ciment et clinquer...etc.), l'ajout de la wollastonite diminue le coefficient de dilatation thermique linéaire, et donc limitera la probabilité de fissuration et de courbure.

La wollastonite est caractérisée par un coefficient de dilatation thermique typiquement faible combiné à un rapport d'aspect, confère une résistance élevée aux chocs thermiques et stabilité



dimensionnelle dans les applications à haute température telles que les panneaux résistants au feu ou les revêtements réfractaires. Elle a également un coefficient de dilatation thermique acceptable dans le domaine de polymère. De plus, ces vitrocéramiques peuvent être accouplées avec des pièces métalliques en raison du voisinage de leurs coefficients de dilatation[63][64].

### ***I-5-8. Propriétés mécaniques***

Les informations limitées concernant les propriétés mécaniques de la wollastonite sont indiquées dans le Tableau I-7 ci-dessous[55]

- **La dureté**

La dureté des minéraux s'estime comparativement à une échelle empirique, dite de Mohs, qui possède dix degrés, du talc (très tendre) au diamant (très dur). À cette échelle minéralogique, on ajoute les duretés mesurées de matériaux usuels. Même les minéraux les plus durs, comme le diamant, peuvent être facilement coupés en deux grâce à l'opération de clivage. C'est un minéral dur: sa dureté sur l'échelle de Mohs est entre 4.5 et 5, ce qui le situe entre le fluorite et l'apatite[55].

- **Le clivage**

Certains minéraux se brisent beaucoup plus facilement suivant certains plans cristallographiques bien définis appelés « plans de clivage ». Ainsi, si le diamant est le plus dure, il peut se briser très facilement selon certains plans particuliers. Une simple pression avec une lame de couteau appuyé sèchement avec un marteau de bois selon ces plans suffit à couper un diamant en deux instantanément. Cette propriété est souvent utilisée par les diamantaires pour diviser un diamant brut sans grande perte de volume, ce qui aurait été le cas s'ils l'avaient scié. La fluorine possède un clivage identique. Le graphite doit sa faible dureté à des plans de clivage, comme la molybdénite, le gypse et les micas.

***Tableau I-7 Propriétés mécaniques de la wollastonite [55]***

Diamètre des fibres	Module d'élasticité, GPa	Module de Young $10^9$ psi	Résistance à la traction MPa
(3-150) $\mu\text{m}$	303-530	44-72	2700-4100

### ***I-5-9. Propriétés électriques***

La wollastonite peut être considérée comme un bon isolant électrique. Dans son état pure, la valeur communément acceptée en terme de conductivité électrique en courant continu est de

$1.510^{-11}$  S/m (Specific Conductance)[55]. Alors que la constante diélectrique est généralement donnée comme étant de 6.9 à une fréquence de 1 MHz (Tableau I-8)[65].

**Tableau I-8 propriétés électriques de la wollastonite**

Description	<i>Permittivité diélectrique relative &amp; Tangente de perte ou <math>\tan(\delta)</math></i>							
	1kHz		10 kHz		100 kHz		1 MHz	
Wollastonite (Mexico)	6.9	0.0152	6.8	0.0046	6.8	0.0078	6.9	0.0046

La valeur diélectrique de la wollastonite dans une formulation époxy est de 4.6. Pour une utilisation dans les céramiques électriques, la wollastonite fournit une phase cristalline diélectrique à faible perte qui s'est avérée utile dans la production d'équipements électroniques à haute fréquence. En tant qu'isolant, les poudres de wollastonite à l'état sec sont sujettes à l'accumulation de charge statique.

La charge statique peut entraîner des problèmes de flux de matière. La décharge statique est une préoccupation lors des transferts. Bien que la wollastonite elle-même ne soit pas inflammable, la mise à la terre appropriée dès l'équipement via la wollastonite est recommandée, en particulier dans les zones contenant d'autres matériaux pouvant être explosifs ou inflammables.

La wollastonite a une faible perte diélectrique et une résistivité élevée, elle est donc utilisée pour préparer des matériaux isolants à haute fréquence. Les États-Unis utilisent la wollastonite pour fabriquer des revêtements de tubes à vide.

La wollastonite peut également être utilisée comme charge pour le polypropylène, et son effet isolant est meilleur que l'amiante et la poudre de talc comme charge[66].

Pour étudier l'effet de la transition de phase sur les propriétés diélectriques de wollastonite par la conversion de la wollastonite (type  $\beta$ ) en Pseudowollastonite (type  $\alpha$ )[64] et afin de réaliser cette étude, la constante diélectrique ( $\epsilon$ ) et le facteur de dissipation ( $\tan \delta$ ) de la  $\beta$ -wollastonite obtenus sur deux méthodes différentes ont été comparés à ceux de l' $\alpha$ -wollastonite. Il a trouvé que la poudre de  $\beta$ -wollastonite obtenue à 1000°C a de bonnes propriétés diélectriques ( $\epsilon=6.5$ ,  $\tan(\delta)=4.2 \times 10^{-4}$ ) et la poudre de  $\alpha$ -wollastonite obtenue lors de la cuisson du même verre à 1400°C pendant 2 heures a également des propriétés similaires ( $\epsilon = 8.6$   $\tan(\delta) = 5.0 \times 10^{-4}$ ). D'après les résultats de ces mesures, aucune différence dans les propriétés diélectriques entre la  $\beta$  et l' $\alpha$ -wollastonite n'a été reconnue.



Ce matériau isolant est caractérisé par une très faible fuite électrique. Il est utilisé dans les systèmes de commande et dans la fabrication de bougies d'allumage d'aviation pour turboréacteurs fonctionnant à une température qui peut parfois atteindre plus de mille ( $>1000^{\circ}\text{C}$ )[63]. Dotée d'une stabilité thermique élevée, une résistance mécanique, de faibles pertes diélectriques et une bonne résistance à la corrosion ; la wollastonite synthétique est utilisée dans la synthèse des vitrocéramiques. Ces dernières années ce matériau est utilisé dans la fabrication d'ogives de missiles et de pièces de moteurs de fusée. De plus, ces vitrocéramiques peuvent être accouplées avec des pièces métalliques en raison du voisinage de leurs coefficients de dilatation[64][67].

*Tableau I-9 Valeurs de la constante diélectrique de quelque matériau[55][55]*

<i>Matériau</i>	<i>Constante diélectrique</i>
Vide	1.0000
Air	1.0006
Papier	3-7
Porcelaine	6-8
Wollastonite	6-8
Eau	80

### ***I-5-10. Morphologie***

La wollastonite est unique pour sa structure aciculaire ou en forme d'aiguille qui fournit un renforcement mécanique est une multitude de applications[68]. La structure en effet est également un ingrédient clé dans le remplacement de l'amiante[59]. Étant thermiquement stables, les fibres de wollastonite confèrent également une stabilité à haute température aux résines organiques et aux produits en ciment.

L'obtention de variétés industrielles souhaitée de wollastonite nécessite souvent des efforts technologiques pour éliminer ou à réduire le contenu en impuretés indésirables. Généralement les minerais sont d'abord broyés plusieurs fois à l'aide des broyeurs à boulets, jusqu'à un niveau relativement bas rapport caractéristique (3:1~5:1) pour isoler les constituants et les minéraux. D'où, la grenade et la diopside (composants colorés du minerai de wollastonite) qui ont des faibles propriétés magnétiques peuvent être enlevés par de courants haute intensité dans les séparateurs magnétiques. Quant à la calcite, elle est éliminée par flottation[25][25].

Les variétés caractérisées par un rapport d'anisotropie élevé (de 12:1 à 20:1)[59], sont obtenus par un fraisage soigneux tout en maintenant la structure des particules en aiguille, puis séparés par des séparateurs d'air si nécessaire[59]. Dans l'industrie la variété de micro-aiguilles (Wollastonite) a une longue moyenne d'aiguille de 20 microns et jusqu'à 200 microns[19].

Tandis que les variétés de petite taille et de grande taille sont produites industriellement en traitement par le silane et organosilane avec des tensioactifs pour améliorer la compatibilité avec les matrices organiques[69][20].

Sur la Figure I-7 et Figure I-8 respectivement, des images SEM et TEM de la wollastonite artificielle obtenue par[69], elle a une morphologie différente de celle qui existe à la nature; elle a une taille nanométrique.

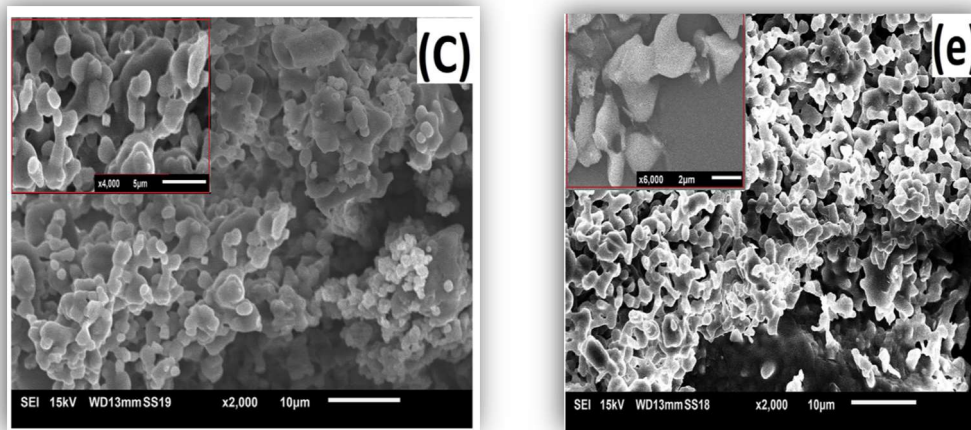


Figure I-7 Images SEM de la poudre synthétique de wollastonite[69]

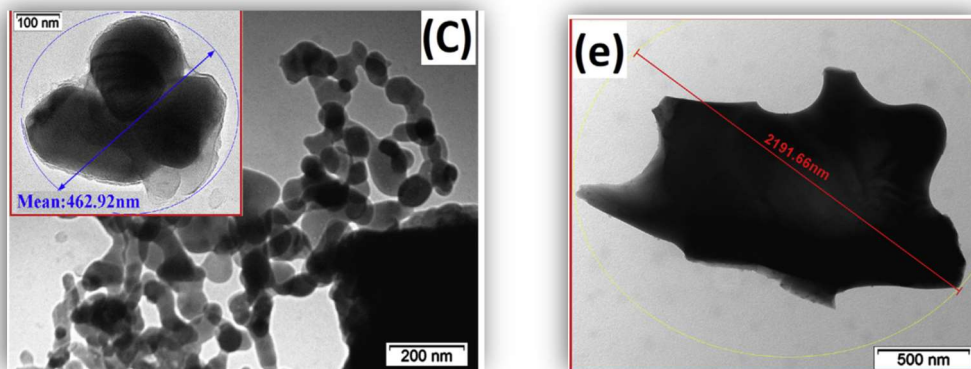


Figure I-8 Image TEM d'une poudre de wollastonite[69]

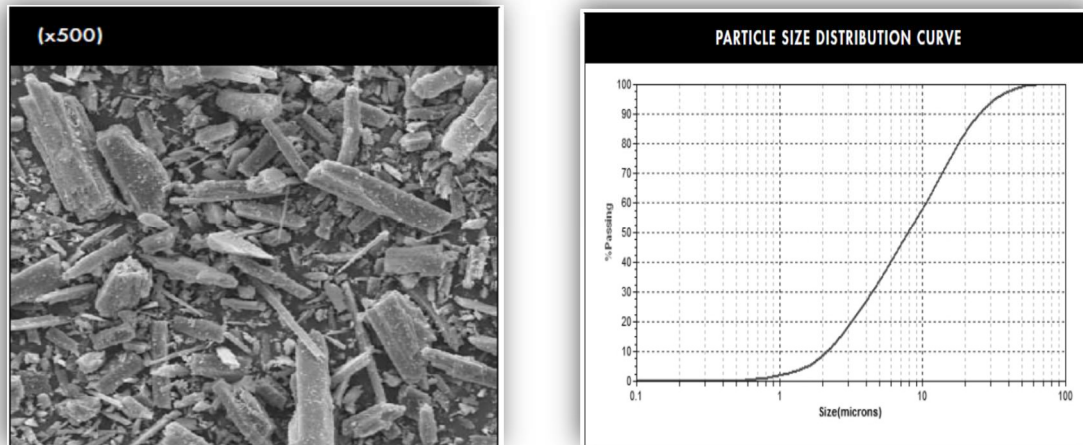


Figure I-9 Image SEM de la poudre Nyco 400 WOLLASTOCOAT® de NYCO Minerals[55][70]

Tableau I-10 Propriétés morphologique d'une wollastonite de « NYCO Minerals Inc »

(les données techniques sont extraites de « NYCO Minerals Inc »)[32][71]

Grade	Longueur Moyenne (um)	Diamètre Moyen(um)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Aspect ratio moyen	
Poudre	NYAD 1250	13.00	3.7	2.6	-
	NYAD 400	15.00	3.7	1.6	-
	NYAD 325	16.00	4.00	1.3	-
Aciculaire	NYAD G	60.00	6.2	0.5	15:1
	NYGLOS 12	23.00	3.1	0.8	15:1
	NYGLOS 8	21.00	3.5	1.2	19:1
	NYGLOS 5	18.00	3.7	2.0	13:1
	NYGLOS 4	14.00	2.7	2.2	8:1
	NYGLOS 4 W	12.00	2.6	2.2	6:1
	NYGLOS 2	10.00	2.5	3.7	6:1

**En terme morphologie**, le diamètre des fibres de wollastonite peut atteindre 150 µm et une longueur de 650 µm. A titre d'exemple, les produits couramment mis sur le marché par deux sociétés américaines présentent les caractéristiques suivantes[72]:

- Dans les produits classés sous forme de poudres, le diamètre des fibres peut varier entre 2.5 et 6.7 µm, alors que la longueur variant de 9.6 à 24.5 µm.
- Tandis que dans les produits en forme aciculaire, les fibres ont une longueur de l'ordre de 10 à 90 µm et d'un diamètre allant de 2.5 à 6.2 µm, avec un degré d'allongement allant de 6:1 à 19:1. Ces fibres sont dotées également d'une excellente dureté, une stabilité thermique élevée. En outre elles sont comptées parmi les bons isolants thermiques et acoustiques (Température de transformation en parawollastonite : 1120 ±10°C ; perte au feu (LOI: 0.5~2%). Elles

sont résistantes également au rayonnement « UV » et possédant à la fois des bonnes propriétés de renforcement mécanique[73][60][74][18][75].

### ***I-5-11. Propriétés Optique***

Le tableau suivant (Tableau I-11 ) résume les valeurs typiques des trois pure polymorphes de wollastonite.

***Tableau I-11 Propriétés optique de la wollastonite (CaSiO<sub>3</sub>) [55][14]***

	$\alpha$	$\beta$	$\nu$	$\delta$	A:z	B:y	Signe
Wollastonite-Tc	1.618	1.630	1.632	0.014	39°	4°	(-)
Wollastonite-2M	1.618	1.630	1.632	0.014	38°	0°	(-)
Pseudowollastonite	1.610	1.611	1.654	0.044	9°	-	(+)

***Tableau I-12 Propriétés d'une poudre Wollastonite de type « IN-370-03-2 ©NYCO » [76]***

N° CAS	13983-17-0
Densité	2.9
Indice de réfraction	1.63
Solubilité dans l'eau (g/100cm <sup>3</sup> )	0.0095
Dureté Mohs	4.5
Coefficient d'Expansion (Mm/Mm/°C)	6.5.10 <sup>-6</sup>
Point de fusion théorique (°C)	1540
Point de fusion théorique (°C) «Astm D1857»	1410
Degré de brillance GE	80
Capacité d'absorption des huiles	31
Taille moyenne des Particules (µm)	33
Surface spécifique(m <sup>2</sup> /g)	0.4
Taux d'humidité (%)	0.05

### ***I-6. Production***

La wollastonite a probablement été exploitée pour la première fois en Californie, aux États-Unis, en 1933 pour la production de laine minérale. Une production commerciale importante a commencé vers 1950 au gisement de Willsboro, NY, États-Unis. Depuis cette époque, la wollastonite s'est largement répandue, notamment dans les industries de la céramique[24]. Le gisement de wollastonite initialement exploité cette commercialement époque « Californie » a été une carrière à ciel ouvert. Pour la production des dalles et briques ornementales[77]. Depuis 1960, cependant, les gisements de New York ont été exploités sous terre[24]. Les mines de wollastonite dans d'autres principales zones de production, en Finlande, en Chine, en Inde et au Mexique, sont exploitées à ciel ouvert et souterraines[23][78]. Aux États-Unis, la production de

wollastonite a diminué en 2018, mais les statistiques et données sur la production et les ventes ont été retenues. En 2018, « NYCO Minerals Inc ». (Filiale d'Imerys, S.A. en France) exploitait une mine de Essex à New Jersey, NY, et Vanderbilt Minerals, LLC (une filiale de R.T. Vanderbilt Holding Co., Inc.) exploitait aussi la mine de Lewis, NY. Le minerai a été traité à l'usine Willsboro de la société, où le diopside et le grenat ont été éliminés à l'aide de séparateurs magnétiques à haute intensité. Le Vanderbilt le gisement contient de la calcite, du diopside et de la wollastonite. Le minerai a été traité à l'usine de Balmat de la société. NYCO a interrompu son expansion prévue après avoir évalué les résultats d'un programme de forage exploratoire[79].

### *I-7. Consommation*

D'après le « USGS » (U.S. Geological Survey) qui ne collecte pas vraiment de données exactes sur la consommation et la production mondiale de wollastonite. D'où cette production n'est assurée que par quelques pays dans le monde. En 2017, les ventes mondiales de wollastonite raffinée étaient estimées entre 825000 et 875000 tons, une légère augmentation par rapport à 2016[80]. La Chine a produit environ 500000 t de wollastonite en 2017, identique à la production qui aura lieu en 2016. Quant à l'Inde elle est classée deuxième pour la production avec 160000 t de wollastonite raffinée en 2017 et 170000t en 2016[78], suivie par le Mexique avec une production de 88000t en 2017 et 64000 t en 2016[78], la Finlande avec environ 10000 t chaque année et le Canada avec 10000t en 2017 et environ 11000t en 2016[78]. Mais les données concernant la production en U.S.A ont été retenues pour éviter de divulguer des données propriétaires des entreprises. Alors que de petites quantités de wollastonite (~ 6000t ou moins) ont également été produites en Namibie, en Afrique du Sud, en Espagne et peut-être dans d'autres pays; pourtant, la production n'était pas officiellement déclarée et les informations disponibles étaient insuffisantes pour faire des estimations fiables de la production[81].

A titre d'exemple, le marché américain autant que premier consommateur et premier producteur se résume dans l'industrie céramiques (frites, sanitaire et carrelage), produits de friction (principalement garnitures de frein), les applications métallurgiques (flux et conditionneur), peinture (peintures architecturales et industrielles), les plastiques, les caoutchouc (résines thermoplastiques et thermodurcissables et composés élastomères), et diverses utilisations (y compris les adhésifs, le béton, le verre et les mastics). En outre; la production industrielle de plastiques et de caoutchouc a augmenté légèrement en U.S.A[78]. Tandis que la fabrication de véhicules automobiles et de pièces (qui contiennent de la wollastonite dans les produits de

friction et les composants en plastique et en caoutchouc) a légèrement diminué[78]. La consommation de wollastonite pour les applications métallurgiques a probablement augmenté parce que la production d'acier aux États-Unis a augmenté de 4.8% en 2018[60]. Les nouvelles unités d'habitation privées mises en chantier ont augmenté de 3.9% en 2018, ce qui indique que les ventes de wollastonite pourraient avoir augmenté sur ces marchés pour la fabrication de produits tels que les adhésifs, les calfeutrant, la céramique, les peintures, le stuc et les revêtements de toiture[14].

**Tableau I-13 Production Mondiale de la wollastonite [82]**

Pays	1960	1970	1980	1983	1986	1990	1993
Chine	–	–	–	–	> 13 000	70 000	120 000
Finlande	2 300	6 100	8 800	15 400	23 000	40 000	30 000
Inde	–	600	5 800	16 600	25 000	35 000	62 000
Mexique	4 500	6 600	20 900	10 800	9 000	15 000	36 000
USA	27 000	30 000	76 000	83 000	75 000	110 000	124 000

### ***I-8. Gisements remarquables dans le monde***

- **Canada:** Jeffrey mine, Asbestos, les Sources RCM, Estrie, Québec[15][83]
- **France:** Lapanouse-de-Sévérac, Aveyron, Midi-Pyrénées: site d'anciennes scories[16] Saint-Maime-Volx, Alpes-de-Haute-Provence, Provence-Alpes-Côte d'Azur[17][84]
- **Italie:** Monte Somma, Somma-Vésuve, Province de Naples[85]

**Madagascar:** Ambindandrakemba, Commune de Tranomaro, District d'Amboasary, Région d'Anosy (Fort Dauphin), Province de Tuléar[9].

## ***Chapitre.II. Synthèse et application***

### ***II-1. Introduction***

Le présent travail a été mené pour fabriquer de la wollastonite de haute pureté en utilisant une nouvelle méthode de synthèse. À notre connaissance, aucun protocole de ce type n'a été menée pour l'obtention des matériaux céramiques  $\text{CaSiO}_3$ . Dans cette section du travail de thèse elles sont exposées les informations relatives au matériau d'étude et quelques méthodes de synthèse et d'obtention des silicates et d'hydrosilicate de calcium. Ainsi que les procédés connus pour l'obtention de la wollastonite à partir des matières premières contenant du calcium (Ca) et du silicium (Si), que ce soit naturelles ou artificielles (synthétiques) et finalement les domaines d'application connus pour ce matériau.



## II-2. Les diverses méthodes de synthèse des silicates de calcium

Actuellement, à l'échelle mondiale, la wollastonite naturelle est exploitée par un nombre relativement faible d'entreprises minières, malheureusement, son exploitation est inexistante en Algérie. Malgré que il y a des gisement localisés localité dans la Wilaya de Skikda daïra de Azzaba commune Es Sebt exactement « Djebel Guettara » et à Tamanrasset en Ahaggar « An Ouzzal » respectivement[86][87,88][89][90][91].

Actuellement, les gisements de wollastonite sont assez rares, de tel sort que même les gisements très pauvres sont exploités, en outre, la wollastonite naturelle ne se trouve généralement que dans des conditions géologiques spécifiques[62][91]. Comme déjà évoqué dans le chapitre précédent, il est aussi bien connu que la wollastonite dans sa forme naturelle contient généralement des minéraux comme impuretés (quartz, calcite, diopside, ...etc.). D'où, la présence ces impuretés (fer (II, III, manganèse II, magnésium, aluminium... etc.), affecte profondément les propriétés physicochimiques de la wollastonite naturelle (couleur, résistivité électrique, constante diélectriques, point de fusion, coefficient de dilatation thermique, inertie chimique, densité... etc.). La teneur en impuretés se diffère d'un gisement à l'autre.

En général, dans l'industrie la wollastonite la plus largement utilisée est sous forme d'une poudre hautement dispersée ; par conséquent, la technologie pour obtenir une telle poudre pure est homogène appelle à des procédés de broyages couteux.

En revanche, la wollastonite de synthèse, contrairement au naturelle, se caractérise par un degré élevé de dispersion et une uniformité de composition et de structure et une faible teneur en impuretés. C'est pour cette raison qu'un large intérêt a été dédié pour le développement de nombreuses méthodes de synthèse de la wollastonite artificielle. D'où, certaines méthodes sont basées sur le recyclage des déchets chimiques contenant du silicium (Si) de l'industrie ou de calcium (Ca)[92]. Il faut aussi noter, cependant, que ce grand d'intérêt mondial est fortement lié au développement de nouveaux procédés de synthèse, tout en réduisant le coût en termes de matières premières et énergie et temps respectivement[92][69]. Par conséquence, la qualité, (composition, pureté, structure et propriétés physico-chimiques...etc.) dépend fortement à l'état et à la nature des matières premières utilisées, et aux conditions dans lesquelles elles ont été obtenues.

Dans la littérature scientifique, la quasi-totalité des méthodes de synthèse de la wollastonite artificielle sont ceux basées sur la méthode dite « en Phase Solide » qui consiste à fritter des matières premières contenant du calcium et du silicium en présence ou non d'une phase liquide à une température élevée. D'autres méthodes sont basées sur la synthèse en milieu aqueux à



des températures élevées et à une pression atmosphérique généralement normale ; mais des fois à des pressions élevées en simulant ce qui passe dans la croûte terrestre en termes de température et pression élevées (synthèse hydrothermale).

Il convient également de noter que pour optimiser une telle méthode, il faut toujours jouer sur points suivants :

- Le rendement
- La qualité du produit final,
- Les coûts (énergétiques, matière et temps),
- Les déchets et les restes nocives de la méthode (oxydes métalliques, calcite, silice, etc.).

En pratique au laboratoire, les principaux paramètres qui affecte le produit final sont :

- La composition chimique et le rapport des composants du mélange initial (nature et type de matière primaire),
- L'utilisation ou non des additifs et catalyseurs d'amorçage,
- Les prétraitements et les préparations préliminaires de la matière première initiale,
- La température de synthèse,
- La durée et conditions de cuisson (traitements thermiques).

Par conséquent, une grande importance est donnée à la disponibilité (abondance) d'une telle matière première pure (eaux, réactifs, catalyseurs air...etc.).

### ***II-3. Formation géologiques naturelles***

Dans la nature, la teneur en silicium et de calcium dans la croûte terrestre est assez élevée. D'où le silicium est de 27.6% (en poids), le calcium est de 3.38% (en poids) selon le site[93]. Dans la nature ; la diatomite, la cristobalite, la tridymite, la montmorillonite, le quartzite, le sable de quartz, le quartz veineux, le Calcaire, la chaux, la calcite ...etc. peuvent être utilisées comme matières primaires.

Les chercheurs ont développé de nombreuses méthodes de production de wollastonite synthétique de puis le recyclage des déchets industrielles, telles que les déchets de phosphogypse, les boues de bélite (néphéline), les scories phosphoriques et les déchets de fluorure d'aluminium. De plus, dans un certain nombre de travaux pour la synthèse de la wollastonite, deux ou plusieurs types de déchets artificiels ont été utilisés. Que ce soit naturelle ou synthétique, la structure, la composition et l'état des matières premières dépendent largement de ces origines. A cet égard, la nature des matières premières contenant du calcium (Ca) et du

silicium (Si) détermine en une grande partie les propriétés de la wollastonite finale. En outre, les conditions dans lesquelles ces minéraux ont été formés (très diverses et complexes).

**Géologiquement** il existe trois principaux processus de formation des matières premières: endogène, exogène ou métamorphique[94][95][96].

**Le processus endogène** : a lieu dans les entrailles de la Terre. D'où les minéraux sont formés à partir de magma (une masse liquide chaude composée principalement de silicate). De cette manière, par exemple, le quartz( $\text{SiO}_2$ ) et divers silicates se forment[97][96][95].

**Le processus exogène** est un phénomène caractéristique de la surface de la croûte terrestre. Dans ce cas, les minéraux se forment sur terre et dans la mer[24][23][95][96]. Dans le second cas, des minéraux se forment au cours du processus de précipitation chimique à partir des solutions aqueuses (halite, sylvin...etc.). Dans le processus exogène, un certain nombre de minéraux se forment également en raison de l'activité vitale de divers organismes (opale, etc.). Les minéraux exogènes ont des propriétés variées. Alors que dans la plupart des cas, ils ont une faible dureté, interagissent activement avec l'eau ou s'y dissolvent.

Dans le premier cas, leur création est associée au processus d'altération (hypergénèse), c'est-à-dire à l'effet destructeur de l'eau, de l'oxygène, des fluctuations de température sur les minéraux endogènes[24][23][95][96].

**Le processus métamorphique** est associé à la transformation de minéraux préalablement formés dans des processus exogènes. Il se produit à une certaine profondeur dans la croûte terrestre sous l'influence de températures et de pressions élevées, ainsi que de gaz magmatiques et d'eau. Là où les minéraux changent leur état d'origine, recristallisent, acquièrent plus de densité. C'est le nombre de minéraux silicatés formés (hornblende, actinolite...etc.)[96][98][95]. Nous citons par la suite une brève description des principales classes de minéraux les plus répandues dans la croûte terrestre, qui peuvent être utilisées comme matières premières pour la synthèse des silicates de calcium[96][98].

**A. Les oxydes et hydroxydes** : Ces deux classes combinent environ 200 minéraux et représentent jusqu'à 17% de la masse totale de la croûte terrestre. Les plus courants sont le quartz, l'opale et la limonite.

**B. Les Carbonates** : Ceux-ci comprennent plus de 80 minéraux. Les plus courants sont la calcite, la magnésite, la dolomite. L'origine est principalement exogène et associée à des solutions aqueuses. Au contact de l'eau, ils réduisent légèrement leur résistance mécanique, bien que légèrement, ils se dissolvent dans l'eau, se décomposent en acides[95][98].

**C. Les sulfates** : Cette classe regroupe jusqu'à 260 minéraux dont l'origine certains sont associés à des solutions aqueuses. Ils se caractérisent par une faible dureté et une couleur claire. Ils sont relativement bien solubles dans l'eau. Les plus répandus sont le gypse et l'anhydrite.

Au contact de l'eau, l'anhydrite se transforme en gypse, augmentant en volume jusqu'à 33%.

La nature des minéraux détermine le type et, par conséquent, les propriétés physico-mécaniques et chimiques des roches qu'ils forment.

Les minéraux endogènes et leurs roches ignées constitutives se caractérisent par une résistance et une dureté élevée, une insolubilité dans l'eau et les solutions aqueuses et une résistance à l'action des acides et des alcalis.

Le point commun de leurs caractéristiques physico-mécaniques est dû à la présence de liaisons de cristallisation rigides entre les grains de minéraux qui surviennent au cours du processus de formation des roches dans presque toutes la classe des roches ignées.

Selon la teneur en  $\text{SiO}_2$ , les roches ignées sont subdivisées en quatre groupes[94][95]:

**(a) Acidiques** (la teneur en oxyde de  $\text{SiO}_2$  est supérieure à 65% en poids) : granites, porphyre de quartz, liparite, formés par des minéraux tels que le quartz, les feldspaths (le plus souvent orthoclase).

**(b) Neutres** (teneur en oxyde de  $\text{SiO}_2$  est de 52~65% en poids) : syénite, diorite, porphyre orthoclase, trachyte, porphyrite, andésite, formés par des minéraux tels que les feldspaths (généralement orthoclase), la hornblende, la biotite, le plagioclase, l'augite.

**(c) Basique** (teneur en oxyde  $\text{SiO}_2$  ; de 40 à 52% en poids) : Gabbro, diabase, basalte, formé par des minéraux tels que le plagioclase (généralement labradorite), l'augite, parfois l'olivine.

**(d) Ultrabasique** (teneur en oxyde de  $\text{SiO}_2$  inférieure à 40% en poids) : pyroxénites, péridotites, d'unités formées par des minéraux tels que l'augite, l'olivine, les minerais.

Les minéraux exogènes forment des roches sédimentaires qui composent les couches supérieures de la croûte terrestre et recouvrent les roches d'origine magmatique et métamorphique d'une sorte de couverture.

Malgré le fait que la part des roches sédimentaires n'est que de 5% (en poids) de la croûte terrestre, l'épaisseur des couches sédimentaires à certains endroits est calculée en kilomètres[94][95], en raison de qu'ils ne sont des matières premières minérales disponibles.

En raison des conditions spécifiques de formation, les roches sédimentaires acquièrent un certain nombre de caractéristiques qui les distinguent considérablement des roches ignées et métamorphiques.

Cela se manifeste dans la composition minérale et chimique, les structures, la stratification, la porosité, la dépendance de la composition et des propriétés des roches au climat, dans la teneur en résidus organiques. De par leur genèse, les roches sédimentaires sont divisées en roches d'origine **marine** et **continentale**.

Parmi les roches sédimentaires d'origine **marine**, les plus typiques sont les **calcaires**, les **conglomérats**, les **quartzites**, les **grès**, les **schistes** et les **argiles**. En revanche les roches sédimentaires continentales sont représentées conglomérats, galets, grès, sables, argiles, limons, sels et autres dépôts[94][95][96].

Parmi les roches sédimentaires, on distingue les roches dites **chimiogéniques**, qui se forment à la suite de précipitations à partir de solutions aqueuses. Ce processus se déroule dans les eaux des mers, des bassins continentaux, des sources salines...etc. Elles comprennent divers calcaires, (dolomite, anhydrite, gypse... etc.). Une caractéristique commune de ces roches est la solubilité dans l'eau et la fracturation[96][97]. Cependant, les roches sédimentaires **organogéniques** se forment à la suite de l'accumulation et de la transformation des restes animaux et des plantes, elles se distinguent par une porosité importante, se dissolvent dans l'eau et ont une compressibilité élevée.

Elles comprennent le calcaire, la diatomite, le tripoli (accumulation de coquilles de silicium de diatomées), la shungite( sédiments biogéniques)...etc.[96]. Les diatomites, le tripoli, sont des roches sédimentaires siliceuses d'origine marine, assez répandues dans la croûte terrestre. Leurs teneur en  $\text{SiO}_2$  atteint 85 à 90% (en poids) [96]. Par contre, les roches sédimentaires carbonatées comprennent des calcaires et des dolomites, de la craie[94]. En règle générale, les calcaires se forment dans des conditions marines et, en fonction des impuretés (argile, bitumineux... etc.), la structure et la texture ont des propriétés sensiblement différentes.

## *II-4. Méthodes artificielles pour la synthèse des silicates de calcium*

### *II-4-1. Méthodes à haute température pour la synthèse de la Wollastonite*

La synthèse à haute température est réalisable généralement dans la plage de température entre 1000 et 1300 °C. Un assez grand nombre de méthodes, différentes, de synthèse à haute température de la wollastonite sont basées sur la synthèse en phase dite « solide », une méthode de cristallisation à partir d'une masse fondue. La détermination des intervalles de température pour la formation de wollastonite et d'autres minéraux silicatés a été largement étudié à l'aide du traçage des diagramme de phase correspondants au système  $\text{CaO-SiO}_2$  dans la plage de température de 0 à 2600°C[94][99][99][62].

En raison de leurs complexité structurelle et cristalline, la diversité des variantes de leur composition chimique, de leur insolubilité et de leur inertie chimique, de leur capacité à passer à des états instables et d'un point de fusion élevé, l'étude systématique des silicates et ces composés a commencé relativement tard par rapport à d'autres composés chimiques. C'est à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, que les méthodes dites chimiques (analytiques et synthétiques) ont été utilisées pour étudier ces composés. Alors que des très bons résultats significatifs ont été obtenus (méthode d'analyse physico-chimique) par N.S. Kurnakov dans les années 1920.

En résumé, les diagrammes de phases étudiés ont permis de déterminer les intervalles et les concentrations et les températures de l'existence de différents silicates cristallins et liquides, et de juger leurs transformations (fusion, cristallisation, décomposition).

Sur la Figure II-1, un schéma d'un diagramme de phase du système CaO-SiO<sub>2</sub> est présenté. Il a été établi à partir de données provenant de diverses sources[99]. Compte tenu de la complexité du schéma et de la diversité des phénomènes décrits par celui-ci, il est conseillé de considérer ses parties distinctes, chacune correspondant à un système propre à deux composants, à savoir[62][99][100]:

- (a) Le système CaO-2CaO.SiO<sub>2</sub> ;
- (b) Le système 2CaOSiO<sub>2</sub>-CaOSiO<sub>2</sub> ;
- (c) Le système CaO SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> ;

**Dans le premier (a)** Il existe trois composés chimiques dans le CaO, le 2CaO·SiO<sub>2</sub> et le 3CaO·SiO<sub>2</sub>. Le 3CaO SiO<sub>2</sub> n'apparaît pas sur la courbe de fusion, où un eutectique se forme entre le CaO et le 2CaO SiO<sub>2</sub> à une température de 2065°C, car à une température de 1900°C, la décomposition thermique du 3CaO·SiO<sub>2</sub> se produit par la réaction suivante[62][100]:

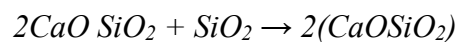


Le silicate tricalcique(3CaO·SiO<sub>2</sub>) a non seulement une limite de stabilité supérieure, mais aussi une limite inférieure correspondant à une température d'environ 1300°C, à laquelle il commence également à se décomposer.

À des températures inférieures à 1300°C, la vitesse de décomposition du silicate tricalcique est négligeable et il peut exister dans un état de surfusion aussi instable pendant une longue période. D'un point de vue thermodynamique, un tel état instable doit être caractérisé par un apport accru d'énergie interne, qui détermine en grande partie la réactivité élevée du silicate tricalcique.

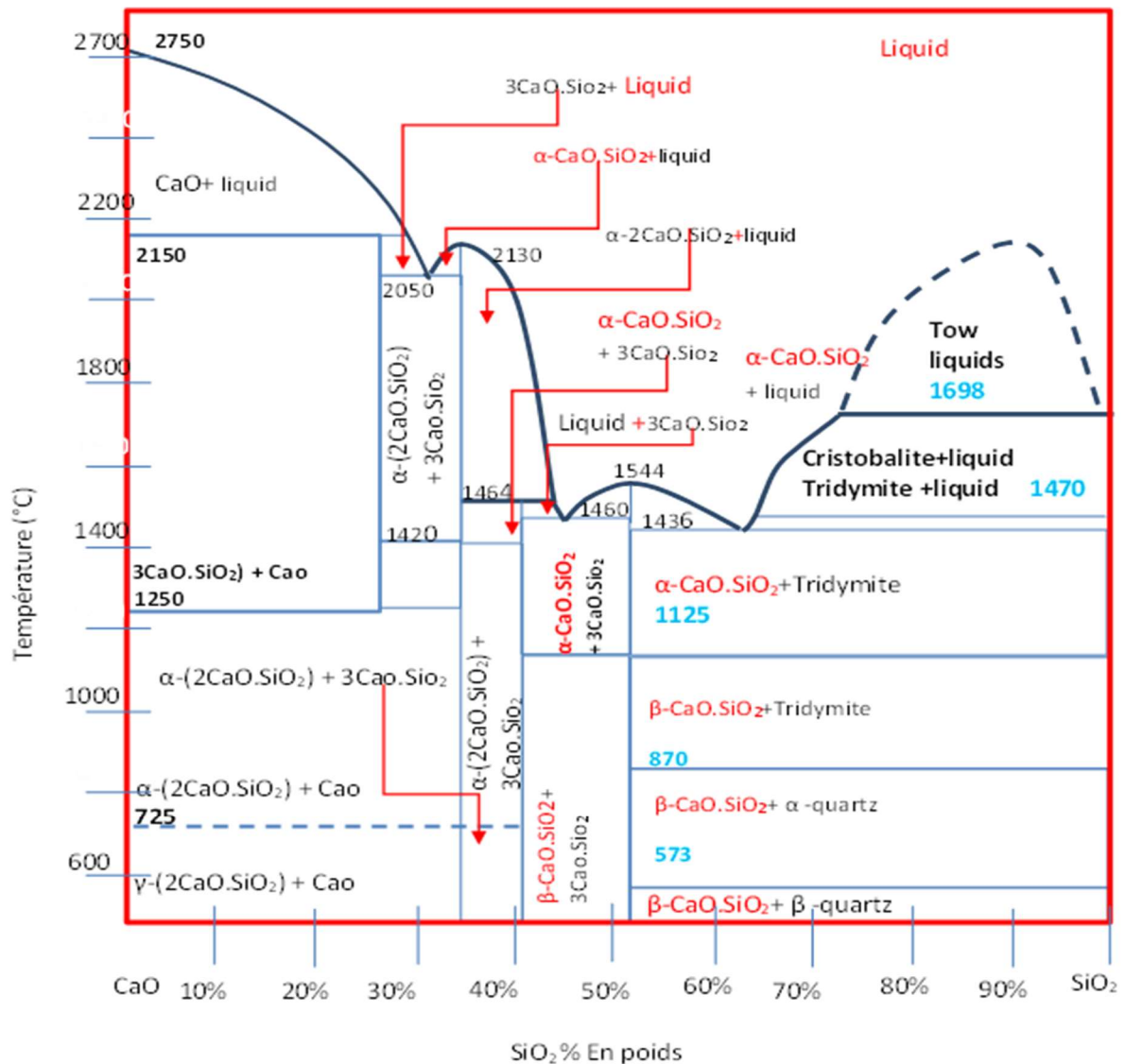
La décomposition du  $(3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)$  dans la plage de température de 1100 à 1300°C peut être considérablement accélérée par l'**ajout** de certaines additif, telles que le gypse déshydraté, le fluorure de calcium...etc.[62].

La **deuxième section**(b) du diagramme de phase du système CaO-SiO<sub>2</sub> est la région située entre les composés  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  et  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ . Le composé intermédiaire ici est le  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ , connu sous forme de « rankinite » minéral (souvent présents dans les scories des hauts fourneaux). Lorsque le rapport  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 < 1$ , le produit le plus stable est le métasilicate de calcium (**wollastonite**), dont la formation se déroule selon le schéma suivant[99][62]:



Et finalement la **troisième section** (c) du diagramme contenant en particulier le  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ , c'est une région pour laquelle deux phénomènes sont les plus caractéristiques (polymorphes complexe du dioxyde de silicium et eutectique de fusion à haute teneur en  $\text{SiO}_2$ )[99]. Le système CaO-SiO<sub>2</sub> a trois eutectiques et 14 points invariants[62]; d'où 4 points sont associés à la wollastonite:

- $\alpha$ -tridymite +  $\alpha$ -**CaOSiO<sub>2</sub>** + liquide - eutectique à 1436°C et 63% SiO<sub>2</sub> ;
- $\alpha$ -**CaOSiO<sub>2</sub>** + liquide - fusion congruente (formation d'un liquide de même composition chimique) à 1540°C et 51.8% SiO<sub>2</sub> ;
- $\alpha$ -**CaO·SiO<sub>2</sub>** +  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$  + liquide eutectique à 1455°C et 45.4% SiO<sub>2</sub> ;
- Transformation polymorphe  $\alpha$ -CaO·SiO<sub>2</sub> +  $\beta$ -**CaO·SiO<sub>2</sub>** à 1150°C et 51.8% SiO<sub>2</sub>.



**Figure II-1** Diagramme de phase du système CaO-SiO<sub>2</sub>  
(expiré et redessiné depuis plusieurs références[62][99][101])

#### II-4-2. La Synthèse en phase solide

La synthèse en phase solide, a été inventée par Robert Bruce Merrifield dans les années 1950-1960, ce qui lui a valu d'obtenir le prix Nobel de chimie 1984[102]. Il est à noter que la wollastonite synthétique actuellement présente sur le marché est principalement obtenue par le procédé dit « en phase solide ». Lors du cuisson des composants contenant du calcium et du silicium dans la plage de température de 1000 à 1400°C, le silicate de synthèse final est souvent obtenu sous forme de granules[103]. Cette technique est basée sur le phénomène de la cuisson d'un mélange contenant du silicium (Si) et du calcium (Ca) avec ou sans additifs, à des températures relativement élevées ; mais inférieures au point de fusion. La condition principale pour l'amorçage de cette réaction en phase solide est la présence d'un transfert de masse entre les



solides en réaction. D'où, ils provient les facteurs importants affectant la vitesse du processus de synthèse en phase solide sont[103]:

- La distribution granulométrique du mélange (y compris la dispersion, l'uniformité)
- La composition chimique des réactifs
- La température de réaction.

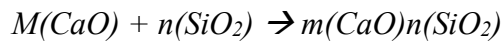
Par conséquence, la réduction de la taille des particules résulte en une augmentation de la surface spécifique des réactifs, lorsque l'énergie de surface des grains et le parcours moyen de diffusion interne diminues, ce qui conduit à une augmentation de la vitesse réaction, et puis une amélioration dans le rendement de la synthèse, le temps et la qualité du produit final, ce qui en revanche peut également réduire la température ainsi que la consommation d'énergie dissipée lors de la cuisson. Cependant, une diminution de la taille des particules n'est pas gratuite, elle nécessite toujours un procédé de broyage qui, ce qui augmente les coûts de revient.

Quant à la dépendance de la vitesse de réaction vis-à-vis à la température de traitement, elle est imposée par la nature chimique des réactifs. Dans un processus de diffusion, la vitesse de réaction change relativement avec le changement de température[103]. Elle dépend de la composition chimique et l'uniformité granulométrique du mélange réactionnel, et de la surface de contact entre les grains[103].

L'effet de la pression sur le processus de synthèse en phase solide peut se manifester par une modification de la cinétique réactionnelle, due à une modification de la forme des grains et de leur distribution(disposition) spatiale lors du pressage préalable du mélange avant la cuisson[104]. Or, les impuretés contenues dans le mélange initial peuvent à la fois ralentir/accélérer les réactions dans le processus de synthèse en phase solide. En outre leurs présences affectent significativement la composition et les propriétés physico-chimiques du matériau obtenu. Une analyse thermodynamique des réactions possibles en phase solide dans le système CaO-SiO<sub>2</sub> a été réalisée par *Glasser*[104]. Dans laquelle l'auteur a noter que pour ce système, il y a les données les plus fiables pour la cinétique des réactions. Généralement les composés suivants existent dans le système CaO-SiO<sub>2</sub> :

- Métasilicate de calcium CaO·SiO<sub>2</sub>
- Bisilicate tricalcique 3CaO·2SiO<sub>2</sub>
- Orthosilicate de calcium 2CaO·SiO<sub>2</sub>
- Silicate tricalcique 3CaO·SiO<sub>2</sub>

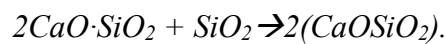
Pour ces composés, la réaction principale de formation à partir d'oxydes est[104]:



Cette analyse a été réalisée divers rapport CaO:SiO<sub>2</sub> (1, 3/2, 2 et 3), pour lequel les produits les plus stables thermodynamiquement ont été déterminés, afin de tirer des conclusions sur la séquence des réactions (Figure II-2.a). D'après cette étude, l'évolution du potentiel isobare-isotherme des réactions indique sans ambiguïté que, le rapport CaO:SiO<sub>2</sub>=1, correspond à la wollastonite, le composé le plus stable (CaO·SiO<sub>2</sub>) (Figure 2 b), et pour d'autres rapports, c'est orthosilicate de calcium (2CaO·SiO<sub>2</sub>).

Sur cette base, *Glasser*[104] a conclu que la formation de 3CaO·2SiO<sub>2</sub> et de 3CaO·SiO<sub>2</sub> dans des réactions en phase solide est improbable quel que soit le rapport CaO:SiO<sub>2</sub>.

Alors que la formation de wollastonite n'est possible que lorsque le rapport CaO:SiO<sub>2</sub> = 1 selon la réaction :



Dans d'autres cas, 2CaO·SiO<sub>2</sub> est la formation la plus stable.

Dans le travail de *Kukolev*[100], il est montré que l'interaction du quartz dispersé avec l'oxyde de calcium commence à 500~600°C, et avec le carbonate de calcium à environ 700~800°C. Dans le cas de l'utilisation d'oxyde de calcium (CaO) avec du quartz (SiO<sub>2</sub>) dispersé pour un mélange avec un rapport molaire CaO:SiO<sub>2</sub> = 1 et une température de 1000°C, la synthèse de la wollastonite est achevée en 87 h. En revanche, dans le cas de l'utilisation du carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) avec du quartz (SiO<sub>2</sub>) dispersé dans les mêmes conditions(1000°C), la wollastonite est obtenue après 400 h. Alors que dans le cas d'un excès du CaO en présence d'une température élevée, la diffusion du CaO devienne rapide, ce qui provoque la formation de **3CaO2SiO<sub>2</sub>** et de **CaO·SiO<sub>2</sub>**.

Par contre ; une carence du CaO à une température plus basse donne naissance aux composés 2CaOSiO<sub>2</sub> et 3CaO SiO<sub>2</sub>. Si le rapport molaire de CaO:SiO<sub>2</sub> = 1 et que la température est inférieure à 1300°C, alors le composé 3CaO·SiO<sub>2</sub> disparaît rapidement et le CaO·SiO<sub>2</sub> se forme[104]. D'où toute la chaux libre (CaO) sera consommée, alors sa diffusion à partir de 2CaO·SiO<sub>2</sub> commence et le taux de la wollastonite augmente jusqu'à ce qu'elle devienne la phase majoritaire. Tandis qu'un cuisson d'un mélange finement broyé ( CaO:SiO<sub>2</sub> = 1), à une température de 1200°C, durant 7 heures, conduit à un produit d'une teneur de 95% wollastonite (en poids) (5% seulement de 3CaO·2SiO<sub>2</sub>). Alors que le 2CaO·SiO<sub>2</sub> est pratiquement disparu dans le premiers heurs[62][100]. En outre, une réaction similaire, (mélange sans broyage), après 16 h de cuisson (1200 °C), a donné une quantité de wollastonite de 80% (en poids) [52]. Ces exemples ci-dessus illustrent l'effet de la dispersion des mélanges sur la synthèse en phase solide.

On note également que dans le travail de Kukolev[100], la vitesse de la réaction de synthèse du silicate a été accélérée en présence de la vapeur d'eau, ainsi qu'un champ magnétique. Alors, la vitesse de réaction avec CaO augmente avec le changement de la silice cristalline à la silice amorphe.

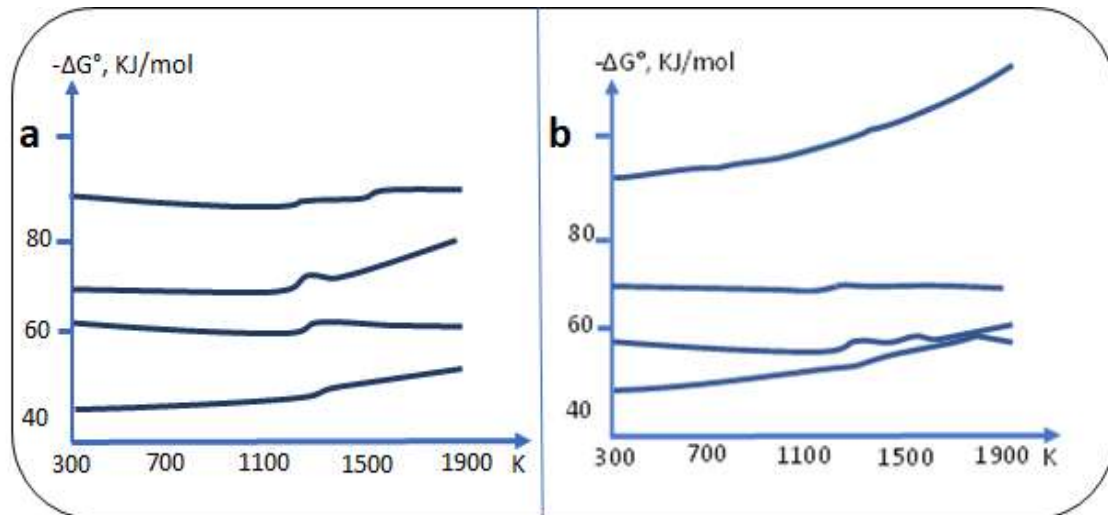


Figure II-2 Dépendance de l'énergie de Gibbs ( $\Delta G_0$ ) dans le système CaO-SiO<sub>2</sub> en fonction de la température ( 1000-1800 K) (a):CaO: SiO<sub>2</sub> = 1:1; (b) CaO:SiO<sub>2</sub> = 3:2[104]

Pour obtenir la wollastonite, la possibilité d'utiliser des scories de dolomite et de silicate dicalcique, qui est un déchet de la production de magnésium métallique, a été établie. Le procédé comprend la préparation d'une charge contenant du laitier, une source de silice, un fondant et sa torréfaction. De l'eau peut être ajoutée à la charge en tant que liant, puis pressée et obtenant un produit de la forme requise[105]. Aux États-Unis, malgré la présence du plus grand gisement naturel de wollastonite (Fox Knoll, près de Gillsborough, New York), la wollastonite synthétique est également produite. D'où; la technologie de fabrication de nombreuses variétés de wollastonite synthétique dans ce pays comprend le traitement des mélange initiaux de matières premières à des températures et pressions élevées[62].

A son tour Regueiro[106], a décrit un processus de synthèse de la wollastonite en laboratoire dans son papier de recherche basé sur la calcination à 1050°C d'une charge riche en diatomées provenant de décharges de gisements de diatomées d'Hellin (Albacete en Espagne). Les résultats montrent qu'il est viable d'obtenir de la wollastonite en utilisant des roches riches en diatomées naturel. De sa part Khater[107], a préparé des échantillons en céramique à partir de déchets d'industries cimentière et de boues de céramique produites lors de la fabrication de glaçure céramique.

Les échantillons de céramique préparés contenaient respectivement 10 à 80% (en poids) de poussière de ciment de dérivation et 90 à 20% (en poids) de boue de céramique. Ces derniers ont été formés dans des moules en forme de disque en utilisant le pressage uniaxial (20 MPa) puis frittés à une de 1100°C pendant une heure. Les résultats obtenus après analyses par diverses techniques (XRD, FTIR, BET, SEM ...etc.) montrent que les échenillions sont principalement composés de phases de wollastonite et de gehlénite avec de fins cristaux à grains grossiers. Le produit final possédait une densité allant de 1.280 à 1.574 g/cm<sup>3</sup>, une porosité ouverte allant de 43.2 à 58.1%, ce qui les rend adaptés aux applications de matériaux de construction.

Alors *Owoeye*[108] dans son travail de recherche, dans lequel des vitrocéramiques en wollastonite comme phase cristalline principale été préparés à partir de déchets de verre de Na<sub>2</sub>O – CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>, avec addition d'agents de nucléation tels que TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> et ZnO respectivement en utilisant un frittage de cristallisation de contrôle traiter. Deux compositions de corps de verre libellées GC1 et GC2 respectivement ont été préparées comprenant un ajout variable d'agents de nucléation. Les corps ont ensuite été soumis à un processus de frittage-cristallisation contrôlé dans un four à moufle électrique à une température de 1000°C pendant 4 h. La composition de la phase a montré que la wollastonite était la phase cristalline.

*Vakalova*[82]a montré que la synthèse en phase solide de la wollastonite est principalement affectée par les propriétés structurales et minéralogiques du réactifs siliceux (sa composition-minéralogie, pureté) est son état amorphe où cristallin et sa granularité. L'auteur a conclu que la synthèse de la wollastonite en phase solide se produit souvent dans les mélanges contenant du carbonate de calcium et de la silice amorphe (microsilice) ou semi-cristallin (gaize ou diatomite), ces mélanges donnant de 92 à 96% de wollastonite à 1200 °C.

Dans son travail *De Aza*[109],a obtenu une poudre de céramique de Pseudowollastonite ( $\alpha$ -CaO·SiO<sub>2</sub>) d'une granulométrie moyenne de 2 à 3  $\mu$ m par une réaction en phase solide à 1500°C pendant 2 h à partir d'un mélange stœchiométrique de carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) et de silice(SiO<sub>2</sub>). D'où des barres de Pseudowollastonite ont été obtenues par pressage isostatique à froid à 200 MPa, suivi d'un frittage à 1400°C pendant 2 h avec une vitesse de chauffage de 5°C/min. Les barres ont été découpées en pastilles mesurant 5 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur.

*Pogrebenkov*[82] a rapporté que la synthèse en phase solide de la wollastonite est principalement affectée par les propriétés structurales et minéralogiques de la matière première siliceuse, de sa composition chimique et minéralogique (pureté et présence de composant amorphe) et sa granularité, ainsi que les variations du comportement de changement de phase

à haute températures. Dans son travail, la synthèse de la wollastonite se produit le plus complètement dans les mélanges de carbonate de calcium avec une silice amorphe (microsilice) ou semi-cristallin (diatomite), donnant 92 à 96% de wollastonite à 1200 °C. Pour les silices naturelles à base de quartz (marshallite), le rendement en wollastonite ne dépasse pas 60 à 80%. La synthèse de wollastonite en phase solide dans des mélanges de siliceux amorphe ou semi-cristallin avec des quantités variables de CaO (10 à 50%<sub>en poids</sub>) produit une d'une densité de 1.1 à 1.7 g/cm<sup>3</sup> avec une résistance à la compression de 28 à 76 MPa.

Mardina[110] a synthétisé la b-wollastonite à partir de SiO<sub>2</sub> amorphe et de la cendre de feuilles de bambou (BLA) et de CaO dérivé de meretix shell (MMS) en utilisant une réaction à l'état solide. Les résultats montrent la formation d'une phase unique de b-wollastonite, après calcination à 900, 1000 et 1100°C, d'une morphologie aciculaire avec une taille moyenne de grains de 0.28, 0.33 et 0.71 mm respectivement.

Obeid[6] a obtenu une wollastonite (CaSiO<sub>3</sub>) par la méthode de réaction à l'état solide à une plage de température de 1050-1250°C à partir de matières premières locales, (sable de silice et calcaire...etc.); ainsi que des produits chimiques purs sous forme de carbonate et de quartz avec et sans ajout de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en tant que minéralisé.

Les produits résultants sont étudiés en utilisant les techniques XRD et SEM. De la β-wollastonite a été obtenue à 1050°C et transformée en Pseudowollastonite (α-CaSiO<sub>3</sub>) à 1150°C en raison de la présence de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Alors que les produits chimiques purs n'ont pas donné de wollastonite à cette plage de température 1050~1150°C. Au fur et à mesure que la température augmentait jusqu'à 1400°C, les échantillons expérimentaux et standard ont été fondus.

### **II-4-3. Méthodes de synthèse par la méthode hydrothermale**

Parmi les méthodes simples envisagée à la synthèse de silicates de calcium artificielles, basées sur la réaction dans un environnement aqueux et à température et pression élevées en compte la méthode dite hydrothermale. D'où, ce mot « Hydrothermal » remonte géophysiciens[111] travaillant sur les équilibres de phases hydrothermales depuis le début du XXe siècle. Parmi les scientifiques qui ont fait l'objet de recherches dans ce domaine, on ne peut manquer de mentionner le scientifique *George W. Morey* de la « Carnegie Institution » qui devienne t plus tard « *Percy W. Bridgeman* de l'Université de Harvard ». Ce chercheur a beaucoup travaillé pour déterminer les paramètres (température et pression) nécessaires aux réactions hydrothermales.

Cette technique de synthèse dépend fortement à la solubilité des minéraux (température et pression). Alors que les réactions se déroulent dans un dispositif constitué d'un récipient (sous

pression et température) appelé autoclave, dans lequel les réactifs sont fournis avec de l'eau (ou d'autres supports) ; en tout maintenant un gradient de température entre les côtés opposés de l'autoclave. Au côté chaud, le soluté se dissout, tandis qu'à l'autre côté plus froid, il se dépose sur un cristal germe, faisant croître le cristal souhaité[111]. Donc cette technique repose sur l'opportunité de l'eau ( $H_2O$ ) à modifier les propriétés des réactifs (solubilité, vitesse de diffusion, réactivité) quand elle est soumise à haute température et pression[112]. Dans de telles conditions, la synthèse des nouveaux silicates (obtenus précédemment à des températures élevées) est demeurée possible. Cette synthèse présente plusieurs avantages par rapport aux méthodes précédentes (réaction en phase solide à haute température); elle est prometteuse pour une vocation industrielle[113].

Côté technique, cette technique offre de nombreuses possibilités pour la synthèse des nouvelles particules, dont la composition, la forme et la morphologie sont bien déterminés et maîtrisables. Grâce à la possibilité de varier de nombreux paramètres (température, pression de vapeur, durée de synthèse, composition chimique des solutions hydrothermales... etc.) qui permet de contrôler le processus avec une grande souplesse[113][112]. Contrairement aux méthodes précédentes (phase solide à haute température), cette méthode de synthèse permet également d'obtenir des hydrosilicates de calcium ou autrement dit des silicates de calcium hydratés (C-S-H, tobermorite, xonotlite, ... etc.), qui sont d'un intérêt technologique très élevé. D'où, ils sont largement utilisés dans diverses applications. Il faut bien noter dans cette partie que la formation d'hydrosilicates de calcium (C-S-H) d'une certaine composition stœchiométrique est l'étape principale de la synthèse du monosilicate de calcium anhydre  $CaSiO_3$  (wollastonite).

Zulumyan[114] a mis en évidence une méthode en deux étapes pour la synthèse de  $\beta$ -wollastonite, la première étape consiste à un traitement hydrothermal d'une suspension préparée à partir de dioxyde de silicium ( $SiO_2$ ) et d'hydroxyde de calcium [ $Ca(OH)_2$ ] et la deuxième consiste à une calcination. Mais cette méthode exagère un traitement durant des heures (forte dépense d'énergie). Cependant, cette dépense peut-être évitée si de la silice amorphe est utilisée comme matière première. D'où l'hydrosilicate de calcium peut être produit à partir de cette silice. De plus, lors de la calcination, ces composés commencent à se transformer en  $\beta$ -wollastonite à des températures de 800 à 810°C.

Le système  $CaO-SiO_2-H_2O$  est un peu compliqué par rapport aux autres systèmes ternaires en termes de nombre de composés individuels. À ce jour, il existe des résultats sur l'existence

de plus de 30 hydrosilicates de calcium individuels, dont 11 entre eux sont naturels; cependant, presque la quasi-totalité parmi eux peuvent être obtenus synthétiquement[62][100][104].

Généralement, les hydrosilicates de calcium diffèrent les uns des autres par leurs teneurs en eau (eau de structure ou l'eau liée). A l'heure actuelle, il existe pas mal de chercheurs qui ont déjà travaillé sur les hydrosilicates de calcium à travers le système  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ; que ce soit dans des conditions normales ou hydrothermales[104]. D'où, Kukolev[100] à présenter des données récapitulatives sur les conditions de formation et d'équilibre des composés stables du système  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  en fonction de la température et du rapport molaire  $\text{CaO:SiO}_2$ . En revanche et au cours des trois dernières décennies, un certain nombre de travaux ont été consacrés à l'étude des propriétés physicochimiques et aux applications technologiques probables des hydrosilicates de calcium (C-S-H).

D'où le Tableau II-1 présente quelques données des hydrosilicates (C-S-H), ce sont les premiers ancêtres de wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ), car ils sont basés sur des chaînes identiques que celle de la wollastonite. Cette dernière (wollastonite) peut être facilement obtenue par une déshydratation totale de ces hydrosilicates(C-S-H). Dans ce tableau( Tableau II-1), l'abréviation  $\text{C}_r\text{S}_m\text{H}_n$  utilisée, est équivalente à la formule  $(r\text{CaO} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ [62][100][115][104].

Dans les travaux de Kukolev et Gorshkov[100][115], les compositions d'hydrosilicates de calcium synthétiques C.S.H (I) et C-S-H (II) ont été étudiées. Alors que d'hydrosilicates de calcium de type tobermorite ont été obtenus avec un rapport molaire  $\text{CaO:SiO}_2$  variable entre 0.6 et 1.5 a et c une quantité variable d'eau de structure (0.5~2.5) :

- $(0.6\sim 1.5) \text{CaOSiO}_2\text{H}_2\text{O}$  ;
- $(0.8\sim 1.5) \text{CaOSiO}_2(0.5\sim 2.5) \text{H}_2\text{O}$ [112];

Tandis que le C.S.H (II), l'autre type d'hydrosilicate de calcium de type tobermorite partiellement cristallisé avec un rapport  $\text{C:S} = 1.5\sim 2$ [114] et une teneur en eau liée difficilement déterminée(*une description détaillée de C-S-H (I) et C-S-H (II) a été exposée dans le travail:*

- $(1.5\sim 2.0)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (1\sim 4)\text{H}_2\text{O}$
- $(1.7\sim 2.0)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [62].

D'après ce qui précède, il est clair qu'il existe des différences dans la description de certains hydrosilicates par différents auteurs. Mais la description la plus complète est exposée dans le travail de Gorshkov[115] Il a noté également dans le travail de Kukolev[100] que la structure de l'okénite, la xonotlite, la foshagite et l'hillebrandite prédétermine la formation de la wollastonite lors la déshydratation. Pour ces hydrosilicates, ce fait peut être expliqué par la présence dans leurs structures d'une périodicité (répétition) de  $(\text{Si}_6\text{O}_{17})_2$ , qui forment des chaînes de



wollastonite lors de la recristallisation à haute température[118][119]. La xonotlite est l'hydro-silicate de calcium le plus stable thermodynamiquement avec un rapport stœchiométrique dans une large plage de températures (90~600°C)[62][104]. Ce composé se déshydrate à 300~400°C, puis se recristallise vers 750°C par une transformation chimique en  $\beta$ -wollastonite[62]. Ainsi, la xonotlite peut être considérée comme un composé de transition des hydrosilicates de calcium, riches en eau liée, à la wollastonite.

**Tableau II-1 Hydrosilicates de calcium[116][117]**

Nom	Formule stœchiométrique	Densité (g / cm <sup>3</sup> )
Gillebrandit	C <sub>2</sub> SH <sub>1</sub> [100];C <sub>2</sub> SH[115]	2.69
Afwillite	C <sub>3</sub> S <sub>2</sub> H <sub>3</sub> [100][115]	2.64
Foshagit	C <sub>4</sub> S <sub>3</sub> H <sub>1.5</sub> [100];C <sub>4</sub> S <sub>3</sub> H[115] C <sub>5</sub> S <sub>3</sub> H <sub>3</sub> [115];C <sub>3</sub> S <sub>2</sub> H <sub>2</sub> [115]	2.36-2.73
Xonotlite	C <sub>6</sub> S <sub>6</sub> H[100];C <sub>6</sub> S <sub>6</sub> H <sub>1.6</sub> [52] C <sub>5</sub> S <sub>5</sub> H[115];CSH <sub>0.18</sub> [62];C <sub>3</sub> S <sub>3</sub> H[115]	2.70- 2.51 2.67-271
Riverside	C <sub>5</sub> S <sub>6</sub> H <sub>1.5</sub> [100];C <sub>5</sub> S <sub>6</sub> H <sub>3</sub> [115]	2.6
Tobermorite	C <sub>5</sub> S <sub>6</sub> H <sub>5</sub> [100];C <sub>5</sub> S <sub>6</sub> H <sub>4.8</sub> [115]	2.42-2.44
Plombrite	C <sub>5</sub> S <sub>6</sub> H <sub>10.5</sub> [52];C <sub>5</sub> S <sub>6</sub> H <sub>9</sub> [100];C <sub>5</sub> S <sub>6</sub> H <sub>11</sub> [115]	2.04
Gyrolite	C <sub>2</sub> S <sub>3</sub> H <sub>2.5</sub> [115];C <sub>2</sub> S <sub>3</sub> H <sub>1.75</sub> [52] C <sub>2</sub> S <sub>3</sub> H <sub>2</sub> [115];C <sub>8</sub> S <sub>12</sub> H <sub>9</sub> [115]	2.39-2.33 2.34-2.45
Okénite	CS <sub>2</sub> H <sub>2</sub> [100][115]	2.33- 2.41
Truscotite	CS <sub>2</sub> H <sub>0.67</sub> [100];C <sub>6</sub> S <sub>10</sub> H <sub>3</sub> [115]	2.35-2.47
Nekoit	C <sub>3</sub> S <sub>6</sub> H <sub>6</sub> [100][115];C <sub>3</sub> S <sub>6</sub> H <sub>2</sub> [62];3S <sub>6</sub> H <sub>8</sub> [115]	2.21-2.24

De ce qui précède, on peut conclure que les hydrosilicates de calcium (C.S.H) sont des composés chimiques de composition variable, formés à la suite de la décomposition des solutions interstitielles solides dans le système CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. La raison de la décomposition des solutions solides est la grande différence dans les tailles des atomes de calcium, de silicium, d'oxygène et d'hydrogène. Une solubilité limitée à l'état solide conduit à la formation des solutions sursaturées et donc des composés instables. D'où la température, la présence d'impuretés dans le système, la nature de silice (la méthode de sa préparation) sont des principaux facteurs affectant largement les propriétés physicochimiques et rhéologiques des hydrosilicates de calcium formés. Autant que ces conditions changent, ces hydrosilicates passent d'un type à l'autre. Tout cela permet de conclure que les hydrosilicates de calcium sont des composés métastables de composition variable[120].

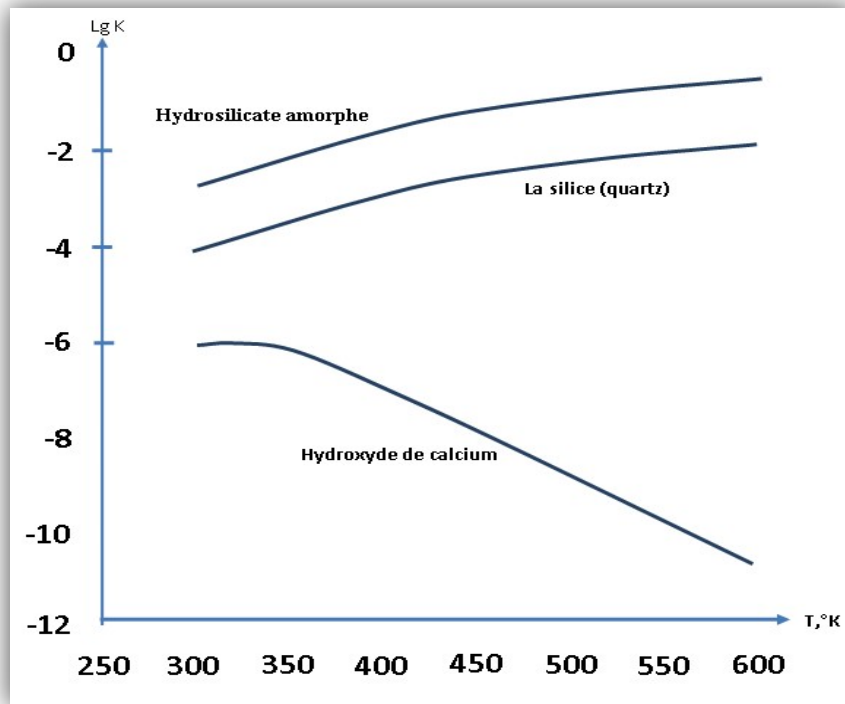
Comme déjà évoqué, la synthèse hydrothermale implique la production de produits cristallins, dans des conditions qui simulent les processus physico-chimiques de formation de minéraux à l'intérieur de la terre dans la croûte terrestre. Elle est basée sur la capacité de l'eau (ou

généralement les solutions aqueuses) à dissoudre des composés difficilement solubles (certains oxydes, carbonates, sulfates, sulfures, silicates... etc.) à haute température et pression.

En pratique, la méthode hydrothermale est mise en œuvre à des températures et des pressions élevées à l'aide d'un équipement nommé l'autoclave[113][121]. D'où le choix du solvant n'est pas limité uniquement à l'eau et aux solutions aqueuses, mais inclut aussi d'autres solvants polaires et non polaires (synthèse solvothermique) tels que le toluène, le benzène, l'alcool... etc.[112]. Alors que le temps de traitement, il peut varier de 10 minutes à quelques jours.

Dans la littérature scientifique, la synthèse hydrothermale des hydrosilicates de calcium est le plus souvent réalisée à partir des matières premières peu solubles contenant du calcium et / ou de la silice (par exemple, gypse, craie, calcite, sable de quartz, diatomite... etc.). En effet, la haute pression augmente le point d'ébullition, de sorte que le processus se déroule à une température plus élevée que dans des solutions aqueuses à pression atmosphérique. Par la suite, l'augmentation de la température, augmente à son tour la solubilité des deux substances puis enclenche une réaction chimique entre eux. Par conséquent, la cristallisation des hydrosilicates de calcium à partir de la phase liquide se déroule lentement (comparativement à la précipitation dans des conditions normales); pour donner naissance à des produits de synthèse sous la forme de nano poudres/files mono dispersées[112]. Il existe toute une revue sur la cinétique de la synthèse des hydrosilicates dans le travail de *V. A et al*[62]. Ce dernier à noter qu'ils existent à la fois des paramètres affectant la vitesse de la réaction chimique, tels que la solubilité du  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et  $\text{SiO}_2$  dans les conditions hydrothermales, la surface spécifique du dioxyde de silicium initial, la vitesse de diffusion mutuelle des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et celle du dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) dans le milieu réactionnel. D'après lui[62], la solubilité du  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dans l'eau se diminue avec l'augmentation de la température et du pH (inversement proportionnelles), tandis que la solubilité du  $\text{SiO}_2$  dans l'eau, augmente avec l'augmentation du pH et du température (proportionalité directe). Il est à noter aussi que pour la préparation d'une suspension aqueuse de chaux éteinte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et de silice ( $\text{SiO}_2$ ), la chaux se dissout rapidement que la silice. Mais cette propriété s'inverse lors de l'augmentation de la température, la situation change complètement comme il est schématisé sur la Figure II-3.

La solubilité de la silice  $\text{SiO}_2$  dans l'eau dépend également de la taille des particules, et de la proportion de la phase amorphe dans cette dernière[122][104][123].



**Figure II-3** Dépendance de la solubilité de la silice, la chaux et l'hydrosilicate de calcium amorphe en fonction de la température [122]

D'après *Chinner*[123], le processus de dissolution de la silice (gel de silice, verre de quartz, quartz cristallin) est visionné d'un point de vue thermodynamique. Mais il faut noter qu'avec une augmentation de la concentration de CaO en solution, la solubilité du SiO<sub>2</sub> diminue fortement[104]. La composition chimique du produit via la synthèse hydrothermale est fortement influencée par la dispersion des réactifs initiaux (silice, oxydes de calcium). Il a été noté que la formation d'hydrosilicates dans des conditions hydrothermales se déroule généralement en deux étapes :

- Dans un premier temps, des phases plus riches en oxyde de calcium apparaissent en premier, à la suite d'une sursaturation importante de la suspension de Ca(OH)<sub>2</sub> pendant cette période ces phases passent ensuite lentement en autres phases avec un rapport molaire plus faible de CaO:SiO<sub>2</sub>. Ce processus est dû à une diminution de la concentration de Ca(OH)<sub>2</sub> suite à sa consommation lors de la réaction et à une augmentation de la concentration de SiO<sub>2</sub> dans le milieu réactionnel[104][100].

- En deuxième lieu, l'augmentation de la température de la réaction (°C) hydrothermal, diminue la durée de vie des phases intermédiaires existantes[100][104].

*Tyulnin*[62] a constaté que lors de l'utilisation de quartz et de chaux d'une surface spécifique, respectivement, égale à 3000~4000 et 26 cm<sup>2</sup>/g, le processus de formation d'hydrosilicates de

calcium s'est déroulé en une seule étape[62]. Ils ont constaté que la valeur limite de la dispersion de  $\text{SiO}_2$ , qui détermine la possibilité de formation de l'hydrosilicates de calcium (C.S.H) en une seule étape, diminue avec l'augmentation de la température de réaction.

Dans son travail, *Spudulis*[124], dans lequel, des cristaux de xonotlite ont été synthétisés par voie de synthèse hydrothermale à partir de  $\text{CaO}$  et  $\text{SiO}_2$  avec un rapport molaire Si:Ca stœchiométrique. Alors que la morphologie et leurs mécanismes de formation ont été explorés en prenant les différentes silices sources en compte. En outre ; par la voie hydrothermale en autoclave rotatif (2 et 4 heures) à  $200^\circ\text{C}$ . L'auteur a examiné comment les conditions de la synthèse hydrothermale influencent la structure cristalline de la xonotlite et sa morphologie. D'où ce dernier a utilisé de la silice amorphe avec un rapport molaire stœchiométrique (égale à 1) avec un rapport eau-solides  $W/S = 10$  et  $15$  respectivement. Au cours de la synthèse (de 4 heures à  $W/S = 15$ ), des fibres de xonotlite bien formées (0.2 mm de diamètre) ont été obtenues d'après cet auteur. Alors que dans les mêmes conditions, avec  $W/S = 10$ , la xonotlite obtenue était mal formée, elle est caractérisée avec des fibres de 0.07 mm de diamètre.

A son tour *Fei*[125], a pu synthétiser par une voie hydrothermale des longues fibres de xonotlite sans instruments spéciaux ni conditions de synthèse précises. D'où il a conclu que **l'effet du pH** sur la cristallisation et la morphologie des fibres de xonotlite synthétisées a été un paramètre clef. Ces résultats ont indiqué que les différentes valeurs de pH ont peu d'effet sur la cristallinité de la xonotlite synthétisée, mais ont un impact très important sur la morphologie des fibres de xonotlite. Plus le pH est élevé, plus les fibres de xonotlite sont notamment pour les valeurs de pH sont comprises entre 12.0, 12.5, 13.0 et 13.5.

Il a constaté également que à  $220^\circ\text{C}$  pendant 15 h ; et dans un milieu très basique ( $\text{pH} = 13.5$ ), la formation des fibres de xonotlite de 10 à 30  $\mu\text{m}$  de longueur et de 100 à 200 nm de diamètre demeure possible.

Des scories de carbure ont été utilisées pour la première fois comme matériaux calcaires pour préparer la xonotlite par synthèse hydrothermale dynamique dans le travail de recherche de *CaO*[126]. Les effets et les paramètres de synthèse hydrothermale sur la microstructure et la morphologie de la xonotlite, ont été étudiés. Les matières premières étaient des mélanges de  $\text{CaO}$  (préparé par calcination de laitier de carbure à différentes températures pendant 2 h) et de la silice (avec un diamètre médian des particules inférieur à 75  $\mu\text{m}$ ). Puis, ces réactifs ont été introduits sous agitation dans une autoclave de 1 L, avec rapport molaire  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  de 1:1 rapport pondéral eau/solide de 30:1 pendant de durées de temps de 00 :00 à 10 :00<sup>h</sup> et à une température de 205 à  $225^\circ\text{C}$ . Les résultats ont conclu que le laitier de carbure après une calcination appropriée pourrait être utilisé pour préparer de la xonotlite pure. Tandis que les

différentes températures de calcination ont peu d'effet sur la cristallinité de la xonotlite synthétisée, mais ont un impact important sur la morphologie des particules secondaires. Dans le même travail, de la Xonotlite a également été synthétisée à partir de CaO pur dans les mêmes conditions expérimentales que celle préparée à partir de laitier de carbure calciné à des fins de comparaison. L'auteur a confirmé qu'une faible quantité d'impuretés dans le laitier de carbure n'a aucun effet sur le mécanisme de synthèse hydrothermale de la xonotlite à partir du laitier de carbure ; et que les différentes méthodes de prétraitement du laitier de carbure ont un impact important sur la cristallinité et la morphologie des particules secondaires de xonotlite.

Des nanofibres de Xonotlite ont été à la fois synthétisées par *Li*[127] dans des conditions hydrothermales via le contrôle du temps de réaction et de la température combinées avec un tensioactif cationique comme matrices. Le résultat a montré qu'un long temps de réaction et une faible température de réaction favorisaient la formation de nanofibres de xonotlite. Les nanofibres obtenues à 180°C pendant 30h en présence de tensioactif cationique ont des rapports d'aspect élevés supérieurs à 100 avec des diamètres de 50 à 200nm.

Des compositions à base de xonotlite pure et celles contenant de l'oxyde de magnésium ont été synthétisées en autoclave sous pression de vapeur autogène à des températures de 200, 225 et 250°C pendant 20 h par *Milestone*[128].

D'après les résultats, l'auteur a conclu que les produits de synthèse possèdent une bonne stabilité dimensionnelle lorsqu'ils sont fabriqués à partir de matières premières pertinentes.

Une méthode originale de synthèse hydrothermale de la xonotlite en autoclave utilisant du quartz et de l'hydroxyde de calcium à 250~300°C pendant 72 heures est proposée par *Tyulnin*[116]. Dans laquelle l'auteur rapporte que le quartz se dissout et réagit avec le Ca(OH)<sub>2</sub>, et la xonotlite est obtenue sous forme de cristaux fibreux.

*Yazdani*[129], a mis en évidence une méthode hydrothermale à la synthèse de la wollastonite. Dans laquelle, du nano silice et carbonate de calcium ont été utilisés comme principales matières premières et le chlorure de sodium comme minéralisateur. Six combinaisons différentes ont été préparées avec des rapports molaires SiO<sub>2</sub>:CaO (0.54~1) et une teneur en solides de 50% (en poids). Ensuite, les réactifs ont été traités hydrothermiquement dans un autoclave pour des temps de 12 h à 130 °C à une pression de 1.5 at. Par la suite, les échantillons ont été séchés à 150 °C pendant 8 h, puis calcinés à 1000°C durant 5 h. La microstructure et les analyses de phases ont été étudiées en utilisant la microscopie électronique à balayage (SEM) et la diffraction des rayons X (XRD). Enfin, un mécanisme en trois étapes a été proposé pour la synthèse hydrothermale de la wollastonite. Les résultats ont montré qu'en utilisant de la nano-silice, l'obtention d'une fine wollastonite est possible.

En outre; une poudre wollastonite aciculaire a été préparée avec succès en utilisant le  $(\text{NaSiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$  et le  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  comme matières premières via une synthèse hydrothermale puis calcination en deux étapes a été également reportée par *Wu*[130]. D'où de la scawtite  $(\text{Ca}_7\text{Si}_6(\text{CO}_3)\text{O}_{18} \cdot 2(\text{H}_2\text{O}))$  et la xonotlite ont été synthétisées successivement.

La wollastonite aciculaire a été préparée via la xonotlite synthétisée par calcination. La température de la réaction hydrothermale, le rapport eau/solide et le temps de réaction ont été étudiés. Les résultats ont montré que la poudre de wollastonite aciculaire pouvait être préparée efficacement après le traitement hydrothermique de la scawtite à  $260^\circ\text{C}$  (2 heures) avec un rapport eau/solide de 6:1 en utilisant synthétique puis la calcination à  $800^\circ\text{C}$  pendant 2 heures.

Une autre méthode hydrothermale a été utilisée pour l'obtention de la wollastonite[129]. D'où une Nano-silice, et du carbonate de calcium ont été utilisés comme matières premières. Différentes suspensions ont été préparés préalablement avec des rapports molaires  $\text{SiO}_2:\text{CaO}$  de 0.54, 0.8 et 1.0 respectivement. Ensuite, les réactifs ont été traités hydrothermalement dans un autoclave pendant 2 h à  $200^\circ\text{C}$  à des pressions de 3, 5 et 7 at. Puis les échantillons ont été séchés à  $150^\circ\text{C}$  pendant 8 h puis ont été calcinés à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 5 h. Les résultats ont montré qu'il y'a une proportionnalité linéaire entre la pression et la quantité de la wollastonite obtenue, (plus la pression est élevée, plus la quantité de wollastonite obtenue est considérable). Le travail a conclu aussi qu'à toutes les pressions utilisant de la silice, une suspension avec 50% (en poids) avec un rapport molaire  $\text{SiO}_2:\text{CaO}$  de 0.8 a donné les résultats optimaux tandis qu'en utilisant de la nano silice, le rapport molaire  $\text{SiO}_2:\text{CaO}$  optimal était 1.

Une méthode combinant la synthèse hydrothermale et la microémulsion[131] a été également utilisée pour l'obtention des nanofils de wollastonite monodispersés d'un diamètre de 20 à 30 nm et jusqu'à des dizaines de micromètres de longueur ont été obtenus en deux étapes, une réaction hydrothermique en premier puis une calcination à  $800^\circ\text{C}$  pendant 2 h. D'où les nanofils de tobermorite ont été complètement transformés en wollastonite, tout préservant la structure initiale en fil.

La  $\beta$ -wollastonite ( $\beta\text{-CaSiO}_3$ ) a été synthétisée par *Ismail*[132] à partir d'une cendre de balle de riz et de carbonate de calcium. Après un autoclavage suivi d'un frittage à 8 h et 2 h une phase  $\beta$ -wollastonite a été obtenue. L'auteur a conclu que l'introduction de l'étape d'autoclavage a favorisé la formation avec succès de la  $\beta$ -wollastonite à partir d'une réaction entre la cendre de balle de riz et l'oxyde de calcium.

*Chan*[133] a utilisé une voie hydrothermale verte et contrôlable pour l'obtention des nanofibres de wollastonite. D'où il a étudié l'effet des paramètres de synthèse sur le rapport d'aspect

(SWN) ; ainsi que le mécanisme de formation hydrothermale. La synthèse a été menée dans différentes conditions avec un milieu réactionnel contenant différentes compositions d'éthanol à diverses températures (160°C~240°C) pour des durations allant de 8 h à 32 h.

*Lin*[134] a synthétisé des nanofils monocristallins de  $\beta$ -wollastonite ( $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub>) via une méthode hydrothermale simple, en l'absence de tout préforme ou tensioactif en utilisant des sels inorganiques simples comme matières premières. Cette méthode se caractérise par un rendement élevé, une basse température et une réaction douce, ce qui permettra une production à grande échelle à faible coût. En premier temps des nanofils de Xonotlite [Ca<sub>6</sub>(Si<sub>6</sub>O<sub>17</sub>).(OH)<sub>2</sub>] ont d'abord été obtenus après un traitement hydrothermique à une température inférieure de 200°C pendant 24 h, et après avoir été calcinés à 800°C pendant 2 h, les nanofils de xonotlite se sont complètement transformés en  $\beta$ -wollastonite les nanofils et la structure en forme de fil ont été retenue. Les nanofils de  $\beta$ -wollastonite synthétisés avaient un diamètre de 10 à 30 nm et une longueur allant jusqu'à des dizaines de micromètres. Un mécanisme de croissance possible des nanofils de  $\beta$ -wollastonite a également été proposé.

*Ogur*[135] a synthétisé une poudre de silicate de calcium hydraté (C.S.H) contenant plus de 60% (en poids) de xonotlite (le reste étant de la tobermorite, de la scawtite et de la calcite) a été produite à partir de chaux (CaCO) et de verre sodo-calcique ordinaire recyclé par une simple voie de synthèse hydrothermale. L'analyse thermogravimétrique n'a démontré qu'une perte de poids d'environ 20% jusqu'à 800°C (à peu près à la température de transformation des C.S.H en wollastonite), atteignant un plateau dans la plage de température de 800 à 1200°C.

#### **II-4-4. Méthodes de synthèse sol gel**

La méthode sol-gel est basée sur la gélification de substances inorganiques dans des sols aqueux ou sur l'hydrolyse et la polymérisation de composés organométalliques[113]. La date de naissance de la synthèse sol-gel des matériaux silicatés est associée à 1844, lorsque le technologue français *J.J. Ebelmen* on a d'abord obtenu le tétraéthoxysilane Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>[136].

En 1846, *Ebelmen* a découvert la capacité du tétraéthoxysilane à s'hydrolyser[137].

Le tétraéthoxysilane est devenu le précurseur le plus largement utilisé pour la synthèse sol-gel[138][139][140].

Des concepts tels que les procédés «sol-gel», la technologie «sol-gel» sont apparus bien plus tard que les premières études dans ce sens[138][139]. Le développement d'une technologie sol-gel pour la production de matériaux silicatés techniquement précieux a été réalisé par des chercheurs soviétiques et bien d'autres[138][139][140][141][142]. Le nom collectif de cette



méthode - technologie sol-gel, souligne que les processus qui se produisent sont basés sur la transition d'une solution colloïdale (*sol*) à un précipité colloïdal (*gel*).

Traditionnellement, la méthode sol-gel est comprise comme un ensemble d'étapes, comprenant la préparation d'une solution de précurseur, son transfert séquentiel d'abord dans un sol, puis dans un gel, vieillissement ultérieur, séchage et traitement thermique du produit.

Récemment, ce terme est souvent utilisé pour désigner des processus dans lesquels l'un de ces étapes[112]. Les dispersions aqueuses de silicates colloïdaux (granulométrie de l'ordre de la dizaine de nanomètres) à de très faibles concentrations (fraction massique de l'ordre de 0,01%) sont stables[139].

Dans le travail de *Kenzhaliyev*[143], des silicates de calcium ont été obtenus par la méthode sol-gel à partir de solutions alcooliques aqueuses de tétraéthylorthosilane  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  et de nitrate de calcium  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Le mélange réactionnel avec le rapport stœchiométrique  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 = 1 : 1$  a été agité à température ambiante pendant 2 heures. A une température de  $90^\circ\text{C}$  pendant 24 heures, le sol résultant était converti en gel. Le xérogel a été cuit à une température de  $1150^\circ\text{C}$  pendant 1 heure et la pseudo-wollastonite a été obtenue sous la forme d'une poudre fine avec une granulométrie de 50 à 60 nm.

L'apparition d'inter-croissances entre les particules lors de la cuisson a conduit à l'élargissement des particules à une taille de 100~200 nm. Ainsi, les procédés sol-gel permettent d'obtenir des poudres nanométriques d'hydrosilicates et de silicates de calcium, utilisables comme base pour la création de matériaux fonctionnels composites (pigments, phosphores, catalyseurs... etc.).

*Papynov*[144] a décrit une méthode originale de synthèse sol-gel (model) de formes dispersées de wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ) nanostructurées, fonctionnalisée avec des nanoparticules d'or  $\text{CaSiO}_3/\text{Au-NPs}$ , ainsi que son composite de 20% d'hydroxyapatite  $\text{CaSiO}_3/\text{HAp}$ . La méthode décrit la formation d'un préforme macroporeuse de silice due à l'application d'un porogène polymère (latex) comme matrice. Les analyses TGA/DTA/DSC et XRD ont été utilisées pour étudier le processus de destruction de la matrice et la formation de phase de  $\text{CaSiO}_3$  cristallin dans la composition des échantillons. Les résultats de l'absorption physique de l'azote et de la porosimétrie au mercure ont montré que le latex polymère permet la formation de macropores (100-160 nm) qui correspondent à la taille de la matrice pour les échantillons  $\text{CaSiO}_3$  et HAp. La taille moyenne des pores du composite  $\text{CaSiO}_3/\text{HAp}$  était plus faible (pas plus de 100 nm), ce qui était associé au remplissage du volume poreux libre avec de l'hydroxyapatite. Il y avait

des pores de taille  $> 1 \mu\text{m}$ . Leur formation a été assurée par la destruction partielle de la carcasse de silice lors de la cuisson d'un gabarit. Le SEM a montré la morphologie de la wollastonite en forme d'aiguille et de son composite et a confirmé la formation de la structure macroporeuse des échantillons et même la distribution de particules d'or nanométriques (40 à 60 nm) dans la wollastonite.

*Ribas*[145] a synthétisé également des poudres cristallines de  $\alpha$ -wollastonite ( $\alpha$ -CaSiO<sub>3</sub>), ces dernières ont été préparées à basse température et en absence de solvants organiques, par la méthode sol-gel. Dans ce travail les mécanismes de formation de la  $\alpha$ -wollastonite ( $\alpha$ -CaSiO<sub>3</sub>) en utilisant comme matières premières de l'acide silicique et des sels inorganiques (CaCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O et Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O). Les, démontrent que la source de calcium influence fortement sur les caractéristiques des poudres résultantes (la pureté, la morphologie ...etc.). D'où l'auteur a conclu que lors de l'utilisation du CaCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, la phase  $\alpha$ -wollastonite a commencé à cristalliser en phase majoritaire à 700°C. La cristallisation complète de la  $\beta$ -wollastonite a été observée après la calcination à 1000°C pendant 5 h, tandis que les échantillons préparés avec Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O ne cristallisaient que la  $\alpha$ -wollastonite à 1200°C.

#### ***II-4-5. Méthodes de synthèse par la méthode de microémulsions***

L'utilisation de systèmes colloïdaux est spatialement limitée (microémulsions, micelles inversées, cristaux liquides, copolymères, biomolécules, latex...etc.).

Le principal avantage de la limitation spatiale de la zone de réaction, dans laquelle se forme la nanophase, est le haut degré de monodispersité des particules synthétisées, qui est nécessaire pour obtenir des matériaux aux caractéristiques fonctionnelles reproductibles[112][146][139][147][148][149][150][151].

L'utilisation de microémulsions comme base pour la synthèse de matériaux inorganiques à structure poreuse ordonnée a une histoire assez longue[112][151][147]. À l'heure actuelle, de tels matériaux ont été obtenus pour des composés d'éléments qui constituent plus de la moitié du tableau périodique de Mendeleïev[152]. *Avramenko*[153] a montré que l'utilisation d'émulsions siloxane-polyacrylate permet de synthétiser à bon escient de nouveaux matériaux fonctionnels (sorbant sélectifs pour résoudre des problèmes radioécologiques, catalyseurs magnétiquement contrôlés) avec une structure et des propriétés prédéterminées. Les microémulsions sont des systèmes colloïdaux liquides isotropes relativement stables sur le plan thermodynamique qui se forment spontanément lorsque deux liquides sont mélangés avec une solubilité mutuelle limitée et sont stabilisés par un film interfacial d'un tensioactif.

Les propriétés des microémulsions sont largement déterminées par la taille et la forme des microgouttelettes de la phase dispersée, ainsi que par les propriétés rhéologiques des limites d'interphase-couches d'adsorption[112]. L'étape préliminaire de la synthèse de nanoparticules en microémulsions est la dispersion de la phase aqueuse contenant les réactifs initiaux dans un liquide apolaire contenant des tensioactifs jusqu'à l'obtention d'une émulsion stable. Dans les microémulsions, la phase aqueuse est contenue dans un volume fermé d'une micelle et, par conséquent, est spatialement limitée[112].

Pour former des particules par interactions chimiques (précipitation), deux identiques (contenant le même tensioactif, avec le même rapport de phases aqueuse et organique) sont mélangés dans des microémulsions. Des microémulsions dont les phases aqueuses contiennent des réactifs de départ, par exemple des sels hautement solubles, qui forment la substance peu soluble requise après l'achèvement de la réaction.

La réaction pour obtenir les hydrosilicates de calcium provenant de microémulsions contenant du nitrate de calcium et du silicate de sodium[146]. Le N-hexane a été utilisé comme phase organique, comme les tensioactifs sont le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) et le n-pentanol. Pour préparer des solutions de microémulsion transparentes, des solutions aqueuses 0.6 M de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ont été utilisées. Une solution de microémulsion de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  a été ajoutée à une solution de microémulsion  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Au cours de la coalescence des microgouttelettes à la suite de la réaction d'échange d'ions, un précipité d'hydrosilicates de calcium s'y est formé. Ensuite, la suspension de microémulsion a été soumise à un autoclavage pendant 18 heures à une température de 200 ° C afin d'obtenir des nanofibres de tobermorite.

La poudre résultante a été séchée à 60°C pendant 48 h puis calcinée dans une étuve pendant 2 h à 800°C, le produit a été identifié comme tobermorite, et après calcination il devient du  $\beta$ -wollastonite. Il été conclu que la microémulsion hydrothermale la méthode est une méthode efficace pour la préparation de nanofibres de tobermorite, et l'utilisation de microémulsions dans les systèmes réactionnels permet de contrôler la morphologie des nanostructures[146]. Ainsi, le procédé de microémulsion pour la synthèse de silicates de calcium à partir de matières premières hydrosolubles disponibles contenant du calcium et des bandes (sels hydrosolubles) utilisant certains latex industriels comme systèmes colloïdaux limités spatialement est prometteur pour la production de grands lots de matériaux à structure poreuse ordonnée[152].

#### **II-4-6. Méthodes de synthèse par combustion en solution**

*Huang*[154] a synthétisé la wollastonite (pour la première fois) via une méthode de combustion à base d'un gel citrate-nitrate en utilisant de l'acide citrique comme

réducteur/carburant et du nitrate comme oxydant. Les résultats des poudres produites calcinées à 650°C pendant 2 h ont montrées que le produit résultant était une phase pure de wollastonite sans aucune autre impureté. Le produit final était très poreux avec une surface spécifique relativement élevée de 40.69 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. La taille moyenne des grains calculée à partir des mesures BET des poudres de calcination s'avère être de 50.7 nm.

De la wollastonite cristalline sans avoir besoin de traitements thermiques après la synthèse a été obtenue par *Nascimento*[155]. Dans laquelle, l'urée a été utilisée comme combustible. Le nitrate de calcium a été choisi comme source de calcium et la silice colloïdale a servi de source de silicium. L'effet de la quantité de carburant sur le processus de combustion a été aussi étudié. La température de la réaction de combustion a été suivie. Les produits obtenus ont été ensuite caractérisés par microscopie électronique à balayage (SEM), diffraction des rayons X(XRD) et surface spécifique. Les résultats ont montré que la synthèse par combustion fournit des poudres nanostructurées caractérisées par une surface spécifique élevée. Lorsqu'un excès d'urée a été utilisé, la wollastonite-2M a été obtenue avec une structure submicronique.

De sa part *Chakradhar*[156] a réussi la synthèse des poudres macroporeuses de wollastonite nanocristalline (CaSiO<sub>3</sub>) qui ont été préparées aussi via la technique de combustion en solution (standard), initié à basse température. Les effets de la température sur la formation de la phase cristalline, la quantité de porogènes et la taille des particules de CaSiO<sub>3</sub> la structure ont été étudiés. L'auteur a observé également que la wollastonite traitée entre 950 et 1200°C montre une seule phase de β-CaSiO<sub>3</sub> et α-CaSiO<sub>3</sub>, respectivement. Les résultats montrent aussi que les températures de transformation des phases de la poudre de wollastonite dérivée de la combustion en solution se sont avérées inférieures à celles des poudres obtenues via la méthode de réaction à l'état solide. Il a été observé que la taille moyenne des particules des CaSiO<sub>3</sub> recuit est comprise entre 29 et 50 nm. La densité de la poudre telle que formée est de 1.73 g.cm<sup>-3</sup> alors que la masse volumique apparente est de 2.321 g.cm<sup>-3</sup>, ce qui correspond à près de 80% de la densité théorique (2.91 g.cm<sup>-3</sup>). Les échantillons calcinés pendant 3 h à 950°C ont 51.1% de densité théorique avec une porosité de 17.5%, cependant, la porosité augmente avec la calcination et à 1200°C a une grande porosité de 31.6%. La microstructure et la morphologie ont été étudiées au microscope électronique à balayage (SEM) et il est intéressant de noter qu'avec l'augmentation de la température de calcination, les échantillons deviennent plus poreux et le diamètre des pores augmente de 0.25 à 8 μm. La surface des échantillons calcinés tels que formés à 950 et 1200°C était respectivement de 31.93, 0.585 et 3.48 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. La structure de

CaSiO<sub>3</sub> a été étudiée par <sup>29</sup>Si MAS RMN. La forme de la distribution qui a été examinée pour le CaSiO<sub>3</sub> tel que formé ainsi que pour l'échantillon calciné (950°C)[156].

La microstructure et la morphologie ont été étudiées au microscope électronique à balayage (SEM) et il est intéressant de noter qu'avec l'augmentation de la température de calcination, les échantillons deviennent plus poreux et le diamètre des pores passe de 0.25 à 8 µm. La surface spécifique des échantillons tels que formés, calcinés à 950 et 1200°C était de 31.93, 0.585 et 3.48 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, respectivement.

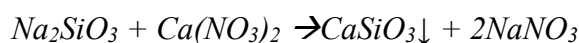
#### **II-4-7. Méthodes de synthèse par la précipitation chimique**

La méthode de précipitation chimique est l'une des méthodes de «chimie douce» les plus répandues et les plus demandées, qui permettent d'obtenir des composés inorganiques difficilement solubles à l'état nano dispersé[113] Le principe de cette méthode consiste à séparer les composants des solutions sous forme de composés peu solubles à la suite d'une réaction d'échange d'ions[157].

Lors de la précipitation d'hydrosilicates de calcium, une solution aqueuse de sels minéraux contenant des ions calcium (CaCl<sub>2</sub>...etc.) et des ions silicate (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>).

A la suite de la réaction d'échange d'ions qui se produit lorsque ces solutions sont mélangées, des noyaux cristallins de silicates de calcium hydratés difficiles à dissoudre se forment, et leur croissance et sédimentation se produisent.

Par conséquent, la formation des systèmes "précipité-solution" est caractérisée, d'une part, par l'interaction des réactifs et, d'autre part, les processus physiques simultanés de formation et de vieillissement d'une nouvelle phase solide[157]. En faisant varier les conditions de sédimentation, on peut augmenter significativement la surface spécifique du sédiment, modifier la morphologie des particules sédimentaires et réduire ou augmenter le temps de sédimentation[113][157]. Du silicate de calcium a été synthétisé avec une morphologie mixte composée de nanoparticules et de nanofils en utilisant du nitrate de calcium et du silicate de sodium comme réactifs, à 90°C pendant 17 jours et 25 jours dans des conditions de chauffage en reflux a été utilisée par *Khabooshani*[158]. Cette poudre nanométrique a été synthétisée depuis deux réactifs en solution avec une proportion stœchiométrique. La première est une solution de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (50 ml), la deuxième est une solution de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. D'où, les deux solutions ont été préparées à une concentration de 0.5 mol.l<sup>-1</sup>, Alors que 50 ml de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a été titrée dans une solution de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> sous agitation, selon la formule chimique[139]:



Une fois la précipitation est terminée, la synthèse a été réalisée par une voie de précipitation homogène dans un milieu acide et sous un chauffage à reflux à 90°C pendant diverses durées (17 et 25 jours) puis le précipité obtenu a été lavé deux fois avec de l'eau déminéralisée, filtré, relavé à l'éthanol. Le gel obtenu a été séché à 90°C pendant 24h jusqu'à l'obtention d'une poudre fine. Enfin, poudre obtenue a été calcinée à 800°C pendant 2h. Les résultats indiquent qu'un silicate de calcium pur avec une morphologie mixte à l'échelle nanométrique peut être facilement synthétisé dans des conditions pendant une longue durée de réaction. Tandis que l'augmentation du temps de réaction de 17 à 25 jours conduisait à former une morphologie mixte particule/fil à l'échelle nanométrique. Tandis que le diagramme XRD indique la formation d'une wollastonite en phase signal ( $\text{CaSiO}_3$ ).

#### **II-4-8. Méthodes de synthèse par la méthode de coprécipitation**

*Amin*[159] a synthétisé une Nanopoudre (76-150 nm) de  $\beta$ -wollastonite ( $\beta\text{-CaSiO}_3$ ), d'où il a mis en évidence une approche de coprécipitation. Cette méthode présente de grands avantages que ce soit en termes de matières premières bon marché, ou du rendement élevé, ou du temps de réaction réduit, ou de la simplicité. D'où, 100.09 g de  $\text{CaCO}_3$  et 212.14 g de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ont été dissous séparément dans 500 ml d'acide nitrique (20%) et 500 ml d'eau distillée, respectivement. Après avoir ajusté la valeur du pH de la solution de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  obtenue à 9.25 par l'ajout de  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (25%), (injectée rapidement dans la solution de silicate de sodium) avec une agitation vigoureuse jusqu'à l'obtention d'une suspension blanche laiteuse. Dans un milieu réactionnel de pH égale à 10.8 et d'un rapport molaire Ca:Si égale à 1. Le précipité résultant a été filtré, puis lavé avec de l'éthanol et de l'eau déminéralisée. La poudre résultante a été séchée à 60°C pendant 6 h, puis calcinée à 800, 900, 1000, 1100°C avec une vitesse de chauffage de 5°C/min à l'intérieur du four à moufle pendant 2 h. Enfin, une poudre blanche de  $\beta\text{-CaSiO}_3$  a été obtenue modifiée. Les résultats montrent qu'une wollastonite (parawollastonite de structure monoclinique) monophasique s'est formée à toutes les températures de calcination avec une texture de ver à soie unique. Les nanocristaux de  $\beta$ -wollastonite synthétisés avaient un diamètre de 76 à 150 nm et différentes morphologies à différentes suivant la température de calcination.

Dans une procédure de synthèse de poudres de  $\alpha$ -et  $\beta$ -Wollastonite via la méthode de coprécipitation, *Morsy*[7] a utilisé du  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ont d'abord été dissous séparément dans de l'eau distillée pour former des solutions de 0.1 mol L<sup>-1</sup>. Puis 200 ml de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ont été ajoutés à 200 ml de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  sous agitation magnétique. Ensuite, le récipient contenant la solution a été chauffé à 100°C pendant 2h. Le précipité formé

a été lavé trois fois avec de l'eau distillée, filtré, séché pendant une nuit à 100°C. Pour obtenir la poudre de  $\beta$ -Wollastonite, la poudre séchée précédemment a été frittée à 800°C pendant 2h tandis que pour l' $\alpha$ -Wollastonite, la poudre a été frittée à 1200°C pendant 2h. Les résultats montrent que la  $\beta$ -Wollastonite s'est formée à 800°C avec une granulométrie moyenne comprise entre 2 et 7  $\mu\text{m}$  et la  $\alpha$ -Wollastonite à 1200°C avec une granulométrie moyenne comprise entre 2 et 7  $\mu\text{m}$  respectivement.

En conclusion l'hydrosilicate de calcium stœchiométrique  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1:1$  sont synthétisés à partir d'une variété de matières premières contenant du calcium et du silicium dans des conditions hydrothermales, tandis que leur déshydratation donne naissance à la formation de la  $\beta$ -wollastonite qui se produit à des températures plus basses que la synthèse en phase solide.

La wollastonite synthétisée d'origine hydrothermale est moins abondante dans le commerce par rapport à celle synthétisée en phase solide. La wollastonite hydrothermale est obtenue à partir des suspensions aqueuses par formation d'hydrosilicates à des températures comprises entre 80 et 350°C, suivie de leur transformation thermochimique en wollastonite à des températures supérieures à 800°C. Généralement, le produit est obtenu sous la forme d'une poudre de 85% (en poids) constitué de particules d'une classe de taille de 10 à 44 microns.

L'analyse des données de la littérature a montré que l'utilisation de procédés de synthèse hydrothermale dans la préparation de silicates de calcium est efficace dans le cas de matières premières amorphes ou cristallines, ainsi que solubles dans l'eau. La possibilité d'obtention des hydrosilicates de calcium par la méthode hydrothermale, possédant de précieuses propriétés physico-chimiques, élargissent considérablement le champ de leur application.



## ***Chapitre.III. Usages et domaines d'application***

### ***III-1. Introduction***

Que ce soit naturelles ou synthétiques, hydraté ou anhydre, et grâce à leurs propriétés physiques et physico-chimiques, les silicates de calcium, ont été largement utilisés dans divers domaines et procédés en tant que matériau tels qu'il est, et aussi autant qu'additif comme (matériaux composites par exemple). Mais il reste de noter que les silicates de calcium les plus étudiés et les plus utilisés sont ceux utilisés comme charges pour divers matériaux. Un autre domaine prometteur est basé sur leur utilisation comme matériaux fonctionnels et techniques à des fins diverses comme la biotechnologies l'aérospatiales...etc.[70].

En général, le domaine d'utilisation est déterminé en fonction de la taille, la morphologie, la texture, le degré d'allongement et d'autres paramètres physicochimiques pour chaque matériau.

Alors que les silicates de calcium synthétiques, contrairement aux silicates naturels, sont plus homogènes en composition et en structure, exempts d'impuretés étrangères, caractérisées par une composition dispersée allant jusqu'à des millièmes de micron[160][146], sont dotés d'une grande importance technologique et scientifique[161].

Généralement la wollastonite est amie à l'environnement(écologiques), possédant une inertie chimique élevée, permet une économie d'énergie en remplaçant les matériaux utilisés en divers environnements agressifs, la wollastonite est incombustible, et caractérisée par des propriétés diélectriques uniques et favorables dotée d'une faible conductivité thermique et électrique à la fois.

Elle est utilisée également dans la production de matériaux de construction, y compris les composites, les cermets, les polymères, les isolants électriques et thermiques, les céramiques, les porcelaines, les glaces, les agents de nettoyage et de polissage...etc. Elle est également utilisée comme charge dans la production de papier, de produits industriels en caoutchouc, de peintures à l'huile résistantes à la chaleur, d'émaux, de matériaux pour la production de greffons...etc.

C'est grâce aux caractéristiques techniques uniques de la wollastonite synthétique, que la demande mondiale pour ce matériau a connu une croissance continue. La wollastonite synthétique, en règle générale, est caractérisée par une fine structure cristalline avec une forme de grain bombé et plus arrondie que la wollastonite naturelle[62][11]. Et malgré l'absence (dans un certain nombre de cas) d'aspect aciculaires des particules dans la wollastonite synthétique, en revanche elle possède une réactivité plus élevée (grâce à sa surface spécifique importante),

ce qui favorise son utilisation dans des composites. L'autre avantage de la wollastonite synthétique réside dans sa pureté (composition chimique), elle est plus homogène, que celle de la wollastonite naturelle.

Coté couleur (blancheur) dans un certain nombre de domaine d'industriels, l'utilisation de wollastonite synthétique avec un indice de blancheur élevé est, imposé par des spécifications industrielles (peinture par exemple). Dans ce contexte les travaux de [62][162] rapportent l'obtention d'un degré élevé de blancheur (>90%) depuis des silicates de calcium hydratés (la blancheur d'une poudre contenant 99% massique de wollastonite est de 92 à 96%), cette valeur est de 10% davantage que la wollastonite naturelle finnoise (81.3~82.4%) et plus que la blancheur de l'américaine (89.2~91.1%). Pratiquement, il existe plusieurs solutions technologiques pour modifier la structure, la forme et la taille des particules de wollastonite synthétique, en modifiant les conditions de synthèse. Cela permet à la fin d'obtenir des poudres avec une taille et une forme de cristaux bien déterminé, ce qui rend le champ de son application plus large par rapport la wollastonite naturelle [62][163].

Coté morphologique, l'utilisation de la wollastonite dépend fortement à sa dispersion [117][164].

La wollastonite en poudre « à fibres courtes » est utilisée pour les matériaux céramiques, les revêtements protecteurs, les produits de nettoyage et comme charge pour le papier, les peintures et autres matériaux tandis que la wollastonite « à fibres longues » avec un rapport longueur / diamètre cristallin élevé convient pour une utilisation comme substitut de l'amiante et comme charge dans les plastiques, caoutchoucs, cermets et autres matériaux composites [68].

### ***III-2. La wollastonite est une charge polyvalente***

Grace à leur propriétés précieuses (faible coefficient d'absorption d'eau, faible absorption d'huile, faible constante diélectrique, faible viscosité, haute résistance à l'usure et à la chaleur...etc.) comparativement aux autres charges minérales (talc, amiante, quartz...etc.) [68], la wollastonite est une charge minérale non toxique [62][39], elle est devenue l'une des principales charges minérales utilisées dans diverses industries [165]. En particulier, en génie mécanique, métallurgie, automobile, construction navale, aviation et dans d'autres modes de transport...etc. [165].

En pratique sur le terrain, les principaux consommateurs de la wollastonite aujourd'hui sont l'industrie des céramiques, plastiques, matériaux de construction, peintures/vernis et la métallurgie [76][73][63][39].

C'est grâce à la morphologie linéaire fibreuse des particules que la wollastonite est utilisée comme charge renforçantes prometteuse dans plusieurs domaines[76][166][113]. Les fibres naturelles sont déjà utilisées comme charge de renforcement pour divers matériaux composites[62][62][167][63][165][168]. Sur la base des données propriétés uniques de la wollastonite, par rapport aux autres charges minérales traditionnelles (amiante et chrysotile, quartz...etc.); celle possède à la fois un degré élevé d'allongement et un très bon module d'élasticité[68]. En outre, avoir une densité plus de 2,5 fois plus faible, la wollastonite s'approche de la fibre d'acier en termes de module d'élasticité et la dépasse en termes de résistance en traction. Par contre, les fibres polymères organiques, la cellulose, la fibre de bois ne peuvent être utilisées pour renforcer les réfractaires, composites résistants à la chaleur...etc.

### *III-3. Secteur des polymères*

Les plastiques sont l'une des applications prometteuses de la wollastonite comme charge minérale. Actuellement, il existe plus de 200 types de charges pour les polymères[62]. Parmi ces charges minérales fines et moyennement dispersées, les plus répandues sont la suie, la craie, le kaolin et le dioxyde de silicium naturel[169][170]. D'où l'utilisation de cette charge est imposée par certain nombre des propriétés suivantes[171][169]:

- Faible absorption d'huile (20 g pour 100 g) ;
- Stabilité des suspensions lors du remplissage ;
- Bonnes propriétés d'isolation électrique ;
- Faible teneur en impuretés ;
- Haute résistance chimique ;
- Absence presque totale d'eau de structure ;
- Tendance accrue au traitement avec des pansements ;
- Coefficient de dilatation thermique acceptable dans le domaine de polymère ;
- La capacité de fonctionner à une large gamme de températures.

La wollastonite est mouillable vis-à-vis des liants organique et polymères, dans la pratique elle se répartie uniformément, sans former d'agglomérats. Elle a un effet beaucoup plus faible sur les propriétés rhéologiques la viscosité des polymères chargées par rapport à d'autres types de charges de même taille de particules. Les propriétés renforçantes de cette charge minérale, (faible absorption d'eau, stabilité thermique, pureté chimique) déterminent une large gamme d'applications envisagées aux polymères (plastiques, résines, thermoplastiques, caoutchoucs moulés et coulés, papier... etc.)[62].

La wollastonite a trouvée ainsi des applications dans les thermodurcissables (poudres phénoliques à mouler, résines époxy, polyphènes, polyéthylènes insaturés...etc.) et les thermoplastiques (polyamides, polymères cristallins liquides, caoutchouc technique). Les composites en polymères contenant de la wollastonite sont aussi utilisés dans technologiques, y compris les industries de l'automobile, les machines, les outils et l'aérospatiale. La wollastonite est utilisée efficacement et à grande échelle dans la production des plastiques thermoplastiques et thermodurcissables chargés[62][63][169][165][172].

Ce minéral peut être aussi utilisé comme charge dans les thermoplastiques tels que les plastisols (plasti(que) + sol(vant)) en polychlorure de vinyle[169]; alcool polyvinylique, polystyrène, copolymères styrène-butadiène, copolymères styrène-acrylonitrile, polysulfones aromatiques[173]; les polymères acryliques, en particulier le polyméthacrylate de méthyle (PMMA); les polyoléfinés telles que le polyéthylène, le polypropylène[76][73][63], le polybutène, le polyméthylpentène; les dérivés de cellulose comme par exemple l'acétate de cellulose, l'acétobutyrate de cellulose, éthylcellulose; polyamides[62][169][174][39].

L'utilisation de la wollastonite est prometteuse pour le remplissage de plastiques à fort impact, comme le polyéthersulfone, le polyétherimide, le sulfure de polyphénylène, la polyéthercétone...etc.[175].

La wollastonite convient parfaitement pour les résines thermodurcissables telles que les résines phénoliques, les aminoplastes (en particulier les copolymères urée-formique, les résines mélamine-formiques), les résines époxy et thermodurcissables polyesters[165][176][177].

La wollastonite peut également être utilisée avec des polymères spéciaux tels que les polymères fluorés, en particulier le polytétrafluoroéthylène, les polycarbonates, les élastomères de silicone, les polyimides[173][169].

Du fait de la bonne dispersibilité de la wollastonite dans les polymères matriciels, elle peut être aussi introduite dans les thermoplastiques et les résines en grande quantité directement sous forme de poudre ou sous forme de mélange pâteux avec une partie de la résine[63].

La part de wollastonite dans les compositions de polymère chargées représente généralement à partir de 5% à 70% (en poids) [169].

Il est important de noter aussi que contrairement à certaines autres charges minérales, par exemple, le talc, l'amiante, le quartz cristallin hautement dispersé, la wollastonite n'a aucun effet nocif sur la santé humaine[68]. En bref, elle améliore les propriétés de presque tous les matériaux polymères.

En terme résistance à la flexion et à la traction, elle est toujours supérieure par rapport à celles de la plupart des autres polymères chargés avec d'autres minéraux.

Ces polymères chargés en wollastonite se distinguent par de faibles propriétés diélectriques, une stabilité thermique élevée, une résistance aux chocs thermiques, une faible absorption d'eau, une résistance à l'huile, un retrait modéré et une stabilité en terme de propriétés mécaniques[63][169][165]. Généralement, les compositions chargées de wollastonite sont résistantes aux rayons ultraviolets et à l'eau[169]. Cette charge améliore considérablement la qualité surface des plastiques et augmente sa résistance aux rayures.

En dépit des effets significatifs ci-dessus de l'amélioration des propriétés techniques et opérationnelles des matériaux polymères et composites, le remplissage à la wollastonite, est prometteur et opportun de l'utiliser dans des formulations de composés de caoutchouc pour la production de matériaux en caoutchouc à des fins diverses[62][178].

Par exemple, *Negmatov*[178], a étudié les propriétés plasto-élastiques des composés de caoutchouc ont été étudiées en utilisant un concentré de wollastonite et une wollastonite fine hautement raffinée du gisement de *Koitash* (Ouzbékistan) comme charge au lieu de charges d'aluminosilicate. Les résultats de la recherche ont montré que l'introduction de la wollastonite dans les caoutchoucs conduit à une amélioration dans les propriétés d'échantillons[62]. Sur la base des données obtenues, des recettes industrielles modèles ont été proposées pour la production de produits industriels en caoutchouc.

Grace à sa structure, la wollastonite permet la formation de matériaux spéciaux qui sont à la fois résistants à l'humidité et étanches. Elle est utilisée dans la production de mastics de haute qualité[170].

Une attention particulière doit être accordée au fait que certains domaines d'application des plastiques, tels que la construction, le transport, l'exploitation minière, l'électronique, l'électroménager, imposent des exigences strictes aux matériaux en ce qui concerne la sécurité incendie.

La nature de la plupart des matériaux polymères est telle qu'il est impossible de les rendre complètement ignifuges.

Lorsqu'ils sont chauffés, les polymères se décomposent facilement en hydrocarbures saturés et insaturés de bas poids moléculaire, qui subissent des réactions d'oxydation exothermiques. Pour augmenter la résistance thermique et au feu des plastiques, les produits ignifuges sont largement utilisés, d'où des additifs spéciaux qui empêchent l'allumage et réduisent la vitesse de propagation de la flamme. D'autres exigences sont imposées aux matériaux modernes ; ils ne doivent pas émettre de substances toxiques, odorantes et irritantes pendant la combustion

ne doivent pas dégager de fumée épaisse qui gêne la navigation dans une pièce en feu et la recherche de moyens de s'échapper.

Toutes ces propriétés sont obtenues grâce à l'introduction de produits ignifuges, qui empêchent d'une manière ou d'une autre la façon dont la flamme se propage[179]. L'action des ignifuges repose sur isolation de l'une des sources de flamme-chaleur, combustible ou oxygène.

Pour protéger les produits en plastique, des combinaisons d'agents ignifuges de différents types d'action sont généralement utilisées, qui ont un effet synergique[170][179].

La wollastonite synthétique en tant que charge finement dispersée et résistante à la chaleur, sans danger pour l'environnement, peut être utilisée avec succès comme synergiste de retardateurs de feu dans la composition de polymères chargés réfractaires, car son introduction dans divers thermoplastiques, thermodurcissables et élastomères réduit considérablement leur capacité à s'enflammer et à entretenir la combustion.

La composition polymère n'acquiert les propriétés des matériaux faiblement combustibles qu'avec un remplissage suffisamment élevé (50~70%), mais en même temps, elle doit maintenir un certain niveau de propriétés physiques et mécaniques dictées par les paramètres du produit fabriqué.

Par conséquent, la formulation optimale d'une composition à combustion lente est toujours un compromis entre ces caractéristiques-résistance au feu, fabricabilité et résistance[179].

Pour réduire l'effet négatif d'un remplissage élevé sur les propriétés physiques et mécaniques du matériau, des nuances modifiées en surface finement dispersées (encollage) traitées avec des agents d'encollage organosilane sont utilisées.

L'application de wollastonite très fine dans la composition les plastiques chargés ouvrent de larges possibilités pour la conception de matériaux polymères ignifuges modernes et leur utilisation dans la construction, la fabrication d'instruments et toute une série d'autres industries *industries*[180][181].

Selon *NYCO Minerals*, qui produise la wollastonite comme charge pour les plastiques depuis de nombreuses années, les caractéristiques et la qualité des produits finaux, augmentent encore plus si de la wollastonite traitée est introduite dans la matrice polymère[55]. Le traitement de la wollastonite avec des hydrofuges (silanes liquides ou gazeux, ainsi que des polymères spéciaux) permet d'augmenter considérablement le taux de remplissage polymère (jusqu'à 80~120 parties en masse pour 100 parties de polymère), résistance caractéristique des plastiques et leur stabilité thermique. Au total, la wollastonite est traitée avec des agents de couplage organosilicique qui favorisent la liaison chimique des polymères organiques et des

charges minérales, ce qui conduit à une amélioration des propriétés mécaniques et diélectriques des composites, et augmente la résistance du matériau dans les milieux agressifs et l'eau[63][169][175][182].

#### **III-4. Secteur des peintures et vernis**

Les silicates de calcium synthétiques, ainsi que la wollastonite naturelle, sont utilisés avec succès dans la production des peintures et des vernis comme charges, comme pigments blancs de haute qualité et comme base pour créer des couleurs. Les charges traditionnelles dans l'industrie des peintures et vernis sont le kaolin, la bentonite, la craie, le talc, l'amiant, la barytine, le mica et certains déchets contenant du silicium provenant des industries minières[183][184][185][186]. D'où, les caractéristiques physicochimiques des charges introduites dans les compositions de peinture et de vernis ont un effet significatif sur la résistance et la durabilité des revêtements résultants. Alors que la présence d'une structure cristalline en eux, représentée par une forme de particules en forme d'aiguille, fibreuse ou lamellaire, confère des propriétés de renforcement et permet d'obtenir des compositions de peinture et de vernis qui forment des revêtements très résistants et durables. Pour cet effet; la wollastonite a commencé à être utilisée comme charge pour les peintures et vernis au milieu du XX<sup>e</sup> siècle, à cause de ces propriétés attractives notamment sa couleur blanche et sa dureté élevée[187]. Elle (wollastonite) confère aux revêtements une résistance à la corrosion, une résistance à l'usure de surface et elle favorise la rétention de la couleur dans des conditions atmosphériques pé-nibles[187].

Ces dernières années, il y a eu une augmentation régulière de l'utilisation de la wollastonite dans une large gamme de revêtements anticorrosion *anticorrosion*[188][189][190], pour augmenter l'efficacité des apprêts protecteurs pour le métal (apprêts marins, aéronautiques et automobiles).

La wollastonite agit comme un agent inhibiteurs pigmentaires protecteurs[189][191][192].

Bien que l'utilisation du chromate de strontium reste la solution idéale et incontestée dans de nombreux systèmes anti corrosifs, il est devenu possible d'utiliser la wollastonite afin de réduire la quantité de chromate de strontium sans perdre ses propriétés anti-corrosion[188]. A Cet effet, dans le travail de Hare[193] par exemple, des qualités de wollastonite spécifiques (qui ont subis des modification de la surface) ont été également utilisées pour améliorer les propriétés des pigment anticorrosion d' alkyde de phosphate de zinc. Ecologiquement, la wollastonite est une charge souhaitable dans le secteur de la production de peintures et de vernis, c'est une amie de l'environnement, remplaçant avec succès la craie, le kaolin, le talc et le



mica[171]. C'est le nombre important de propriétés attrayantes du silicate de calcium qui se traduit par son utilisation croissante dans les industries de la peinture et du vernis[62][194][193].

Ainsi, un haut degré de dispersion (granulométrie moyenne inférieure à 5 microns) assure un bon pouvoir couvrant et une bonne opacité des peintures et vernis. Tandis que le degré de blancheur élevée permet une production de blancs de haute qualité et des couleurs pures brillantes (en particulier dans les couleurs pastel). Alors que la haute résistance chimique et thermique permet d'obtenir des peintures utilisées dans des conditions agressives et surtout pénible; (chauffée à 1200°C dans un environnement oxydant, la wollastonite ne perd pas sa couleur blanche)[18]. La wollastonite est également dotée d'un faible coefficient d'absorption d'huile (20~26 ml d'huile de lin pour 100 g de wollastonite), ce qui conduit à une diminution du volume du liant requis, et qui permet d'atteindre un degré élevé de concentration de pigment dans la peinture et le vernis tout en allongeant la durée de vie des revêtements ( peinture et de vernis)[62]. Et comme nous l'avons déjà mentionné dans les sections précédentes, le pH d'une suspension aqueuse de wollastonite (de 7.5~9.0) contribue à la préservation de sa viscosité pendant le stockage et augmente également les propriétés anticorrosives des revêtements de peinture et de vernis[188][189]. Alors que la structure cristalline à fibres courtes, offre d'excellentes propriétés (brillance, bonne adhérence, résistance anticorrosion, résistance à l'eau) aux peintures et vernis. C'est le faible coefficient de frottement interarticulaire qui permet de réguler la rhéologie des revêtements. Sans oublier la faible densité ( $2.6\sim 2.7 \text{ g.cm}^{-3}$ ), les propriétés diélectriques uniques et la faible conductivité thermique qui ont un effet positif sur la qualité des revêtements de peinture et de vernis. Mais il faut citer aussi la propreté, et la sécurité d'utilisation qui sont un avantage intégral de la wollastonite[189].

C'est grâce à ses particules, sa structure fibreuse et de sa capacité de se répartir uniformément sur la surface, que l'introduction de wollastonite dans les peintures et vernis améliore considérablement leur résistance mécanique, qui deviennent plus durables et moins fissurables au fil du temps, plus résistant aux intempéries et à l'abrasion[62][63][189]. La wollastonite peut être également utilisée dans des types de peintures à base des résines suivantes[182]:

- Les résines alkydes, qui sont généralement appelées résines glycérophtaliques ; résines modifiées à l'huile avec long ou court chaîne hydrocarbonée ;
- Résines acryliques dérivées d'esters d'acide acrylique (acrylate de méthyle ou d'éthyle) et d'acide méthacrylique, éventuellement copolymérisées avec l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de 2-éthyle ou l'acrylate de butyle ;

- Les résines vinyliques ;
- Les aminoplastes ou résines phénoliques ;
- Résines de polyester ;
- Résines de polyuréthane ;
- Résines époxydes ;
- Résines de silicone ;

La wollastonite est également utilisée comme charge de renfort dans les peintures à l'huile et aqueuses destinées à des applications extérieures ainsi que dans les peintures de marquage routier et peintures au latex, comme agent matant, comme agent dispersant ou comme charge dans d'autres revêtements[183].

La wollastonite est utilisée dans les formulations des peintures à dispersion aqueuse. Habituellement, elle est utilisée en une quantité de 10 à 60% (en poids) [73].

La wollastonite synthétique ultrafine peut être aussi utilisée dans la fabrication de peintures au latex spécialement utilisées dans marquage des chaussées des routes, d'où en plus de la wollastonite ils existe d'autres charges (ciment portland)[73].

Ces peintures au latex ont une couleur plus brillante que les peintures avec d'autres charges, elles sont mieux réparties sur les surfaces.

Actuellement, l'un des principaux producteurs mondiaux et, en même temps, exportateurs de matières premières de wollastonite, est les États-Unis qui consacrent environ 30% de la wollastonite à la production de peintures et de revêtements divers.

Quant au Finlande, c'est un important producteur de wollastonite en Europe, elle exporte ces matières premières vers le Japon, l'Australie, la Thaïlande et les Philippines. Dans ces pays, la majorité de wollastonite est utilisée dans les industries de la céramique, la peinture et du vernis, revêtements anticorrosion[62].

### ***III-5. Secteur céramiques techniques et fonctionnelles***

Les applications céramiques représentent environ 30 à 40% des ventes de wollastonite dans le monde, suivies des polymères (plastiques et caoutchouc) avec un taux de 30 à 35% des ventes et finalement la peinture avec 10 à 15% des ventes[6].

La plus grande part de cette consommation ( en tant que matière première), est envisagée à la production de divers types de céramiques[62][63][165][165][195]. Dou, ces derniers(céramiques) sont obtenus par frittage de poudres non métalliques[196][191].

Le nombre de matériaux céramiques, y compris ceux contenant de la wollastonite, est très important et varié que ce soit en composition, en structure, ou en champs d'application. L'utilisation répandue de la wollastonite dans ce domaine s'explique par un certain nombre de facteurs[62][63][197]:

- Amélioration les propriétés mécaniques en termes de résistance ;
- Diminution du retrait, augmentation de la résistance au gel ;
- Assurer une résistance électrique spécifique élevée des matériaux ;
- La possibilité de cuisson à grande vitesse ;
- Réduire cout et d'énergie (remplacement du calcaire, du sable, du feldspath...etc.).

Pour la première fois, la céramique contenant de wollastonite a été utilisée dans la fabrication de quelques pièces envisagées pour les mécanismes des machines[63]. Ce sont les États-Unis et le Japon les leaders dans ce domaine actuellement. D'où, l'U.S.A dominant le secteur des céramiques structurales et techniques, destinées principalement à la métallurgie et génie mécanique (pour créer des structures mécaniquement résistantes)[196]. Tandis que le Japon, domine le secteur de la céramique fonctionnelle (composant des appareils électroniques, électriques, magnétiques, optiques, thermiques, biologiques...etc.)[196].

En littérature scientifique, une phase cristalline diélectrique à haute résistance électrique a été obtenue par l'introduction de la Wollastonite dans certaines céramiques techniques. D'où, une céramique technique a été créé à partir de silicate de plomb et la wollastonite, possédant une ultrahaute résistance électrique, qui peut être utilisée pour créer des composants électroniques à haute fréquence, dans le secteur d'ingénierie électronique et radiofréquence[165].

De ça part, *Chakravorty*[195] a décrit un procédé de synthèse d'une céramique à faibles coefficient de fuite(perte) diélectriques, obtenues à une température de cuisson de 1100~1220 °C à partir d'une charge contenant 55~71% de wollastonite. Aux États-Unis (U.S.A), des porcelaines technique supers isolantes ont été créée en ajoutant 20% (en poids) de wollastonite. Elles se caractérisent par un coefficient de fuite d'électricité très faible, elles peuvent donc être utilisées dans des appareils, machines et composants électroniques, ainsi que dans la fabrication des bougies d'allumage pour l'automobile et même dans des conditions extrêmes comme l'aéronautique, dans lequel, ce matériau fonctionne à des températures élevées (1000°C) dans les turboréacteurs[62]. D'autre part, l'ajout de la wollastonite dans des céramiques envisagées

pour le domaine d'électro-céramique' a réduit considérablement le coût de revient des céramiques technique traditionnelles[165].

Mais il faut noter que ce secteur (composants électro-céramique), la wollastonite naturelle est indésirable, car elles contiennent des impuretés, ayant un impact négatif sur les propriétés de la céramique technique.

Car le fait que les impuretés de fer et de manganèse présentes dans les matières premières de wollastonite ; une détérioration des propriétés diélectriques d'électro-céramiques résultante est garantie. C'est la wollastonite de synthèse qui est utilisée largement dans ce secteur.

Des études réalisées aux Etats-Unis ont déjà montrées que la wollastonite envisagée pour des tubes à vide est facile à emboutir et à usiner. D'où diverses pièces (disques, joints...etc.), y compris des configurations complexes, peuvent être produites par un pressage à sec ou humide[62].

Un autre exemple de l'utilisation de la wollastonite en céramique technique en construction mécanique demeura dans la fabrication feuilles céramiques pour le montage des rouleaux de disque, a plaques de vermiculite orientées. Dans lesquelles, les principaux additifs de la vermiculite lamellaire des fibres de la wollastonite naturelle (40~100%<sub>(en poids)</sub>) ; ou des fibres céramiques de wollastonite synthétique (10~100%<sub>en poids</sub>). Les feuilles sont fabriquées à partir de ce mélange en pate par la technologie de la production de papier[198].

### ***III-6. Secteur céramique domestique de construction***

En fonction du type de matières premières utilisées et de la structure du matériau céramique résultant, les céramiques sont classées en grossières (à gros grains) et fines (à grains fins). Alors que le grain grossier comprend toutes les céramiques de construction (carreaux, briques, carreaux, dalles...etc.), par contre la porcelaine est une fine céramique (grains fins), avec la faïence, la majolique, les céramiques décoratives, les biocéramiques[62]. C'est la composition et la dispersion de la wollastonite qui déterminent les caractéristiques de la céramique résultante ; et par conséquent, la qualité et les propriétés du produit fini. C'est pour cette raison que la wollastonite synthétique finement dispersée est utilisée avec succès dans la fabrication de divers types de céramiques fonctionnelles, et céramiques biocompatibles.

Généralement, la wollastonite, introduite dans les céramiques de construction, se caractérise par des exigences légèrement différentes par rapport aux autres types (wollastonite), le grand intérêt ne demeure pas seulement à la pureté du matériau, mais à la forme et l'état de surface (morphologie et texture). Que ce soit naturelle ou artificielle, le grade de la wollastonite et sa nature sont devenus un atout dans ce domaine (la wollastonites possédant les cristaux en forme

d'aiguille ou fibres est préférée). Alors que, c'est la fabrication des carreaux de parement et carrelage qui consomme de plus en plus ces matériaux (wollastonite) en une consommation à grande échelle[63][199][200][201][202]. D'où, la teneur en wollastonite dans ces produits (carreaux de parement et Carrelage) peut varier de 15 à 65% (en poids) [165]. En conséquence, l'introduction de la wollastonite dans la composition de ces céramiques, permet d'éviter le retrait et la fissuration des carreaux lors du séchage et de la cuisson, elle réduira également la température de frittage et la durée de cuisson, pour l'obtention des produits avec de bonnes propriétés physiques et mécaniques[72].

L'ajout de la wollastonite réduira aussi la sensibilité à la chaleur lors de cuisson (choque thermiques), il sert comme frein contre la propagation des microfissurations. Mais dans le cas d'utilisation de la wollastonite naturelles, il est évident d'ajuster le cycle et les paramètres de cuisson à chaque nouveau lot, car les minerais de wollastonite naturelle se diffèrent d'un gisement à l'autre. En revanche Il est prouvé dans quelques papiers de recherche; que la présence certaines impuretés contenus dans les wollastonite naturelle, a un effet positif sur le processus de formation de la céramique et ses propriétés physico-chimiques[62][165][203]. Cependant, il faut garantir que le taux de ces impuretés présents dans le minerai, soit à des concentrations admissibles. De ce point de vue, la wollastonite synthétique est plus attractive, car elle contient moins/ ou sans impuretés et se caractérise par une composition plus stable.

### ***III-7. Porcelaine & faïence.***

Dans la production de matériaux céramiques, par exemple la porcelaine et la faïence, la quantité de wollastonite à ajouter est généralement de 15 à 50% (en poids), de la masse de la céramique totale[165][204][205]. Bien que les céramiques à base de wollastonite ont une faible température de frittage (990~1200°C), c'est donc le matériau le plus approprié pour réduire le temps et la température de cuisson (facteur temps et cout)[72]. Dans la pratique, l'introduction de wollastonite synthétique dans les porcelaines accélère le processus de frittage, et réduit la température de cuisson en réduisant leur temps de maintien à la température maximale[206][206].

Dans le travail du *Dan*[206], dans lequel une étude a été menée sur les propriétés de la porcelaine fabriquée à partir d'un mélange céramique contenant de la wollastonite (25% en poids), frittée à des températures allons de 1050 jusqu'à 1200 °C pour des temps de maintien de trois (03) heures seulement, ce qui est plusieurs fois inférieur à celui de la porcelaine classique. À tous égards, la porcelaine /wollastonite ne perd pas de qualité par rapport à la porcelaine classique ; par contre elle s'améliore en termes de propriétés mécaniques par exemple. Après une

cuisson de la porcelaine /wollastonite à 1200°C, sa résistance était de 67 MPa, tandis que celle de la porcelaine ordinaire à des températures de cuisson allant jusqu'à 1250°C ; était égale à 32 MPa. D'où, *Dan* a conclu que l'ajout de la wollastonite à la porcelaine, peut réduire considérablement la consommation d'énergie.

Malgré la similitude du processus de fabrication entre porcelaine et de la faïence en termes de matières premières et la technologie utilisée, cependant, la production de faïence a ses propres caractéristiques et nuances distinctives. Ainsi, lors de l'utilisation des mêmes matières premières, le rapport de certains composants dans la matière première et le mode de cuisson de la faïence doivent être différents de celui de la porcelaine[62]. La résistance accrue des produits en terre cuite à base de matières premières à haute teneur en calcium est due à la formation (lors de la cuisson) d'aluminosilicates de calcium cristallins tels que l'anorthite ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ).

Dans des conditions de cuisson à basse température (900~1000°C), la formation de ce composé n'est possible qu'à un certain rapport massique de CaO et de composants alcalins, car l'augmentation de la proportion de ces derniers, provoque évidemment un excès de la phase liquide qui aura lieu durant la cuisson, c'est une phase qui se forme dans laquelle la chaux (CaO), se dissout partiellement dans cette phase et le rendement en anorthite diminue ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ [62]. Par conséquent; l'utilisation de la wollastonite comme additif dans le secteur des faïences offre la possibilité de contrôler le rapport des composants de la masse céramique tout en permettant d'effectuer une cuisson dans la plage de température 890~930°C[62][165]. Elle permettra également de diminuer le retrait des faïences lors de la cuisson dans la plage de 950 à 1100°C. Cette diminution du retrait peut être s'expliquer par la dissolution partielle du silice, présente dans la cristobalite et la wollastonite respectivement; en formant une nouvelle phase cristalline moins denses, comme l'anorthite( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )[62]. À une température de cuisson de 1000~1100°C, la wollastonite ne se dissout dans la masse fondue que partiellement; alors qu'une ossature (armature) dense aura lieu, qui empêcha la diminution du volume initial (l'effondrement) de la masse fondue du produit[207]. Dès son refroidissement après la cuisson, une cristallisation rapide aura lieu, d'où les particules aciculaires de wollastonite seront fermement fixées les unes aux autres, pour donner un matériau renforcé avec une structure cristalline durcie, ce qui conduit à une augmentation de la résistance de la faïence finale. En outre, une augmentation de la teneur en wollastonite réduira considérablement la température de formation de la phase vitreuse et augmenta sa quantité. Car lors de la fusion de la phase vitreuse et la formation de nouvelles phases cristallines, le volume de la

masse fondue diminue et des pores d'une taille de 150~200  $\mu\text{m}$  apparaissent. Alors que la wollastonite ajoutée; modifiera la composition de la phase vitreuse qui, (changement du coefficient de tension superficielle), et la porosité des céramiques augmenta[208][165]. Par la suite et en raison de sa porosité élevée et de sa structure de maillage, la céramique contenant la wollastonite est presque incassable[209].

Il est important de noter que, comme la wollastonite naturelle, la wollastonite synthétique provoque également des effets positifs dans les masses céramiques[62][210]. Lorsqu'elle est introduite dans la masse de faïence, le processus de frittage s'accéléra et s'améliora et le temps de cuisson devient plus court, ce qui permet une cuisson accélérée des céramiques (dans les céramiques contenant plus de 70% (en poids) de wollastonite, le temps de cuisson est environ une heure. Et cela est principalement dû à son faible coefficient de dilatation thermique et à l'absence d'impuretés qui, à des températures élevées, peuvent libérer de l'eau liée chimiquement ou des composants volatils.

### *III-8. Glaçures & émaux*

En industrie céramique, il est bien connu que les émaux sont des revêtements décoratifs ou protecteurs vitreux (transparents, opaques, incolores ou colorés) sur porcelaine, faïence, majolique, carreaux de parement...etc. Que ce soit naturelle ou synthétique, la wollastonite est largement utilisée avec succès dans la production d'émaux, glaçures et de teintures colorées; posédants une surface lisse à faible porosité[41][11].

C'est grâce au faible coefficient de dilatation thermique linéaire de la wollastonite que les fissurations et la formation de défauts dans ces émaux et ces glaçures sont réduits. En pratique, la wollastonite confère aux revêtements vitreux protecteurs et décoratifs (glaçures & émaux) une haute résistance chimique (inertie chimique), réduit leur abrasion, ce qui est très important pour les revêtements envisagés pour les sols ( céramique par terre par exemple)[62]. Alors que la teneur des oxydes  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$ , a été la clef de l'industrie des glaçures au silicate traditionnelles. D'où, les principaux composants d'une glaçure sont le sable de quartz, le quartzite, la dolomite et le marbre (naturel). Simultanément à ces minéraux, une quantité bien calculée d'oxydes colorants (principalement des composés de fer), est introduite (ce qui peut être considéré comme impuretés). La réduction en termes d'impuretés (colorants, plastifiants...etc.), peut être réalisé lorsque ces minéraux (impuretés) sont remplacés par de la wollastonite synthétique. Cette utilisation, améliore la force d'adhérence de l'émail sur la surface céramique, et augmentera la blancheur et la brillance de l'émail, tandis que l'absorption d'eau diminuera (jusqu'à environ 2%)[62][165].



D'une façon générale, la teneur en wollastonite dans les revêtements vitreux est généralement de 10 à 40% (en poids), elle peut atteindre jusqu'à 50% (en poids), la wollastonite est peut-être ajoutée à la fois aux émaux bruts ou aux semi-frittés. D'où, il sera possible de former à la fois des revêtements mats et brillants[62].

Des compositions pour glaçure dans la production de carreaux de céramique ont été développées, qui permettent d'obtenir une surface blanche émaillée lisse (wollastonite:50% en poids, Na,Ca: 30% en poids, eau: 20% en poids), ainsi qu'une couleur jaune-brun (wollastonite 15% en poids, néphéline / syénite 37% en poids, datolite 29% en poids argile 12% en poids, carbonate de baryum 5% en poids, oxyde de zinc 2% en poids)[165][211].

La société française "Luzenac" produit des émaux très résistants pour les carreaux de sol, d'où la composition des d'email est variée, mais il est à la base du talc, l'alumine et wollastonite. Cette combinaison fournit le revêtement de glaçage après cuisson accélérée à une température de ~1170°C dans un four à rouleaux avec une résistance à l'usure accrue et un bel aspect brillant. Un glaçage contenant 20% (en poids) wollastonite, permet aussi d'obtenir des revêtements antidérapants sur les carreaux de sol, caractérisés par une résistance à l'usure[55][75].

Les indices de réfraction des glaçures vitreuses ont en règle générale des valeurs proches de 1.5 pour la wollastonite, cette valeur est de 1.63; pour le diopside. La différence des valeurs des coefficients pour les verres émaillés et ces minéraux n'est pas si grande, par conséquent, pour obtenir des revêtements mats, il est nécessaire d'avoir une concentration élevée de ces minéraux.

Par exemple, lors de l'ajout d'environ 50% (en poids) de wollastonite dans la charge de glaçage sont mates sans l'utilisation d'additifs traditionnels (en particulier, le concentré de zirconium)[62].

On sait que les défauts les plus courants des glaçures sont la fissuration. Ils se forment lors du refroidissement des produits céramiques dans le cas où la glaçure est plus comprimée que la couche sous-glaçure, ce qui entraîne des contraintes de traction.

Pour éliminer les contre-mesures, la composition de l'email est choisie de manière à réduire la différence entre les coefficients de température d'expansion linéaire de l'email et de la céramique[62].

Les glaçures contenant de la wollastonite sont moins affectés par la fissuration et aux défauts associés, par rapport à leurs homologues (sans wollastonite)[197].

La wollastonite, introduite dans la composition d'email, affecte favorablement sa qualité, car le coefficient de dilatation linéaire du minéral lui-même a une valeur faible ( $6.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )

<sup>1</sup>)[62]. L'obtention de carreaux de céramique auto-vitrés est une approche non conventionnelle dans la production de matériaux de construction[212][213][214], qui permet de réduire le coût du produit obtenu en excluant le processus de vitrage du cycle technologique.

Un certain nombre d'exigences sont imposées aux matières premières, dont l'une est la fusibilité, qui est obtenue en choisissant des matières premières à haute teneur en oxydes de métaux alcalins. Auparavant les tuiles auto-vitrées ont été produites à base de perlite, mais de nos jours, de plus en plus de zéolites naturelles et de déchets industriels solides à un prix abordable sont de plus en plus utilisés.

Il est important de noter que les carreaux utilisant la wollastonite se caractérisent par un revêtement uniforme de la surface avec une couche vitreuse[204].

Dans son étude *Tasci*[204], a étudié l'effet de l'ajout de wollastonite en proportion standard sur les propriétés de la composition des émaux opaques a été étudié. Dans la prescription d'une glaçure opaque pour carrelage mural en une seule cuisson à 1125°C, de la wollastonite synthétique, (obtenue à 1150°C), a été ajoutée à la place de la wollastonite d'importation par les usines de céramique. L'ajout de wollastonite a également augmenté la blancheur de la composition des émaux par rapport à l'émail de référence. La valeur de blancheur et l'état de surface ont également augmenté.

### ***III-9. Secteur des matériaux composites***

Une analyse des possibilités d'utilisation de la wollastonite dans la composition de polymères, de peintures et de vernis et de matériaux céramiques a montré que la wollastonite, comme d'autres silicates de calcium, a trouvé une application dans divers matériaux composites en tant que charge. Dans ce cas, la wollastonite sous forme dispersée est uniformément répartie dans la matrice (la phase continue) des composites que ce soit polymères, céramiques ou peintures.

La granulométrie de la wollastonite comme charge, peut varier considérablement jusqu'à l'utilisation de matériaux fins et nanomatériaux[117] selon le but de son utilisation. En revanche, les matériaux composites utilisant des silicates de calcium comme matrice inerte (une phase continue imprégnée de composés aux propriétés particulières) sont prometteurs. Dans ce cas, la distribution des composants actifs peut se produire à la surface des particules, ainsi que dans le volume d'un matériau poreux (catalyseurs et autres matériaux fonctionnels)[117].

Une autre étude basée sur la synthèse des composites géopolymères avec différentes teneurs en métakaolin, wollastonite et fibres de verre, et sur l'étude des propriétés du matériau frais et durci a été menée par *Archez*[215]. Les résultats de cette étude montrent que l'ajout de

wollastonite améliore à la fois la viscosité du mélange (géopolymère) avant le temps de prise d'une part, ainsi que la résistance mécanique des composites géopolymères en assurant une meilleure dissolution du métakaolin d'autre part, l'auteur a conclu que pour des applications spécifiques, la formulation des composites géopolymères peut être contrôlée et adaptée en choisissant non seulement la concentration initiale, mais également la nature et la quantité d'éléments de renforcement.

Dans un papier de *Karle*[216] qui présente une procédure pour évaluer la méthode optimale pour la fabrication de composants légers pour différentes industries. L'auteur a étudié, six formulations de composites à matrice époxy renforcés par des charges de wollastonite (Epoxy+wollastonite composites) avec des teneurs allant de 0% à 5% (en poids) de wollastonite. Les résultats montrent que le composite époxy avec 2% (en poids) de wollastonite sont le mieux classé. D'où, le chargement (renforcement) avec les microparticules de wollastonite s'est avérée jouer un rôle clé dans le contrôle des performances physiques, mécaniques et thermiques des composites époxy. Ce dernier (composite) est le mieux classé, il présente un rapport résistance/poids élevé ainsi qu'une bonne stabilité thermique. L'auteur a conclu que d'après ces résultats obtenus, le composite EW2 (2% wollastonite) peut être utilisé pour fabriquer des composants légers dans différents domaines tels que l'automobile, les rails et les voitures de course.

### ***III-10. Secteur de génie civile & matériaux de construction***

Beaucoup de chercheurs ont étudiés[217][218] l'effet de la wollastonite naturelle sur les propriétés fonctionnelles, tels les matériaux de construction, comme le ciment. Jusqu'à présent, la wollastonite était principalement utilisée dans l'industrie de la peinture, du vernis et du plastique. Malheureusement, la wollastonite est moins utilisée dans les compositions de ciment (constructions en béton), malgré sa structure en forme d'aiguille, elle possède de très bonnes propriétés[218].

L'effet de l'utilisation de fibres de wollastonite en béton de haute performance ont été étudiés par *Bogoroditskii et Kotsis*, d'où, la wollastonite a été utilisée sous forme de poudre avec une taille de granules de 4  $\mu\text{m}$ , comme charge. Les auteurs ont constaté que l'augmentation de taux de la wollastonite diminue la déformation à sec. Une large gamme de matériaux utilisés dans la construction, la grande échelle de cette industrie détermine le volume et les perspectives d'utilisation des silicates de calcium naturels et synthétiques dans le domaine de la construction et en génie civile.

Actuellement, la wollastonite est utilisée pour obtenir des matériaux tels que le ciment, le béton et les mortiers, les mélanges secs et le plâtre, les mastics, les peintures et les vernis les enduits[72].

Dans la construction, les liants composites sont largement utilisés, renforcés non seulement avec des charges de renforts telles que le fil d'acier, l'amiante et la fibre de verre, mais également avec des cristaux fibreux d'hydrosilicates de calcium et de wollastonite[219][68].

L'utilisation répandue des silicates de calcium est due à un certain nombre de qualités précieuses qu'ils transfèrent aux matériaux de construction. D'une part, il s'agit d'une augmentation de la résistance mécanique des matériaux grâce à la forme aciculaire des fibres de wollastonite utilisés et de leur répartition uniforme dans le volume, la résistance en flexion, en compression de ses composites augmente.

D'autre part, la diminution du coefficient de température de dilatation linéaire, la probabilité de fissuration et de courbure des produits diminue, malgré les changements des conditions externes et des contraintes internes.

Divers matériaux contenant de la wollastonite ont trouvé une large application dans des produits de construction et des structures tels que les pièces structurelles en béton, les briques, les couvertures ignifuges, les tuiles de parement, matériaux de toiture...etc.[62][220].

En tant qu'additif fonctionnel, la wollastonite améliore les résistances à la flexion et aux chocs. Sa faible conductivité thermique et sa structure à rapport d'aspect élevé font également de la wollastonite un ajout intéressant pour les applications nécessitant une résistance au feu.

La wollastonite trouve une application dans les panneaux de construction intérieurs et extérieurs, les tuiles, les produits d'isolation façonnés, les feuilles, les panneaux et les parements[221].

### ***III-11. Dans la fabrication du ciment***

Dans le travail de *Saxena*[222] d'où, il a étudié des échantillons des mélange cimentaires préparés avec et sans wollastonite, les résultats ont montré qu'avec l'ajout de wollastonite dans le mélange, la teneur en chaux libre diminue. Il a également été observé qu'il existe une proportionnalité inverse entre la teneur de wollastonite dans le mélange et la teneur de chaux libre dans les échantillons. Alors que le clinker contenant 1% de wollastonite a donné des phases minéralogiques adéquates même à une température de 1400°C et était comparable au clinker témoin obtenu à 1450°C. L'évaluation des performances du ciment préparé avec le clinker ayant 1% de wollastonite à 50°C était comparable avec les échantillons de ciment témoin. Cela est dû à la présence de minéraux accessoires dans la wollastonite, en plus la wollastonite agit

comme un minéralisateur. La préparation du clinker avec 1% de wollastonite entraîne une réduction de l'énergie thermique d'environ 4 kcal/kg de clinker et une réduction des émissions de CO<sub>2</sub> de 0.013t de CO<sub>2</sub>/t de clinker.

### ***III-12. Matériaux de construction astringents***

L'utilisation de wollastonite fibreuse comme liants à base de ciment portland et de bétons correspondants a montré une amélioration significative des propriétés physiques des matériaux obtenus. Les silicates synthétiques et les hydrosilicates de calcium, ainsi que la wollastonite naturelle, sont utilisés avec succès dans la production de liants composites[223][224].

Dans son travail, Loganina[225] a révélé l'accélération du durcissement et du renforcement de la structure des composites de chaux avec une charge à base d'hydrosilicates de calcium hautement dispersés synthétisés à partir de verre liquide en présence de précipitants. En analysant les perspectives d'utilisation de la wollastonite dans l'industrie des matériaux de construction du point de vue de l'expansion de leur production, il faut tout d'abord se concentrer sur la variété des matériaux de construction et des produits à base de ciment, autres liants et durcisseurs dispersés[62].

### ***III-13. Mélanges secs***

Ils sont largement utilisés dans la construction pour les travaux de réparation, lors de la décoration de nouveaux bâtiments et structures. Diverses firmes travaillent à la modification des mélanges secs, en développant de nouvelles compositions aux caractéristiques améliorées[226][227][228]. Ces dernières années, des producteurs de mélanges secs de construction à base de wollastonite sont accédés le marché. Il s'agit de *Vigal*, qui produit des mélanges *Vigalit*, et *ARTEK*, qui produit des mélanges *Voxil* avec une charge micro-renforçantes. La société *Vigal* a créé une série de mélanges secs contenant de la wollastonite hautement dispersée, qui a fait ses preuves sur le marché des matériaux de construction[62]. Les compositions préparées à partir de mélanges secs contenant de la wollastonite avec addition d'eau sont très flexibles, faciles à appliquer sur diverses surfaces et ont une bonne adhérence. C'est la wollastonite qui augmente la capacité de rétention d'eau de ces matériaux, en améliorant leur structure dans certains cas, tout en éliminant complètement le retrait pendant leur durcissement après application. Ceci est particulièrement important pour les mélanges qui subissent une déformation importante lors du durcissement[62][214]. D'où, ces cristaux (wollastonite) ont un effet micro-renforcement, ils fournissent des caractéristiques d'anti-retrait et une résistance accrue des matériaux (mélanges secs). Cela permet d'exclure des phénomènes néfastes tels que le retrait brusque, le pelage du matériau de la surface, la fissuration...etc. C'est grâce aux e bonnes

propriétés d'adsorption, que la wollastonite peut exclure la stratification des compositions à base de mélanges de secs pendant le durcissement, elle fournit une uniformité de texture et de couleur, ce qui est particulièrement important dans le cas de l'utilisation de mélanges décoratifs colorés avec des pigments minérales ou organiques[204].

### ***III-14. Revêtements protecteurs et décoratifs***

L'utilisation de wollastonite est recommandée dans l'application des couches spéciales protectrices et décoratives des œuvres architecturaux[62]. Alors la wollastonite améliore l'adhérence du revêtement à la surface du matériau de construction et améliore ses propriétés mécaniques, en particulier la résistance à la rupture, elle a la capacité de réduire également le taux d'oxygène adsorbé, tout en empêchant une dégradation de la couche appliquée probable. Tandis c'est que la grande homogénéité du revêtement contenant de la wollastonite qui empêche la corrosion locale et la fissuration. En outre, l'ajout de wollastonite améliore la brillance de la surface du revêtement, lissant les irrégularités, en augmentant sa résistance chimique et sa résistance aux rayons UV[62].

A base de wollastonite, il est facile de réaliser des compositions ayant des propriétés d'isolation thermique, qui se solidifient naturellement sur site (sans recourir au chauffage). Les peintures en pâte en mousses à base de wollastonite naturelle/ synthétique ou finement broyée sont prometteuses pour une utilisation dans la construction. Ces produits surpassent les mousses et peintures organiques largement utilisées aujourd'hui[62]. Ces pâtes et mousses sont ignifuges, faciles à appliquer sur une surface préparée (métal, béton, pierre), après environ 24 heures après l'application, elles forment un revêtement monolithique solide, qui se caractérise par une résistance à la chaleur, une résistance conditions climatiques et qui ne corrodent pas sous l'action des sels[229].

En plus, l'introduction de carbonate de magnésium dans des compositions à base de wollastonite permet également d'obtenir des compositions de densité réduite sous forme de mousses légères. De la mousse peut également être obtenue en depuis un mélange de calcite contenue dans la wollastonite[62]. Par ailleurs; les mousses réfractaires à base de wollastonite se caractérisent par une faible densité, une résistance au feu, possédant des propriétés d'isolation thermique élevées, une bonne adhérence aux matériaux, elles peuvent donc être largement utilisées dans la construction pour l'isolation thermique des ossatures en acier des bâtiments, ou dans les maisons préfabriquées, ainsi que dans l'industrie métallurgique[41][230].

Une formulation de mousse à base de wollastonite (basse densité) a été obtenue pour créer des revêtements de façade et de parement sur des structures en béton et en béton armé. D'où,

un mélange de wollastonite, du carbonate de magnésium et d'acide borique ont été préparés préalablement. Puis, l'eau, un super plastifiant et de l'acide phosphorique ont été introduits dans le mélange. Ensuite la composition préparée a été appliquée en couche mince sur la surface par pulvérisation à travers un pistolet de pulvérisation[62]. Après avoir appliqué la couche sur la surface du béton ou de la pierre, un revêtement monolithique ignifuge est formé, qui a une bonne adhérence et de bonne résistance aux conditions météorologiques. Par contre ; les changements brusques de température ne provoquent pas ni retrait, ni fissuration ni d'écaillage du revêtement résultant. Il est à noter que la couleur souhaitée peut être obtenue en utilisant des pigments de wollastonite. La wollastonite est utilisée pour les revêtements texturés comme le stuc. Il confère une résistance aux fissures, un renforcement et une brillance élevée à la surface. Ainsi, la finition texturée à l'aide de wollastonite est plus appropriée pour les parties extérieures. En raison de sa propriété de brillance, il peut également être utilisé pour le revêtement de surfaces intérieures[68].

### ***III-15. Matériaux réfractaires et isolants thermiques***

Les matières premières Wollastonite sont prometteuses pour une utilisation dans la production de matériaux réfractaires, résistants à la chaleur et calorifuges. Il existe des études[231] indiquant que des ajouts relativement faibles de wollastonite (jusqu'à 15% en poids) aux argiles réfractaires réduisent le retrait lors de la cuisson. D'où ces ajouts réduisent le coefficient de dilatation thermique linéaire et augmentent la résistance mécanique et améliorent la stabilité thermique des produits frittés. Des matériaux d'isolation thermique qui contiennent de la wollastonite ont été rapportés dans le travail de Rozanova[230], sous forme de plaques, tuyaux, petits équipements (coussinets, tamis), non mouillables par l'écoulement des alliages d'aluminium et qui ne changent pas de structure de propriétés lors des contacts prolongés (jusqu'à 144 heures) avec du lithium-aluminium fondu. Un tel matériau calorifuge est prometteur pour une utilisation dans la métallurgie des alliages légers, par exemple dans la création de dispositifs de débordement et de systèmes de coulée. Cela garantira une haute qualité du métal, ainsi une économie en termes d'énergie et de métal lors de la coulée des alliages.

Afin de remplacer les matériaux réfractaires traditionnels contenant de l'amiante; Jagadeesh[68], a proposé lui aussi un procédé de fabrication d'une céramique réfractaire à base de wollastonite, qui se caractérise par une forte inertie chimique en vis-à-vis l'aluminium fondu. Le matériau convient à la fabrication d'unités de revêtement et équipement de fonderie dans la métallurgie des alliages d'aluminium. La céramique a été préparée par le broyage d'une charge contenant de 70 à 80% (en poids) de wollastonite naturel et de 10 à 20% (en poids) de kaolin



et de 5 à 10% en poids argile, et finalement 0,3% en poids de carbonate de sodium et 0,2% en poids du verre liquide. Sans oublier d'ajouter de l'eau (de 27 à 32% en poids). Le moulage de la céramique a été réalisé par la méthode de coulée en barbotine dans des moules poreux. Tandis que la cuisson a été effectuée à une température de 950 à 1000°C pendant 1 à 3 heures.

### *III-16. Secteur des cermets et composites techniques*

La tendance émergente dans le développement de la technologie moderne est focalisée tout d'abord sur la réduction du poids et du prix des matériaux. En même temps, sur l'amélioration des propriétés mécaniques (l'augmentation de la résistance mécanique, la résistance aux chocs thermiques, la résistance à la corrosion et la résistance au fatigue)[232]. Il est bien connu que les matériaux composites sont devenus une réalité dans l'industrie en tant que substituts des métaux traditionnels au cours des 25 dernières années[233].

En 2007, des nouveaux concepts automobiles et aéronautiques ont commencé à être commercialisés qui contiennent d'au moins 40% de composites, répandant aux prévisions faites à la fin des années 90 du siècle dernier. Il atteint une valeur stable ces dernières années au niveau de 40 à 50 milliards de dollars par an[234]. C'est grâce à la facilité de la synthèse et du traitement des matériaux composites à matrice céramiques (CMC) ou à matrice métallique (cermet) qui ont des propriétés diverses, que des pièces ont été fabriquées en cermet. Ces dernières offrent des possibilités d'application plus larges par rapport aux métaux conventionnels[166][233][234]. Il est devenu une réalité à nos jours de fabriquer des grandes pièces d'une architecture compliquée avec une précision fine (des nervures de renfort sur le côté intérieur) à partir de matériau composite pour l'industrie automobile et aéronautique[64]. Généralement ce sont des matériaux composites frittés à base de wollastonite, et d'aluminium... etc.

Pour la fabrication de certaines pièces mécaniques ou des éléments de la chambre de combustion des moteurs automobiles avec une bonne résistance à l'absorption des huiles, une rigidité à des températures élevées et une stabilité dimensionnelle, des matériaux à base de polyamide avec un remplissage allant jusqu'à 60% (en poids) d'agent fibreux (y compris la wollastonite avec un coefficient d'anisotropie de 30 à 70) ont été proposés.

La firme « Dow Chemical Co », a développé des matériaux polyuréthanes renforcés contenant jusqu'à 25% (en poids) de wollastonite. Ils sont utilisés dans la fabrication de carrosseries de voitures[235]. D'où, des matériaux ayant des adhérences élevées aux métaux, de bonne résistance à la chaleur, ont été utilisés pour l'obtention des surfaces métallisées. La composition est obtenue par le frittage à 300~340°C d'un mélange constitué d'une quantité de 90% (en poids) de polyamide, et de 6.5~65% (en poids) de wollastonite (granulométrie de 10 microns), et une

quantité jusqu'à 40% (en poids) d'une charge inorganique et autres composants. Il existe trois méthodes principales pour obtenir des cermets chargés de wollastonite[166]:

- Le mélange des poudres : wollastonite + poudres métalliques + additifs spéciaux (envisagé pour la fabrication de pièces par méthodes de métallurgie des poudres) ;
- Le mélange granulaire suivi d'un moulage par pressage isostatique à une température de 850~1050°C ;
- Le moulage en blocs puis l'usinage ultérieure par tournage, et découpage, fraisage, forgeage ou laminage...etc.

Les deux premières méthodes offrent la possibilité d'opérer une fabrication de cermets aux propriétés différentes à l'aide d'une technologie simple, comprenant les opérations suivantes :

En premier temps il faut chercher une méthode d'obtention de l'hydrosilicate de calcium et la wollastonite synthétique. En second lieu, le mélangeage à un certain rapport(proportion) des constituants sous forme de poudres (préparation d'une charge pour le cermet); puis le broyage suivi par un moulage de produits, puis le pressage isostatique à chaud, et finalement un traitement thermique, et un durcissement[166].

À l'Institut technologique d'Egorievsk (succursale) du MSTU "Stankin", la synthèse des cermets de construction est réalisé. Cette réalisation consiste d'ajouter 10~80% (en poids) de wollastonite synthétique ; et 10~80%(en poids) des poudres métalliques ; et 30~10%(en poids) d'additifs. Des tests de réglementations technologiques ont été réalisés pour la production de 200 tonnes/an à partir des déchets industriels[166].

### ***III-17. Secteur des matériaux de friction***

A cause des enjeux économiques, due aux problèmes des prix élevés des métaux non ferreux, ainsi que les enjeux technologiques pour l'obtention des nouveaux matériaux avec des coefficients de frottement et de résistance à la chaleur élevés. Il a été constaté que les fibres de wollastonite ayant une résilience thermique élevée et une dureté inhérente qui stabilisent le coefficient de frottement ( $\mu$ ) et maximisent les performances de récupération[236][237]. Dans la situation actuelle, le développement de nouveaux de matériaux de friction avec un coefficient de frottement stable, des performances de récupération plus élevées, une résistance à la décoloration plus élevée et une inclusion de fibres est devenu une nécessité. Par conséquent, le rôle des fibres en lapinus et en wollastonite a été rapportés pour améliorer la résistance à l'usure et la stabilisation des fluctuations de frottement sur une large gamme de conditions de freinage. L'auteur l'utilise des fibres de lapinus et de wollastonite dans des proportions variables pour étudier l'effet synergique possible de leur combinaison sur les paramètres de performance

tribologiques tels que les performances de frottement, la décoloration par frottement, la récupération et les caractéristiques d'usure.

*Singh*[238] a étudié les propriétés physiques, chimiques, mécaniques et tribologiques des matériaux de friction composites basés sur une combinaison de fibres de lapinus et de wollastonite ont été évaluées en utilisant un protocole d'essai standard conforme à la réglementation ECE R-90. Il a conclu que l'augmentation de la teneur en wollastonite a entraîné une augmentation de la densité et de la dureté. L'auteur affirme alors que le coefficient de performance de frottement ( $\mu_P$ ) en proportionnalité directe avec la quantité de fibres de lapinus. Or, les fluctuations de frottement ( $\mu_{\max} - \mu_{\min}$ ) étaient les plus faibles dans le composite avec la plus grande quantité de fibres de lapinus et qu'elles augmentaient de manière cohérente avec l'augmentation de la fibre de wollastonite

Quant aux performances de récupération ils sont restés en max dans le composite avec qui contient la plus grande quantité de fibres de wollastonite.

*Singh* a constaté également que la performance d'usure augmentait avec l'augmentation de la fibre de wollastonite, alors qu'elle diminuait constamment avec l'augmentation de la fibre de lapinus. D'où l'étude de surfaces usées par microscopie électronique à balayage (SEM) montre que dans l'ensemble, il a été observé que la teneur accrue en fibres de lapinus améliore les performances de frottement, les performances de décoloration par frottement, les fluctuations de frottement et les performances de stabilité de frottement; tandis qu'une augmentation de la fibre de wollastonite a été observée pour améliorer les performances d'usure, les performances de récupération et la variabilité de friction du composite de friction.

*Singh*[239], dans son travail a expliqué l'applicabilité de la wollastonite en tant que fibre/charge potentielle remplaçant l'amiante dans les composites envisagés pour application en friction. L'auteur a exploré l'influence de la forme de la wollastonite sur les propriétés des matériaux composites de friction dans les systèmes de freinage. C'est formulations (composite) contenant de la wollastonite sous forme de poudre et de fibres. Les résultats montrent que la wollastonite sous forme de poudre améliore le coefficient de frottement et les performances de décoloration, tandis que la wollastonite sous forme de fibres améliore les performances d'usure de ces composites de friction de freinage. D'où ; la morphologie de la surface d'usure des composites contenant les fibres de wollastonite a contribué à la formation de plateaux de contact lisses qui sont à leur tour bénéfiques pour diminuer l'usure. D'après cette étude[239], il est clair que non seulement une sélection judicieuse des ingrédients pour fabriquer des composites de friction de frein est importante, mais également que leurs formes aident à formuler des composites ayant les attributs de friction et d'usure souhaités.

La capacité des nouveaux matériaux FGMs ; (dont les propriétés changent progressivement en fonction de leurs dimensions) fonctionnés au-delà d'une des limites, en fait de ce matériau un candidat pour les applications aérospatiales.

Dans une autre étude de *Muslim*[240], des résines d'époxy renforcées par la wollastonite ont été étudiées. D'où ; des particules de wollastonite ont été ajoutées avec (0, 2, 4, 6 et 8% en poids) respectivement à l'époxy en tant que composite à gradient fonctionnel, pour améliorer les performances de surface. Une couche d'époxy/stéaramide avait été appliquée sur la surface extérieure avec 800 µm épaisseur. L'auteur a pu constater que la ténacité à la rupture du composite renforcé en wollastonite est supérieure à celle de l'époxy non renforcé et du renforcé, tandis que le module de flexion est inférieur dans les composites renforcés par rapport à l'époxy non renforcé. La résistance à la traction a diminué dans les composites chargés, tandis que la dureté a augmenté avec l'augmentation de la teneur en charges.

Toute une classe de nouveaux matériaux de friction en cermet (céramique-métal) à base de fer-graphite a fait surface ces dernières années.

*Szymański et Hai*[241][242], ont également proposés une composition de composites métal/polymère utilisés pour la fabrication de plaquettes de frein d'où une résine phénolique (16%) 5% Kevlar, 26% wollastonite, 16% BaSO<sub>4</sub>, 15% particules de friction (CNSL), 16% dolomite

En raison de sa structure physique et de ses propriétés non dangereuses, la wollastonite est utilisée comme additif de renforcement dans de nombreuses applications de friction. C'est également un remplacement partiel/total de l'amiante, des fibres broyées, du verre haché et des matériaux synthétiques. Son application principale est dans les formulations semi-métalliques et sans amiante pour les blocs de camion, les garnitures de tambour, les plaquettes de disque et le papier de friction. Les avantages de l'utilisation de la wollastonite dans une formulation de friction comprennent l'amélioration des propriétés physiques et mécaniques, la réduction ou l'élimination de la fissuration, l'amélioration de la résistance de la préforme, l'amélioration de la stabilité de friction, la réduction du bruit et la réduction des matières premières et du coût unitaire (densité)[221].

### ***III-18. Secteur de construction mécanique***

La wollastonite a été largement utilisée en génie mécanique depuis les années quarante du XX<sup>ème</sup> siècle, elle est actuellement l'une des principales charges inorganiques dans le secteur des matériaux composites. Cette utilisation est liée, tout d'abord, à la particularité de sa morphologie, dont la forme aciculaire des grains est un atout, cette morphologie permette d'obtenir

une armature solide dans les matériaux composite, ce qui augmente considérablement leur résistance[243][230]. En peut citer dans ce contexte des nuances de polymères contenant du fluor et wollastonite envisagée également pour le moulage par fusion de pièces coulissantes[244]. Les pièces obtenues ont des bonnes propriétés antifriction, excellente résistance à l'abrasion (notamment à des vitesses élevées et à des températures élevées). En revanche, pour les matériaux de friction (disques de frein automobile), une formulation est utilisée à base de fibres de titanate de potassium, de résine phénolique, de fibres d'acier inoxydable et de polyamides aromatiques, de résines phénoliques, fibres de wollastonite, de céramique ou de carbone[239][68]. Des nuances à base de polyamide et de wollastonite (granulométrie de 30 à 70  $\mu\text{m}$ ) sont utilisées pour la fabrication de pièces de la chambre de moteurs d'automobiles[245][238][246].

A son tour, la compagnie Dow (Dow Chemical Company), a mis au point des matériaux polyurée renforcés obtenus par moulage envisagés dans les carrosseries automobiles[247]. Cette composition comprend des teneurs de wollastonite qui peuvent atteindre des valeurs de 25% (en poids).

Pour la fabrication de lames de ventilateur d'une voiture, on utilise une composition chargée de verre, dont les constituants ont un faible coefficient de dilatation thermique, facile à souder et ont une résistance à la rupture élevée. Dans l'industrie automobile, des thermoplastes résistants aux chocs ont été également utilisés, Ils sont facilement transformés en fibres ou films, ces produits sont dotés d'une haute résistance aux chocs. Ils sont composés de polyamides (PA) à base de caoutchoucs et jusqu'à 50% (en poids) de wollastonite. Par la suite, la Wollastonite est avérées excellentes pour la fabrication des pièces céramiques pour et mécanismes de certaines machines *machines*[248][243][198]. Elle est également utilisée dans la fabrication d'outils abrasifs, ainsi que dans la composition des pâtes de polissage[248][245].

### ***III-19. Secteur de métallurgie***

Dans l'industrie métallurgique, la wollastonite est utilisée que ce soit comme fondant ou comme additif modificateur de structure dans la fusion des aciers, ou encore comme matériaux d'isolation thermique et réfractaires dans le moulage et le coulage. Aux États-Unis, dans l'industrie de l'aciérie, la wollastonite a remplacé l'amiante et la laine minérale; utilisées au paravent comme liant et comme matériau isolant dans les revêtements réfractaires[68]. En pratique; il existe un large domaine d'application de la wollastonite synthétique en métallurgie des métaux non ferreux[62]. Les équipements de fonderie, les dispositifs de laminage à froid et d'usinage de produits en acier, les plaques d'isolation thermique à base de wollastonite de haute pureté sont ainsi largement utilisées dans la fabrication des métaux non ferreux, en particulier

à base d'aluminium et de divers alliages légers. Il est démontré qu'avec les mêmes valeurs de résistance aux chocs thermiques et de résistance dans une alliage d'aluminium, un matériau à base de wollastonite a une conductivité thermique inférieure par rapport aux matériaux d'isolation thermique connus précédemment, et surtout qui il ne libère pas des substances toxiques pendant l'opération.

La wollastonite est également utilisée comme composant principal des boucliers et cloisons ignifuges thermo-isolants, en métallurgie[62]. Ce secteur constitue un marché assez important pour la consommation de wollastonite.

C'est à cause de sa faible viscosité à l'état fondu, sa composition chimique équilibrée et en oxydes que l'utilisation généralisée du silicate de calcium comme additifs métallurgiques a eu lieu, notamment en coulée continue.

Car, dès que l'acier fondu est versé dans des répartiteurs « Tundish » réfractaires, de la wollastonite est ajoutée à la masse fondue pour réduire le blocage de la buse (bec) pendant le versement, et cela pour empêcher l'oxydation du métal sur la surface et le maintenir à l'état fondu, et pour adsorber les impuretés dans le métal fondu. De plus, en raison du faible coefficient de dilatation thermique, la wollastonite élimine la possibilité de fragilisation et de microfissuration[62][63]. La wollastonite est comptée ainsi parmi les principaux matériaux de métallurgie qui confèrent à l'acier une haute qualité. Elle a à la fois, un effet nettoyant, éliminant les impuretés de l'acier fondu (de la surface externe du métal fondu) comme les oxydes de magnésium et d'aluminium, le soufre et le phosphore[62].

### **III-20. Pyrotechnie**

Un mélange d'une substance combustible avec un oxydant est à la base de toute composition pyrotechnique[249]. En plus du mélange, les compositions pyrotechniques contiennent généralement divers additifs. Elle peut être utilisée avec succès comme additifs fonctionnels dans ces mélanges. Après avoir modifié la surface des particules de ces minéraux silicatés avec des composés de sodium, potassium, lithium, cuivre (II), baryum, cobalt (II), ainsi que du fluor et des substances combustibles, organochlorés. Ils peuvent être utilisés dans la fabrication des feux d'artifice. Alors que l'introduction de la wollastonite dans les compositions pyrotechniques permet d'augmenter la stabilité physico-chimique et d'améliorer les caractéristiques environnementales des produits pyrotechniques, toute en réduisant également la sensibilité des produits pyrotechniques aux efforts et contraintes mécaniques et aux rayonnements électromagnétiques.

### III-21. *L'élimination du polluant des solutions aqueuses*

la wollastonite a été aussi couramment utilisée[250][251], comme adsorbant dans le contrôle du traitement des eaux. D'où, la technique d'adsorption devient un choix populaire notamment dans le traitement des eaux usées en raison du faible coût, de sa manipulation simple et de la facilité d'utilisation. La technique d'adsorption utilisant la wollastonite a été appliquée pour l'élimination du Cu (II) des solutions aqueuses. *Panday*[251] a affirmé que la faible concentration, la température élevée et le pH favorisent l'élimination du Cu(II). L'élimination maximale de Cu (II) en milieu alcalin a été expliquée sur la base de l'absorption d'espèces d'adsorbat hydrolysées par les sites actifs de surface de l'adsorbant.

*Muslim*[240] a étudié la capacité de la wollastonite à adsorber le Ni (II) de l'eau a été étudiée. Il a commenté que il est possible d'avoir une absorption élevée (92% de Ni (II)) à partir d'une solution aqueuse en utilisant la wollastonite comme adsorbant à condition que la concentration initiale de Ni (II) faible.

### III-22. *Secteur des Biocéramiques et biomatériaux*

La première vitrocéramique apatite-wollastonite (A-W) a été obtenue dans les années 1980 par cristallisation contrôlée du verre MgO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO-CaF<sub>2</sub> qui a été produit par la méthode conventionnelle de trempage. Depuis les années 1990, la wollastonite (CaSiO<sub>3</sub>) a été largement étudiée autant que biomatériaux artificiels envisagé pour la chirurgie orthopédique et dentaire. En effet certains biomatériaux, comme le Bioglass®, l'A-W et l'hydroxyapatite, forment une couche d'hydroxyapatite (phase) à leur surface, similaire à la phase minérale de l'os naturel, lorsqu'ils sont mis en contact avec un milieu physiologique ou implantés dans les tissus naturels[252][253][254][255][256][257].

Cette couche bioactive inorganique peut réagir avec l'organisme en formant des liaisons d'accrochage favorisant l'interaction biologique du tissu osseux avec l'implant[258][259]. C'est grâce à ces propriétés uniques - qui présentent une bonne bioactivité et biocompatibilité optimal- que la wollastonite a été largement étudiée. En outre ; pas mal de chercheurs ont déjà rapportés que les céramiques de wollastonite et de Pseudowollastonite sont des biomatériaux d'excellence. D'où, ils ont constaté qu'avec la wollastonite, la formation de la couche superficielle d'apatite est plus rapide par rapport d'autres biomatériaux (bioverre, vitrocéramiques, composites...etc.)[260][261][262][263][264].

Depuis lors, ce minéral a été produit sous différentes tailles et formes comme des poudres ou des blocs, denses ou poreux, obtenus par frittage[265]. D'es lors, l'intérêt aux biocéramiques a considérablement augmenté -notamment ces dernières années- en raison de la



performance élevée ces céramiques, leur bioactivité, et de leur efficacité notamment en ostéologie et en chirurgie orthopédique (prothèses, traumatologie, implants...etc.). Alors que des travaux actifs dans ce sens sont menés en Russie, aux États-Unis, en Allemagne, au Japon et en Chine. Selon leur finalité, les biocéramiques sont divisées typiquement en deux classes[266]:

- Les céramiques bioinertes, avec un minimum d'interactions chimiques, électrochimiques, catalytiques de surface et autres avec les tissus vivants ;
- Les céramiques bioactives, participant aux processus biochimiques du corps.

Les principales exigences pour une biocéramique en tant qu'implant sont sa biocompatibilité avec les tissus corporels, sa pureté chimique élevée et ces propriétés mécaniques (résistance).

Dans la pratique, les biositals[266] sont déjà largement utilisés avec des compositions cristallines contenant des phases d'apatite et de wollastonite ( *W-A*)[168][266].

La base minérale de l'os humain est le composé  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  ; d'où, son analogue est l'hydroxyapatite minérale naturelle ou artificielle.

Dans le même temps, les oxydes  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , ainsi que les silicates de calcium (wollastonite) naturels et synthétiques de haute pureté ont fait leurs preuves en tant qu'ajout de renforcement.

D'un point de vue technique, le minéral le plus efficace qui confère au matériau biocéramique la résistance et d'autres propriétés de performance importantes (température de frittage, biocompatibilité, blancheur, porosité, résistance à l'usure, ...etc.) est la wollastonite par excellence.

D'où les matériaux cristallins obtenus à la fois par les méthodes de fusion traditionnelles et les méthodes sol-gel présentent une bonne biocompatibilité[267][245].

Afin d'obtenir des biocéramiques phosphates calcique, le système binaire :

$\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-}3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ , l'eutectique obtenue ( $1402 \pm 3^\circ\text{C}$ ) correspond à la composition :

60% (en poids)  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  +40% (en poids) de  $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ [246].

Une bio céramique renforcée en wollastonite a été synthétisée par réaction en phase solide à partir de d'une réaction entre les carbonates de calcium et d'hydrogénophosphate d'ammonium[268][247]

Après l'obtention de l'hydroxyapatite, résultante elle a été mélangée avec de la wollastonite précédemment décrite dans un certain rapport. Pour réduire la température de frittage et d'assurer la formation de la phase vitreuse, 5% (en poids) de feldspath a été ajouté au mélange. Le mélange et finalement fritté à une température entre 1125 et 1250°C pour donner une

biocéramique artificielle. Il est à noter que les auteurs ont utilisé deux granulométries différentes ( $< 0.15$  mm et 0.3 à 0.5 mm) de wollastonite naturelle.

Il a été trouvé que les compositions des biocéramiques contenant 10 à 40% (en poids) de wollastonite ont une bonne porosité et une bioactivité élevée.

Par conséquent, lors du développement de compositions de céramiques biocompatibles, le grand intérêt est donné à la qualité de wollastonite à cristaux aciculaires. Cette morphologie assure la formation d'un treillis de renforcement en aiguilles (fibres) dans le biomatériau (l'implant). Avec une teneur modérée d'un autre composant finement dispersé (principalement de l'hydroxyapatite) dans le matériau composite, il se forme une structure hautement poreuse. Bien que la wollastonite naturelle ait une morphologie de fibre aciculaire avec un rapport L/D supérieur à 20, d'une pureté nettement inférieure à celle de la wollastonite synthétique. En revanche, les méthodes de synthèse permettent d'obtenir le produit cible avec une telle pureté, morphologie, et des propriétés qui répondent pleinement aux exigences du cahier de charge des biocéramiques. A partir de ces positions, on peut conclure que l'utilisation de wollastonite synthétique de haute pureté avec des cristaux aciculaires, synthétique, est prometteuse dans la production de biocéramiques.

Un bioverre dans le système  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  a été obtenu en utilisant la méthode sol-gel[269]. Dans ce procédé, les auteurs ont utilisé le nitrate et l'acétate de calcium, l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS), du phosphate de tri-éthyle et de l'acide phosphorique ont été utilisés comme matières de départ pour la préparation du gel. Après avoir fritté le gel à  $1000^\circ\text{C}$ , un composé qui contient une phase de verre, de l'hydroxyapatite et de la Pseudowollastonite a été obtenu. Après l'immersion en «S.B.F», les analyses spectroscopiques des couches superficielles du matériau obtenu (bioverre); ont révélées la présence d'une couche superficielle de l'hydroxyapatite(HA), ce qui traduira la bioactivité du verre obtenus[269].

Des scientifiques japonais à leurs tour ont montré que la résistance à la flexion la plus élevée (215 MPa) était obtenue pour des verres céramiques contenant des additifs d'apatite contenant du fluor et de l'oxygène, ainsi que de la  $\beta$ -wollastonite. Ils ont mis au point une méthode pour assembler des vitrocéramiques avec du matériau osseux. La production de verre céramique de la marque SERAPON A-W est maîtrisée. Sur la base des vitrocéramiques, un ciment biologiquement actif a été développé, dans lequel un monomère de méthacrylate de méthyle est utilisé comme liant[270]. Bendary[271] dans son étude a formulé des résines dentaire adhésives expérimentales avec de la wollastonite. Ainsi, il a évalué les propriétés physiques, chimiques et la bioactivité des résines. Les résultats ont montré que l'ajout de wollastonite a amélioré le

comportement mécanique de l'adhésif sans modifier les propriétés chimiques analysées. Les adhésifs avec cette charge présentaient un dépôt minéral et une couleur clinique acceptable. De plus, la dentine traitée avec des adhésifs dopés à la wollastonite a montré une stabilité de liaison plus élevée après un an de vieillissement.

*Kokubo*[272] a développé une vitrocéramique (Apatite-wollastonite) au Japon, ils ont ainsi publié pour la première fois une étude complète à propos de cette vitrocéramique (A–W) en 1982. D'où ces Vitrocéramique, d'apatite–wollastonite (A–W) (également connue sous le nom commercial Cerabone®) est devenue l'une des vitrocéramiques les plus étudiées pour son utilisation comme substitut osseux d'après *Kokubo*[272]. Ce sont également, des composites denses obtenus via traitement thermique des verres contenant 38% (en poids) de  $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{O},\text{F})_2)$  et 34% (en poids) de cristaux de wollastonite ( $\text{CaO SiO}_2$ ) d'une taille de 50–100 nm, dans une matrice vitreuse en MgO–CaO–SiO<sub>2</sub>.

Leur résistance à la flexion, à la rupture et leur module de Young, sont les plus élevés parmi le verre bioactif et la vitrocéramique existants, ce qui lui permet d'être utilisé dans les applications divers tels que le remplacement de prothèse vertébrale et d'autres chirurgies de la colonne vertébrale. Ces vitrocéramiques montrent une bioactivité élevée et possédant des propriétés mécaniques adaptées[272][273][274][275][276].

Dans son étude *Jin*[277], il a développé une nouvelle stratégie pour fabriquer des supports biocéramiques poreux (3D) avec des formulations ajustables. Ces biocéramiques poreux contenant de différents teneurs en silicates de calcium non stœchiométriques (nCSi) avec 0%, 4% et 10% (% du magnésium-substitut-calcium). Les résultats démontrent que les composants nCSi conduisent à une résistance et une biodégradabilité contrôlée. Il peut être utile pour développer de nouveaux matériaux bioactifs pour adapter les performances mécaniques et biologiques en fonction du temps afin d'améliorer considérablement les applications de régénération et de réparation osseuses, en particulier dans certains défauts osseux porteurs.

Dans son étude *Aly*[278], un nouveau composite constitué de nanofibres de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) incorporées dans des vitrocéramiques de wollastonite de haute pureté. Il a été conçu comme un matériau pour des applications d'ingénierie des tissus durs. Le composite obtenu a montré une plus grande densité et de meilleures caractéristiques mécaniques par rapport à la wollastonite pure. Typiquement, les composites  $\text{TiO}_2$ /wollastonite ayant 0, 10, 20 et 30% (en poids) de nanofibres de  $\text{TiO}_2$  ont été frittés à 900, 1100 et 1250°C.

Les résultats indiquent que l'augmentation de la teneur en nanofibres de  $\text{TiO}_2$  entraîne l'augmentation de la densité apparente, de la résistance à la compression et de la microdureté. Tandis

que la porosité et pouvoir d'adsorption d'eau ont diminué avec l'augmentation des nanofibres  $\text{TiO}_2$ . De plus, d'après les tests de bioactivité, de l'apatite osseuse s'est formée à la surface des nanofibres de wollastonite et de wollastonite/ $\text{TiO}_2$  incubées dans le «S.B.F». Aly[278] a conclu d'après ces résultats, qu'il est clair que l'inclusion de nanofibres de  $\text{TiO}_2$  améliore largement les caractéristiques des céramiques à base de la wollastonite tout en préservant sa bioactivité *in vitro*; par conséquent, le composite proposé peut être utilisé comme substitut osseux dans des sites à charge élevée.

Dans son étude, Tatli[279] a synthétisé des supports massifs en vitrocéramiques poreux (autant que substituts osseux) à base d'apatite-wollastonite (A-W) via un processus de frittage en deux étapes. De l'apatite-wollastonite (A-W), du chlorure de polyvinyle (PVC) et du poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) ont été utilisés pour fabriquer par frittage des supports massifs poreux model sémillant l'os. Les résultats montrent que les échantillons contenant 70% d'AW et 30% de PMMA ont la résistance à la compression et la densité apparente les plus élevées. D'où, tous les supports frittés présentent une microstructure poreuse avec des micro et macropores interconnectées (moins de 50  $\mu\text{m}$ )[250].

Papynov[144] dans son article a décrit une méthode sol-gel originale pour la synthèse d'un composite depuis une forme dispersée de wollastonite nanostructuré ( $\text{CaSiO}_3$ ), fonctionnalisées par les nanoparticules d'or appelée " $\text{CaSiO}_3/\text{Au-NPs}$ " et de l'hydroxyapatite (20% en poids). Cette méthode utilise un polymère siloxane-acrylate comme porogène afin de former des supports poreux (pores de 100 à 160 nm). Un test « *in vitro* » a été utilisé pour évaluer leur bioactivité et leur biocompatibilité. De manière générale, les résultats obtenus ont montré que les échantillons étudiés à base de wollastonite nanostructurées n'exerçaient pas d'effet toxique et inflammatoire sur les cellules.

Dans leurs papiers Papynov[280] a présenté une stratégie en utilisant un polymère (latex siloxane-acrylate) pour préparer du silicate de calcium nanostructuré (wollastonite) une porosité homogène contenant des particules d'or nanométrique. Les conditions optimales pour le frittage ont été reportées, elles conduisent à une wollastonite nanoporeuse (pores de 150 à 200 nm).

La méthode suggère d'utiliser le frittage (SPS) pour l'obtention d'une céramique de wollastonite nanostructurées, avec des bonnes propriétés. Les échantillons de wollastonite obtenue ont été implantés (*InVivo*) dans des souris (ICR/CD-1) pour tester la toxicité du matériau. Les résultats montrent un grand intérêt pour la préparation de biomatériaux de haute qualité pour la médecine moderne en utilisant des approches technologiques simples et des matières premières

disponibles. La céramique avec une résistance mécanique plus élevée (jusqu'à 120MPa de résistance à la compression), une température de frittage (900°C) et un temps de recuit du gabarit plus long (5h) est stable après implantation et non toxique.

L'étude de *Perdomo*[281] porte sur la préparation et le test de biocompatibilité *in vitro* d'une vitrocéramique bioactive apatite–wollastonite-2M envisagée à être utilisée pour la régénération des tissus osseux. Cette vitrocéramique (bioverre) a été obtenue par un traitement thermique approprié par dévitrification (cristallisation) d'un verre binaire stœchiométrique dans le système :  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaSiO}_3$ .

Les résultats obtenus pour la prolifération et la croissance des cellules de la moelle osseuse humaine sur le matériau ont prouvé que la vitrocéramique développée dans cette étude n'est pas cytotoxique et que les cellules adhèrent fortement au substrat et y prolifèrent rapidement.

De plus, la rugosité de surface est un paramètre important dans les réponses biologiques de base, améliorant l'attachement et la prolifération des cellules. *Perdomo*[281] a reporté également que la vitrocéramique apatite–wollastonite-2M produite pourrait servir de plateforme prometteuse pour la régénération des tissus durs.

## Chapitre.IV. Démarche Expérimentale

### IV-1. Introduction

Le but de ce travail de recherche est la synthèse et la caractérisation d'une biomatériau monophasique de Wollastonite ( $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> ou  $\alpha$ -CaSiO<sub>3</sub>) via le traitement thermique (800-1200°C) d'un C-S-H synthétisé par une nouvelle méthode combinant à la fois, la sonochimie et la précipitation conventionnelle, sous un balayage d'un flux d'argon (Ar) et dans un milieu aqueux ; cette méthode a été testée, paramétrée et puis validée par la suite (en termes de qualité et efficacité).

Après la synthèse et la validation de la méthode, le C-S-H en question a été ensuite purifié (lavage, séchage), puis calciné à diverses températures (200, 500, 800, 1000, 1200, 1300°C) afin d'avoir une poudre de métasilicate de calcium ( $\beta$ -Wollastonite, ou  $\alpha$ -Wollastonite).

Après la calcination, et l'obtention des poudres Wollastonite ( $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> or  $\alpha$ -CaSiO<sub>3</sub>), des analyses diverses (ATG/ATD, XPS, XRD, SEM/EDS, TEM, FTIR, BET...etc.) ont été menées pour évaluer l'efficacité de la méthode de synthèse puis juger la potentialité du produit de synthèse ( $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> et  $\alpha$ -CaSiO<sub>3</sub>) autant que biomatériaux envisager pour la substitution osseuse chez les humains (autrement dit vérification des critères exigés par le cahier de charge des biocéramiques en question).

Finalement pour les tests standards *In Vitro* dans le milieu physiologique connu sous le nom «S.B.F» ont été réalisés pour l'évaluation de biodégradabilité biocompatibilité ; par émersion soit des pastilles (poreuses) frittées ou des poudres brutes, dans le milieu physiologique «S.B.F» durant des intervalles temporels différents (allant de 1 à 21 jours). À cet égard, des tests standards *In Vitro* en « S.B.F» puis des analyses XRD, SEM/EDS et XPS ont été effectuées, pour juger l'aptitude du matériau ( $\beta$ -wollastonite) comme une biocéramique de substitution osseuse via le suivie de la formation /non formation de la couche d'hydroxyapatite (HA) à la surface.

### IV-2. Méthodologie de la recherche

Etant donné que notre objectif de recherche est la mise au point d'une méthode de synthèse de poudre biocéramique (Wollastonite) pour des applications médicales. En se basant sur le principe de la sonochimie /précipitation combinées. Depuis un verre liquide (Na<sub>2</sub>O2SiO<sub>2</sub>) et

un sel de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) comme matériaux de départ dans un milieu aqueux basic ( $11 < \text{pH} < 11.5$ ) et sous un flux d'un gaz rare (Ar) et sous sonication.

Autant qu'il est possible d'obtenir un silicate de calcium hydraté (C-S-H) par la précipitation (de puis une solution de silicate de sodium et un sel de calcium). En exploitant le diagramme de phase du système ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

Il est supposé hypothétiquement possible la synthèse des silicates de calcium  $\text{CaSiO}_3$  (Wollastonite) de puis la transformation des silicates de calcium hydraté (C-S-H) par un traitement thermique approprié (diagramme de phase sur la Figure IV-1). Alors il est admissible de supposer les réactions suivantes :

*Sel de calcium + disilicate de sodium  $\rightarrow$  C-S-H + sels  $\rightarrow$  lavage + calcination  $\rightarrow$  Wollastonite*

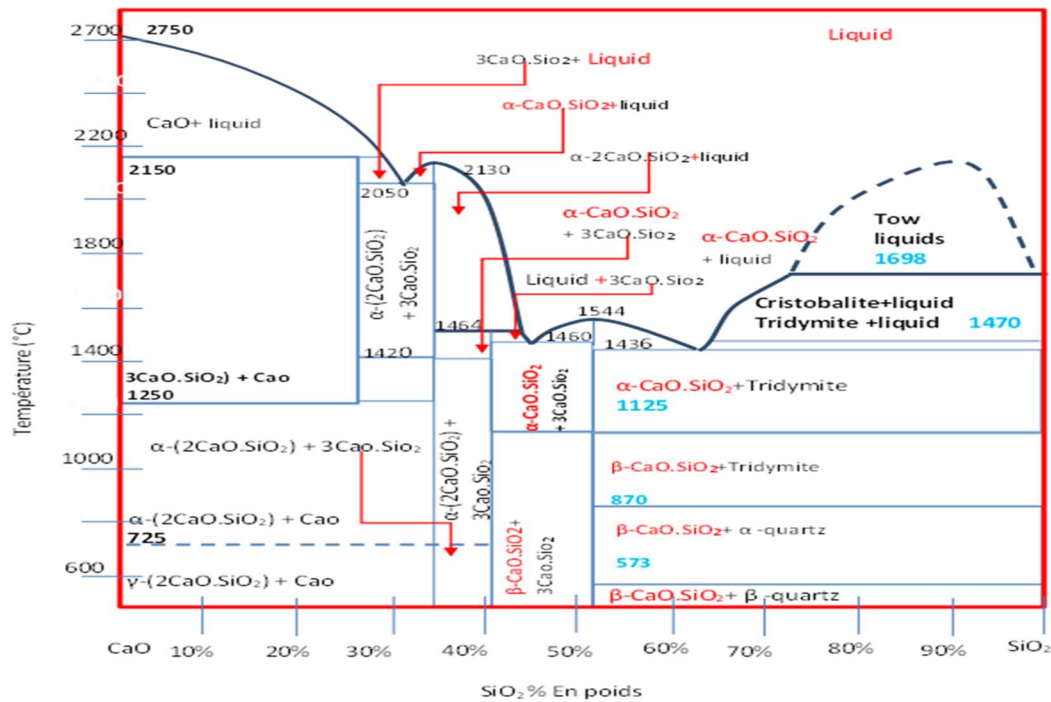


Figure IV-1 Diagramme de phase du système  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  expiré et redessiné depuis plusieurs références[62][99][101]



### IV-3. Démarches expérimentales

La méthodologie générale suivie durant cette thèse de doctorat, a été tracée dans le présent chapitre, en répondant tout simplement à une série de questions théoriques, hypothétiques, qui dévoilent à la fin, la problématique, ainsi que la méthodologie expérimentale (mode opératoire) à suivre pour élaborer notre matériau d'étude par une méthode innovante, puis la tester et la caractériser d'une façon physico-chimique :

✓ 01 En se basant sur la littérature scientifique envisagée pour la synthèse de la Wollastonite, quelles sont les méthodes les plus efficaces pour l'obtention du Wollastonite remplissant les exigences du cahier de charges des biomatériaux (biocéramiques) envisagé pour la substitution osseuse (chez les humains) ?

✓ 2 Sur la base du diagramme de phase du système (CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O), est-il possible d'obtenir de la Wollastonite à partir d'un silicate de calcium hydrate (C-S-H) ?

✓ 3. Quels sont les méthodes de synthèse les plus efficaces pour préparer des silicates de calcium hydraté (C-S-H), moins coûteuses, de haute qualité, non polluantes, à partir des matières premières abondantes sur le marché national tout en respectant les exigences du cahier de charge relatif aux biomatériaux (biocéramiques) ?

✓ 4 Afin de respecter le cahier des charges strict imposé par la normes *ISO* (Standard Specification for Glass and Glass Ceramic Biomaterials for Implantation ; *ASTM F 1538 :2017 05 01*), notamment ceux cités dans le quatrième paragraphe, limitant la concentration en élément traces (As, Cd, Hg, Pb) dans les biomatériaux envisagés pour l'implantation. Quels sont les potentiels réactifs candidats pour cette synthèse ?

✓ 5 Est-il possible de développer une méthode authentique (originale) pour cette synthèse (C-S-H → traitement thermique → Wollastonite) en utilisant comme matériaux de départ un verre liquide (Na<sub>2</sub>O2SiO<sub>2</sub>) comme source de silicium et un sel de calcium (CaCl<sub>2</sub>) comme source de calcium ; sans dupliquer les travaux antérieurs des autres chercheurs ?

✓ 6 En termes d'innovation ; est-il possible de combiner la précipitation conventionnelle en milieu aqueux (sel de calcium et de silicate de sodium) et la sonochimie ?

✓ 5. quelle est l'influence de la qualité du C-S-H de départ sur le produit final (Wollastonite) ?

✓ 6 Quelle est la qualité du produit final ? Est-il bioactif ? Biodégradable ? bio-compatible ? Peut-il être dopé avec des éléments anti bactériens tels que le cuivre, l'argent et le zinc ?

✓ 7 Quelles sont les propriétés physico chimiques du produit final (Wollastonite) ? Quelles sont les méthodes les plus appropriées pour l'analyse quantitative et qualitative de ces produits de synthèse ?

✓ 8. Quelles sont les méthodes et les protocoles appropriés pour évaluer la potentialité du produit final comme un biomatériau (biocéramique) envisagé pour la substitution osseuse chez les humains.

Il est bien de noter, qu'avant le commencement du protocole expérimental en question, il était nécessaire de faire une pré-étude de conformité et d'appropriée de la méthode, soit en termes de faisabilité et cout ou soit en termes d'équipements et d'approvisionnement en produits chimiques et réactif, ainsi que la compatibilité de cette méthode en vis à vis la configuration du laboratoire et notamment la disponibilité des moyens et méthodes d'analyse et de caractérisation.

Tout en respectant les exigences d'un cahier de charge stricte, exigé par la technologie des biomatériaux notamment ceux envisagés pour des applications en substitution osseuse ou implants chez les humains (Standard Specification for Glass and Glass Ceramic Biomaterials for Implantation ; ASTM F 1538:2017 05 01).

La raison pour laquelle on a changé le présent protocole à plusieurs reprises afin de le rendre conforme et compatible avec la configuration et les équipements disponibles au niveau du laboratoire C-E-S (UNamur- Belgique).

#### ***IV-4. Montage expérimental de la méthode***

En fait, l'achèvement des expériences en laboratoire pour une telle recherche scientifique, notamment ceux envisagées pour la synthèse et la caractérisation des biomatériaux pour des applications médicales chez les humains n'est pas facile, en raison d'une série de problèmes, dont une partie est liée à la qualité des réactifs (pureté, éléments traces...etc.). Et dont certains sont liés soit aux techniques expérimentales, soit au temps disponible...etc. Mais la partie majeure reste celle liée à une initiative créatrice pour développer une nouvelle méthode originale et authentique.

Nous avons déjà proposé la problématique précédemment « synthèse de la Wollastonite pour application en biomatériaux), et nous avons par la suite entamé dans le chapitre précédent une hypothèse sur la possibilité de la synthèse d'un biomatériau envisagé comme biomatériau pour la substitution osseuse (Wollastonite) de haute qualité, par la calcination d'un C-S-H dans un

four électrique à moufle. Et que la synthèse des C-S-H est possible et compatible avec l'équipement disponible dans le laboratoire (C.E.S), depuis d'un verre liquide et des sels de calcium comme réactifs.

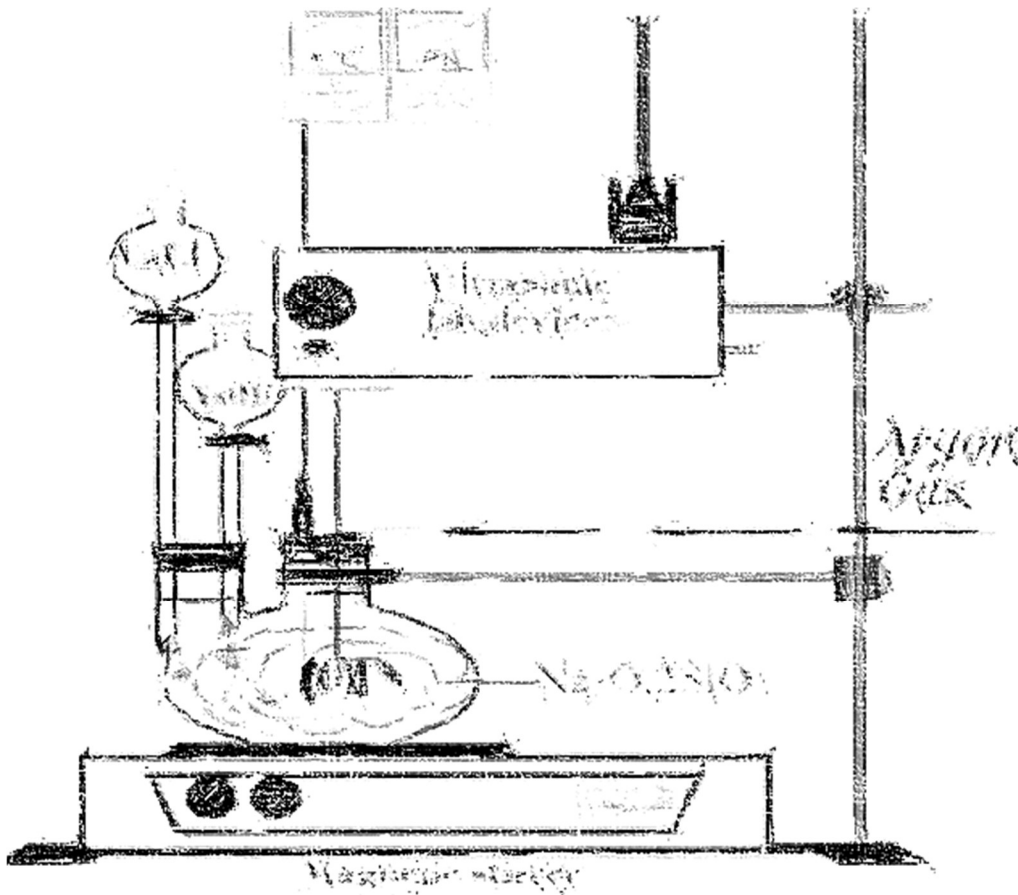


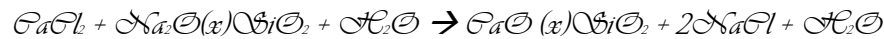
Figure IV-2 Schéma de la méthode de synthèse

#### IV-4-1. Description de la méthode

L'authenticité de cette méthode (voir le schéma sur la Figure IV-2), réside dans le fait qu'elle n'a jamais été utilisée par d'autre équipe de recherche à cet égard, elle a été inspirée d'études approfondies à travers des nombreuses publications et ouvrages scientifiques. Afin de synthétiser une poudre de Wollastonite ( $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> ou  $\alpha$ -CaSiO<sub>3</sub>) par un traitement thermique d'un C-S-H ; préparé à son tour par un nouveau protocole combinant à la fois la **sonochimie** et la **précipitation** conventionnelle dans un milieu aqueux, sous un balayage d'un flux de gaz rare (l'Argon dans notre cas).

La méthode de précipitation par sonochimie en voie aqueuse consiste à ajouter spontanément une solution bien préparée d'un sel de calcium (CaCl<sub>2</sub>) - comme source de calcium- et une

deuxième solution d'hydroxyde de sodium (NaOH)- comme régulateur de pH- en goutte à goutte, à une solution homogène (déjà pré-stabilisée) de disilicate de sodium choisie de telle façon que le rapport molaire  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} =$  . La synthèse déroulera sous le balayage d'un flux de gaz d'argon (Ar), assistée par une sonication par ultrasons (US) et une agitation vigoureuse sous une température constante ( $30 \pm 2^\circ\text{C}$ ) comme il est indiqué sur la **formule** suivante :



#### IV-4-2. Inventaire de la méthode

Nous avons accordé une importance particulière à la nature des préparations des réactifs chimiques entrant dans la synthèse du matériau de départ conformément aux exigences du cahier des charges des biomatériaux de substitution osseuse chez les humains, de ce fait on a utilisé que des produits de haute pureté.

##### A. En termes en produits chimiques

###### Silicate de sodium

Nous avons dû rechercher le silicate de sodium ou autrement dit « le verre liquide » avec certaines spécifications en rapport  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} =$  . Pour cette raison nous avons contacté la Société Africaine du Verre, (AFRICAVER), sise à la wilaya de Jijel en Algérie, D'où, nous avons approvisionné de ce composé, avec les spécifications requises (voir l'analyse chimique du produit dans le Tableau IV-1. A cet égard, je voudrais remercier personnellement le directeur de la société pour sa coopération. En Belgique on a approvisionné du même produit (grade D<sup>®</sup>) de chez PQ<sup>®</sup> corporation.

**Tableau IV-1 Résultat d'analyse du Silicate de sodium liquide**

(a) AFRICAVER (b) D© PQ<sup>®</sup> corporation

$N=^\circ$		a	b
01	Na <sub>2</sub> O (% en poids)	14.45	14.7±0.2
02	SiO <sub>2</sub> (% en poids)	29.01	29.4±1.0
03	Densité en g/cm <sup>3</sup>	1.52	1.53
04	Fraction solide totale	43.4%	44.1% ±2.5
05	R= SiO <sub>2</sub> / Na <sub>2</sub> O	2.00	2.00

- ✓ **Sels de calcium** : Le chlorure de calcium anhydre ( $\text{CaCl}_2$ , 99.9%, 10 Mesh, Sigma Aldrich, Allemagne) dans lequel les éléments traces ne dépassent pas les 100 ppm d'après le Certificat d'analyse.
- ✓ **Base forte** : Hydroxyde de sodium anhydre de grade rageant ( $\text{NaOH}$ , 98%, pellets, Sigma Aldrich, USA) comme base forte, dans lequel les impuretés ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  par exemple) ne dépassent pas les 1% d'après le Certificat d'analyse fournis.
- ✓ **Nitrates d'argent ( $\text{AgNO}_3$ )** : pureté 99.0%, Sigma Aldrich, USA).
- ✓ **Alcool Absolut**: Ethanol pure sans additives ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \geq 99.8\%$ , Sigma Aldrich, USA).
- ✓ **Gaz rare** : Une bonbonne d'Argon pure (ALPHAGAZTM 2 ;  $\text{Ar} \geq 99.99\%$ , Belgique).
- ✓ **Eau bidistillée**

### **B. En termes d'équipement de laboratoire**

- ✓ Bain de marie
- ✓ Ballon à trois cols (fonds plat ;500 ml)
- ✓ Cristalloir(2000ml)
- ✓ Plaque chauffante/agitateur de laboratoire (SLR) reliée à une sonde de température Pt 1000
- ✓ Un barreau magnétique elliptique ( $L=40\text{mm}$  ;  $\text{Ø}=25\text{mm}$ ) revêtu de PTFE
- ✓ Un pH-mètre (FiveEasy Plus FP20 ; Benchtop)
- ✓ Processeur à ultrasons (Hielscher Ultrasonics ; U200S ; 200 watts ; 24kHz)
- ✓ Ampoules à décanter (500ml)
- ✓ Un détendeur débitmètre (REGSON TM2 à écrou)
- ✓ Tuyau (Tygon LMT-55)
- ✓ Pointe de pipette (epT.I.P.S. Standard 200  $\mu\text{L}$ )
- ✓ Jeu de joints et bouchons coniques en caoutchouc
- ✓ Ballon Schlenk (500 ml)
- ✓ Entonnoir **Büchner**
- ✓ Une pompe à membrane (WelchIImvac MPC 201T)
- ✓ Filtre en cellulose (Whatman 1542-125)
- ✓ Bêcher en verre Borosilicate 200ml
- ✓ Etuve à vide VACUCELL à ventilation forcée.
- ✓ Four électrique à moufle (Thermolyne-Benchtop)  $100^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$
- ✓ Mortier en porcelaine

### IV-4-3. Déroulement du protocole de la méthode

Afin de réaliser et de valider l'efficacité du mode opératoire proposée précédemment, nous avons réalisés le montage exposé sure (Figure IV-2), puis des séries d'expériences ont été menées, dont l'objectif principal est de synthétiser un C-S-H, puis l'élaver (dessalement), le sécher et finalement l'analyser dans un premier temps avec la spectroscopie infrarouge (ATR-FTIR) et puis par la diffraction de rayons X (XRD) afin de comparer ce dernier avec les références disponibles (base de données).

### IV-4-4. Choix des réactifs

Afin de respecter le cahier des charges strict posé la normes **ISO** (Standard Specification for Glass and Glass Ceramic Biomaterials for Implantation; ASTM F 1538: 2017 05 01), il est impératif qu'avant de synthétiser le produit, il faut bien choisir les matières premières minutieusement et avec le plus grand soin afin d'obtenir un produit pur et exempt de divers polluants, notamment ceux stipulés par les normes ( F 1538 – 03) dans son paragraphe 4 qui limite la concentration en élément traces(As,Cd,Hg,Pb) dans les biomatériaux envisagé pour l'implantation (Tableau IV-2)[259][260].

**Tableau IV-2 normes ISO (ASTM F 1538:2017 05 01)**

<i>Eléments</i>	<i>ppm max</i>
Arsenic (As)	3
Cadmium (Cd)	5
Mercure (Hg)	5
Plomb (Pb)	30
Totale	50

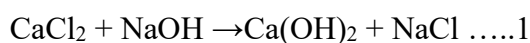
Pour cette raison, trois précurseurs sans (ions indésirables) et tous parfaitement solubles dans l'eau sont utilisés. D'après les certificats d'analyses fournis par le fabriquant, ces réactifs ont été choisi d'une façon que le taux en éléments trace cités dans le tableau II.2 et II.3 respectivement précédent soit en accord avec les exigences de la norme la norme F 1538 – 03.

**Tableau IV-3 Eléments traces des réactifs utilisés**

<i>Eléments</i>	<i>F 1538 – 03 ppm max</i>	<i>CaCl<sub>2</sub></i>	<i>NaOH</i>	<i>Na<sub>2</sub>O2SiO<sub>3</sub></i>
Arsénique (As)	3	0	0	-
Cadmium (Cd)	5	0	0	-
Mercure (Hg)	5	0	0	-
Plomb (Pb)	30	0.1	0	-
Total	50	0.1	0	-

D'où, le chlorure de calcium anhydre ( $\text{CaCl}_2$ ) et Hydroxyde de sodium anhydre ( $\text{NaOH}$ ) et une solution de disilicate de sodium ( ) ont été utilisés. Ces trois réactifs sont parfaitement solubles en milieu aqueux. Etant parfaitement miscibles et réagissant fortement entre eux, le chlorure de calcium, l'hydroxyde de sodium et le disilicate de sodium, sont antérieurement dissous séparément dans trois fioles erlenmeyer contenant des volumes calculés d'eau bidistillée, décarbonatée. L'éthanol absolu ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) et utilisé durant cette recherche, que ce soit pour objectif de diluer, laver ou de purifier le produit de synthèse d'éventuels résidus échappés à la réaction ou de polluants (organique, inorganique).

L'eau bidistillée ( $1.6\mu\text{S}/\text{cm}$ ) utilisée dans cette recherche, en principe ne contienne aucune impureté ; mais en pratique, les gaz de l'atmosphère, tels que le dioxygène ( $\text{O}_2$ ), le diazote ( $\text{N}_2$ ) ou le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) ont tôt fait de s'y dissoudre. Elle reste néanmoins intéressante parce qu'elle ne contient pas (ou presque pas) de substances minérales. Durant cette recherche, l'eau est toujours dégazée puis conservée dans des récipients hermétiques. Alors que la réaction du sel de calcium avec l'hydroxyde de sodium résulte l'hydroxyde du calcium ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), qui est très sensible à la présence du dioxyde de carbone (atmosphérique ou dissous dans l'eau). D'où il peut produire les carbonates de calcium (**Formule n° 1 et 2**). L'étape de dégazage (décarbonation) est devenue cruciale pour l'obtention d'un produit pur.



Dans cette étude expérimentale, le dégazage est effectué en utilisant des ballons Schlenk (500ml avec rodage et bouchon) d'où le dégazage est effectué en réchauffant l'eau bidistillée la température d'ébullition ( $100^\circ\text{C}$ ) suivie par un dégazage sous vide à l'aide d'une pompe à membrane (WelchIImvac MPC 201T ;0.2 bar), puis de laisser refroidir l'eau sous vide jusqu'à la préparation des solutions.

#### ***IV-4-5. Mise en solution des réactifs***

Pour la préparation des solutions homogènes et stable de  $\text{NaOH}$  et  $\text{CaCl}_2$ , ça ne pose pas un grand problème, car ses deux réactifs se dissous facilement dans l'eau bidistillée ( $1090 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  et  $745 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$  respectivement).

Ces deux solutions ont été préparées 24 heures d'avance, d'où les deux réactifs anhydres ont été rapidement pesés avec une balance d'analyse (Kern série ABS-80-4N(W),  $\pm 0.0001\text{g}$ ) puis directement versées dans les fioles erlenmeyer rodés (équipés de robinets rodés), puis remplir



avec un volume souhaité d'eau bidistillée déjà dégazée, puis soumises à nouveau sous vide pour une durée de 24 heures, afin d'avoir une pureté, stabilité et une homogénéité des réactifs.

Cela permet effectivement de conserver le rapport stœchiométrique au cours de la synthèse tout en facilitant leur introduction dans le ballon de synthèse. Par contre le disilicate de sodium se dissout lentement, généralement ces solutions contiennent des agrégats complexes, des micelles et de la silice colloïdale[261].

Alors pour la préparation d'une solution homogène avec une taille colloïdale minimal et stable avec le temps repose sur la dilution d'une quantité bien déterminée de verre liquide ( ) dans une quantité réduite (1/4 de volume) d'eau bidistillée chaude tout en maintenant une forte agitation sous vide et à une température constante (50°C).

Théoriquement, l'eau peut être ajoutée au silicate de sodium dans des quantités allant de zéro à l'infini sans perdre le caractère homogène du système; ceci est vrai pour une large gamme de rapports entre  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{SiO}_2$ ; mais la tailles des colloïdes augmentaient avec les rapports  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ [283][284].

La quantité d'eau présente affecte progressivement les propriétés du système, car certains silicates de sodium sont instables et cristallisent, tandis que d'autres présentent des caractéristiques colloïdales sur une longue période de temps. Si un silicate de sodium de composition  $\text{Na}_2\text{O}2\text{SiO}_2$  est agité avec dix fois son poids d'eau bidistillée, la solution devient immédiatement alcaline mais le rapport de l'alcali à la silice dans le liquide sera beaucoup plus élevé[283].

Dans cette lumière, le rôle de l'eau joue un rôle crucial, il est donc nécessaire durant la préparation du système homogène contenant de l'eau de choisir les conditions idéales (volume d'eau à ajouter, température agitation, temps...etc.) pour l'obtention des solutions homogènes et stables avec le minimum de colloïdes de silice.

Donc pour cette raison et par expérience ; notre technique consiste à agiter vigoureusement sous vide le disilicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{O}2\text{SiO}_2$ ) avec une quantité minimale d'eau chaude (50°C) pour un temps suffisamment long (24<sup>h</sup>). La solution ainsi formée est ensuite diluée avec une quantité requise d'eau bidistillée maintenue toujours sous vides et sous agitation et à une température constante (30°C). Cette pratique minimise la décomposition et améliore fortement la stabilité temporelle et l'homogénéité ainsi que la pureté et réduit la taille des colloïdes dans la solution obtenue[265].Le temps requis pour former une solution homogène varie avec le rapport de  $\text{Na}_2\text{O}$  et de  $\text{SiO}_2$ ; généralement, les métasilicates se dissolvent rapidement, tandis

que le disilicate ( $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} = 2$ , *notre cas*) et d'autres silicates commerciaux se dissolvent plus lentement (généralement  $>24^{\text{h}}$ ) [284]. Après la stabilisation (24 heures sous agitation et température constante de  $30^\circ\text{C}$ ); les trois solutions ont été filtrées via des filtres seringues (CHROMAFIL® Xtra) à travers une membrane en nylon de diamètre 25 mm (porosité  $\text{Ø} \approx 0.2 \mu\text{m}$ ) afin d'éliminer l'éventuel agrégat, polluants ou résidus.

#### IV-4-6. Manipulation et Synthèse

Comme décrite dans la partie précédente, la méthode par sonochimie en voie aqueuse consiste à ajouter spontanément une solution de sel de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) comme source de calcium et une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) comme régulateur de pH en goutte à goutte, à une solution homogène pré-stabilisée de disilicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) sous le balayage d'un flux de gaz d'argon (pour empêcher la carbonations du milieu réactionnel durant la synthèse), et une sonication (ultrasons) couplée à une agitation vigoureuse sous une température constante ( $30 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

La vitesse d'introduction des réactifs, la valeur du pH, la température, le débit du gaz inerte, le cycle et l'amplitude de sonorisation, sont contrôlés durant le procédé.

A. Premièrement, les trois solutions ; de chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ), d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) et la solution homogène pré-stabilisée du disilicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) maintenues toujours sous vide (dans des ballons Schlenk, 500 ml), sont portées à la température du réaction choisie ( $30 \pm 2^\circ\text{C}$ ) dans un bain de marie sous une agitation forte.

B. Puis la solution de disilicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) est versée en premier par la suite dans un ballon à trois cols (fonds plat ; 500 ml), immergée dans un cristalloir (2000ml) remplis d'eau porté à une température de  $30 \pm 2^\circ\text{C}$  ; cette dernière repose à son tour sur une plaque chauffante /agitateur de laboratoire (SLR) reliée à une sonde de température Pt 1000 ce qui permet une régulation dynamique de la température ( $30^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ ).

C. Préalablement le contenu du ballon est soumis en agitation magnétique (vigoureuse-ment) via un barreau magnétique elliptique ( $L=40\text{mm}$  ;  $\text{Ø}=25\text{mm}$ ) revêtu de PTFE.

D. Ensuite, via le même orifice, la sonde d'un pH-mètre (FiveEasy Plus FP20 ; Benchtop) est introduite au fond du milieu réactionnel ; tandis que la sonotrode du processeur à ultrasons (Hielscher Ultrasonics ; U200S ; 200 watts, 24kHz) est introduite perpendiculairement via le col du milieu, avec un cycle de 0.6s et une amplitude de 50%.

E. Et finalement, les deux solutions (chlorure de calcium et l'hydroxyde de sodium) respectivement, sont introduites en goutte à goutte (vitesse contrôlée) par le col gauche via deux ampoules à décanter (500 ml).

F. Le pH est ajusté puis maintenu à sa valeur de consigne manuellement par l'ajout d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium (NaOH) au moyen du contrôle de la vitesse des gouttes.

G. Le flux du balayage en argon (Ar) est contrôlé par un détendeur débitmètre (REGSON TM2 à écrou) via un tuyau (Tygon LMT-55) reliant une bonbonne d'Argon (ALPHAGAZ 2 ;  $\geq 99.9999\%$ ) et le milieu réactionnel à travers le col central.

Le tuyau termine par une pointe de pipette (epT.I.P.S. Standard 200  $\mu\text{L}$ ) introduite par le col central en parallèle avec la sonotrode (sans lui toucher) du processeur à ultrasons.

L'étanchéité des deux cols (droite et gauche) est assurée par l'utilisation d'un jeu de joints et bouchons coniques en caoutchouc.

#### ***IV-4-7. La maturation du produit***

Une fois l'ajout des réactifs terminé, le précipité en suspension est transféré ensuite dans un ballon Schlenk (500 ml) sous vide et agitation magnétique à une température ( $30 \pm 2^\circ\text{C}$ ), puis laissé mûrir pour un temps donné (12:00<sup>h</sup>).

#### ***IV-4-8. Filtration de la poudre synthétisée via le système de Büchner***

Durant cette recherche toutes les filtrations ont été réalisées via le système dit « l'entonnoir *Büchner* » qui est un équipement de laboratoire couramment utilisé pour la filtration sous vide. Il est habituellement utilisé pour la filtration des suspensions fortement chargées en matières solides, car il permet le séchage partiel des solides. Traditionnellement il est fait en porcelaine ou en verre fritté, mais de nos jours les entonnoirs en plastique sont également utilisés. La partie supérieure de l'entonnoir est constituée d'un cylindre avec un fond plat perforé menant à la partie inférieure (entonnoir classique).

Le support filtrant est constitué d'un support en papier (papier filtre watman) qui est une surface filtrante poreuse comportant de très nombreux pores et sur laquelle les particules solides vont se déposer sous la forme d'un lit filtrant ou un gâteau d'épaisseur croissante. Le papier filtre maintenu par la partie inférieure perforée (entonnoir classique). Cette technique représente la filtration en surface, sur membrane ou à gâteau. On l'emploie habituellement pour les suspensions fortement chargées en matières solides.

Le support de filtration, souvent du papier filtre(wattman), avec une surface poreuse (divers grade) sur laquelle les particules solides vont se déposer sous la forme d'un lit filtrant ou un gâteau d'épaisseur croissante placé sur ce fond plat (perforé) de la partie supérieure de l'entonnoir toute en menant le papier filtre soumis sous la pression du vide.

C'est pour cette raison, rapidement la suspension nouvellement formée après un temps de maturation est versée dans un bécher (2000 ml) contenant 500 ml d'éthanol absolu (99%) puis le contenu est mixé à une haute vitesse sous le balayage d'un flux d'argon et à l'aide d'un agitateur mécanique (marque vitesse) afin de bien disperser la suspension et de libérer l'éventuel silicate / acide silicique qui ont été échappés à la réaction. Le liquide formé est versé dans le cylindre et est aspiré par un vide partiel créé dans une fiole (partie inférieure) à placée sous l'entonnoir. Sous l'influence d'une différence de pression, la filtration s'effectue par la création d'une dépression sur la face aval du milieu poreux, tandis que l'autre face restant à la pression atmosphérique. Généralement le vide est le plus souvent créé par une pompe à palettes.

Le filtrat est recueilli dans la fiole à vide (liquide claire) tandis que la phase solide (C-S-H) demeure dans l'entonnoir. Cette méthode permet une filtration plus rapide et plus efficace que la simple filtration par gravité.

On croit souvent qu'il porte le nom du prix Nobel de chimie Eduard Buchner mais c'est en réalité du chimiste industriel Ernst *Büchner*, son inventeur, qu'il s'agit.

Cette technique employée habituellement pour les suspensions fortement chargées en matières solides. Mais parfois les particules de matière solide sont retenues par la surface filtrante (papier filtre), et les canaux disponibles pour le passage du liquide se réduisent en nombre et en dimension. Il se produit ce que l'on appelle un « colmatage » du filtre. Du fait que les suspensions avec un contenu important en particules fines ou colloïdales vont colmater rapidement la couche filtrante, aboutissant à une pâte compacte et peu perméable ; ainsi la vitesse de filtration diminuera fortement. C'est pour cette raison on a utilisé un entonnoir en plastique avec un grand diamètre afin d'augmenter la surface de contact (filtre/suspension) et de réduire l'épaisseur de la pâte et augmenter les canaux pour le passage du liquide au filtre.

Il est à noter aussi que la viscosité de la suspension affecte fortement la vitesse de filtration, celle-ci étant d'autant plus grande que la valeur de la viscosité est plus réduite.

Il est possible de réduire la viscosité par l'augmentation de la température de travail et par la dilution de la suspension à l'aide de divers solvants ; dans ce dernier cas, la filtration se réalise

sous vide afin d'éviter la perte de solvant par évaporation. C'est pour cette raison on a effectué une dilution de la suspension obtenue avec 500ml d'éthanol absolu ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) qui a une viscosité à 20°C de 1.2 mPa.s, pour éliminer le maximum des produits non réagis en premier temps [285]. Tandis que l'accroissement de la température de travail influence favorablement la filtration, car elle diminue la viscosité (une élévation de température de 10 à 70°C permet de tripler la vitesse de filtration), et modifie la granulométrie de la suspension par coagulation.

- Viscosité à 20°C: 1.2 mPa·s (éthanol)
- Viscosité à 20°C: 1.005 mPa·s (eau)

#### ***IV-4-9. Elimination des sels et résidus par lavage***

Après la filtration primaire la pâte formée est ensuite transférée dans un bécher (2000 ml) contenant 1000 ml un mélange (50%,50%) d'éthanol absolu et d'eau distillée chaude (70°C) ; puis le mixé à une haute vitesse via un agitateur mécanique et sous le balayage d'un flux d'argon et à l'aide d'un agitateur mécanique (marque vitesse) afin de laver l'éventuels sels (NaCl) silicates, acide silicique résidus...etc.

La suspension homogène formée est transférée à son tour une autre fois à l'entonnoir de *Büchner* pour filtration. Puis la pâte obtenue est dispersée à nouveau comme décrit précédemment mais dans 1000 ml d'eau distillée chaude (80°C) seulement (qui a une viscosité à 70°C de 0.535 mPa.s) puis filtrée comme décrit précédemment. Car l'accroissement de la température influence favorablement la filtration, et diminue la viscosité (une élévation de température de 10 à 70°C permet de tripler la vitesse de filtration), et modifie la granulométrie de la suspension par coagulation [286].

Après cette étape et afin d'évaluer l'efficacité du processus de lavage et l'élimination finale des sels, il était nécessaire d'effectuer un test avec une solution de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) pour confirmer l'absence ou la présence des chlorures. Car en présence d'une solution de nitrate d'argent, l'ion chlorure  $\text{Cl}^-$  forme un précipité blanc de chlorure d'argent ( $\text{AgCl}$ ) a comme caractéristique de noircir lorsqu'il est laissé à l'air libre et exposé à la lumière. En répétant le processus de lavage comme nous l'avons mentionné ci-dessus jusqu'à l'obtention d'un résultat négatif du détecteur.

#### ***IV-4-10. Séchage et stockage des poudres***

L'avant dernière étape de la synthèse est le séchage, immédiatement après le dernier lavage et l'élimination totale du chlorure de sodium, résidus, et les éventuels polluants, la pâte obtenue

est versée dans un cristalliseur (100 mL) en verre borosilicate est placé dans une étuve à 80°C sous vide crié par une pompe à palette (0.2 bar) pendant 24 heures. La phase solide est récupérée par la suite est broyée manuellement dans est mortier /pilon en agate. Une poudre fine, blanche est obtenue après broyage (30 min), puis cette dernière est stockée dans pots droits en polypropylène (200 ml) avec capuchon à vis étanche placés dans un dessiccateur de laboratoire (Ø100 x 174 mm) en verre (à joint rodé et graissé) mis sous vide (0.2 bar), contenant du gel de silice jusqu'à analyse. Les poudres ainsi préparées sont appelées « poudres brutes ».

#### ***IV-4-11. Traitements thermiques***

Les traitements thermiques ont été effectués sur la poudre dite brute (~1g) dans un four électrique à moufle programmable (marque) en faisant varier la température (100 à 1200°C), d'un volume de 13L, sous air à pression ambiante. D'où la poudre C-S-H préalablement préparée est mise dans un creuset rectangulaire en alumine, le creusé est placé en contact avec le thermocouple pour s'assurer de la température à laquelle on chauffe. Ce type d'équipement est généralement utilisé à l'échelle du laboratoire pour la calcination standard des poudres.

Sauf indication explicite, toutes les calcinations sont réalisées dans ce four. La rampe de montée en température jusqu'à la consigne est de 5°C/min, puis un palier de deux heures (2h) est maintenu à cette température, le refroidissement du four n'est pas contrôlé.

Après la calcination, les poudres agglomérées ainsi obtenues ont été rebroyées puis conditionnées dans des tubes étanches avec capuchon vissant (7 ml) en polyéthylène (P.E). Et finalement stockées dans le dessiccateur précédemment décrit. Les poudres ainsi préparées sont appelées « poudres calcinées ».

#### ***IV-5. Mécanisme et paramètres clefs influençant le protocole***

Quelle que soit la stœchiométrie recherchée, la maîtrise de la composition du produit de synthèse ainsi que la poudre finale dépend fortement de la maîtrise des paramètres de synthèse. Dans cette étude, le C-S-H a été préparé en utilisant des mélanges stœchiométriques de (Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>) et CaCl<sub>2</sub> dissous dans de l'eau désionisée /décarbonatée, afin d'obtenir un précipité en C-S-H avec un rapport stœchiométriques (Ca:Si = 1). Les quantités de matières premières étaient de 0.5 et 1.0 mole respectivement, le rapport eau/ solide était de 52 (en poids).

D'une façon générale, durant le procédé précipitation conventionnel (classique), lorsqu'une solution de chlorure de **calcium** est ajoutée à une solution de de **silicate** de sodium, il se forme un précipité insoluble de **silicate de calcium**, avec une réaction supposée comme suit :



Le silicate de calcium précipite sous forme d'une masse gélatineuse généralement amorphe. Ceci est dû au fait que la solution de silicate de sodium ne contient pas d'ions silicate de taille uniforme mais un mélange d'ions poly-silicaté qui ne se rangent pas régulièrement dans le réseau. Afin d'obtenir une solution silicatée avec le minimum de colloïdes, les ions poly-silicate doivent être dépolymérisés en ions monosilicate plus petits de taille et uniforme pour faciliter leur réarrangement dans un réseau régulier. Dans ces conditions, l'eau (dilution) et l'agitation, l'ultrasons, la température de réaction et la concentration des réactifs jouent un rôle caractéristique dans les processus de synthèse.

Il est donc nécessaire pour l'obtention d'un C-S-H de haute qualité de préparer des dispersions homogènes contenant des solutions diluées de bisilicate de sodium et de bien choisir les conditions qui minimisent ou éliminent la décomposition de l'eau et réduisent le taux des colloïdes et favorisent la dépolymérisation en monomère (monosilicate). Tous les facteurs ci-dessus ont été pris en considération lors de synthèse

#### **IV-5-1. L'eau et l'agitation**

La pratique suivie durant cette recherche consiste à mélanger en premier temps la disilicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{O}_2\text{SiO}_2$ ) qui a la tendance d'une faible dissolution dans l'eau, avec une quantité minimale d'eau et à agiter sous vide pour un temps suffisant (24 heures). La solution ainsi formée (concentrée) est diluée par la suite avec la quantité d'eau requise est maintenue en agitation sous vide toujours à une température constante. Cette pratique minimise la décomposition de l'eau et diminue les espèces poly-silicates de se formés en dépolymérisant cette dernière et augmentant le taux des mono-silicates (monomères) dans la solution finale.

Nos résultats expérimentaux ont montré que l'ajout d'un quart (1/4) en volume d'eau bidistillée au verre liquide ( $\text{Na}_2\text{O}_2\text{SiO}_2$ ) maintenu sous forte agitations sous vide (la présence du dioxyde de carbone atmosphérique change le pH du milieu), à une température constante (50°C), pour une durée de 24 heures conduit à une solution silicatée non-colloïdale, homogène et stable avec le temps (une semaine). La dilution de cette solution concentrée ( $\text{Na}_2\text{O}_2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) est réalisée postérieurement par l'ajout de l'eau bidistillée ( $\text{Na}_2\text{O}_2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )



avec des quantités allant pratiquement de zéro à l'infini sans perdre le caractère homogène du système ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ), tandis que la quantité d'eau (dilution et concentration) affecte ainsi progressivement les propriétés du système.

#### **IV-5-2. Concentration des précurseurs**

La concentration des précurseurs est un paramètre important pour la cinétique de la réaction mais aussi pour la morphologie finale du produit obtenu. En effet, si la concentration est faible, le temps de réaction devient long alors l'effondrement mécanique du précipité en forme de poudre peut être observé lors du séchage du fait de la faible densité atteinte. Par contre si la concentration est importante, le risque est de ne pas dissoudre ou de ne pas disperser correctement les réactifs qui peuvent entraîner la formation d'agglomérats non homogènes lors de la synthèse.

Plus la concentration en réactif diminue, plus les molécules/colloïdes sont éloignées et auront une plus faible probabilité de se rencontrer pour réagir ensemble. De ce fait, plus la concentration est faible et plus le temps de précipitation est long qui aura pour conséquence une augmentation de la porosité et une diminution de la densité après le séchage. Afin de réaliser un C-S-H suffisamment poreux et moins dense, il convient donc de se placer au maximum de solubilité des différents précurseurs utilisés.

Avec des concentrations moyennes, les ions métalliques et les ions de silicate de taille et de forme uniformes sont disposés de manière régulière dans un réseau caractéristique des dimensions et des charges ioniques. Mais pour de concentration élevées les solutions de silicates ne contiennent pas d'ions silicates de taille uniforme mais plutôt un mélange colloïdal de polysilicates, certains contenant 5 ou 10 unités de  $\text{SiO}_2$  chacune.

Afin d'obtenir un C-S-H de qualité, les ions poly-silicate doivent être dépolymérisés en ions silicate plus petits de taille et uniforme pour faciliter leur réarrangement en un réseau régulier, via une dilution appropriée.

Pour ces raisons, la précipitation du silicate calcium hydraté (C-S-H) dans un milieu aqueux avec des concentration importantes ne donne pas de précipité cristallin mais plutôt un mélange colloïdal qui peut être considéré comme une adsorption d'ions métalliques sur la silice gélatineuse ou comme une coagulation mutuelle de la charge positive hydroxyde métallique colloïdal et silice colloïdale chargée négativement. Durant ce travail on a choisi de travailler avec des concentrations moyennes.

Généralement, les silicates de calcium synthétiques préparés à partir d'une solution aqueuse ne donnent pas forcément de précipité cristallin mais aboutissent habituellement à un précipité colloïdal. D'où, l'effet de l'augmentation de la quantité de silicate de sodium traduit par :

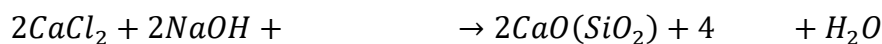


*M était un ion métallique bivalent.*

La réaction ci-dessus montre qu'après la précipitation du silicate  $\text{M}_x\text{SiO}_2$  par la quantité équivalente de silicate de sodium, la liqueur mère contient une certaine quantité d'acide silicique, qui a échappé à la précipitation avec le sel de sodium. Le précipité adsorbe également le silicate qui n'a pas réagi et qui est difficile à éliminer. C'est pour cette raison que la solution de sel de calcium a donc été prise en excès (2.5% de plus). Ceci pour assurer une précipitation complète sans présence des silicates de sodium libre. Alors que les C-S-H sont reconnus d'avoir une grande surface spécifique, fortement agglomérés et possédant des pores de taille très fine (mésoporeux).

#### **IV-5-3. Le pH du milieu réactionnel**

Dans le présent travail, au cours de la synthèse et afin de minimiser les altérations du pH une base forte 2N (NaOH) a été utilisée comme catalyseur et régulateur de pH à la fois. Car les variations du pH dans le milieu réactionnel lors de l'ajout du chlorure de calcium provoquent une chute dans le pH et puis provoque une polymérisation très rapide d'ions silicate non uniformes qui ne peuvent pas par la suite de se disposer eux-mêmes avec les ions calcium. Tandis que l'augmentation brusque du pH dans l'environnement réactionnel à un certain point provoque la formation d'ions métalliques basiques qui ne peuvent pas eux aussi non plus entrer dans le réseau de silicate.



Dans la quasi-totalité des travaux réalisés dans le cadre de la synthèse des silicates de calcium hydrate (C-S-H) à partir des silicates de sodium (verre liquide) le pH a été réglé entre 10 et 13 par des bases fortes (NaOH, HNO<sub>3</sub>...etc.). Dans une récente étude, *Kanchanason*[288] a montré que les résultats XRD des C-S-H synthétiques obtenus à différentes valeurs de pH sont relativement différents, au pH = 10.4, une structure hautement désordonnée a été détecté, suggérant un caractère amorphe. Alors que les valeurs de pH supérieures à 10.4, sont semi-cristallines. Selon cette étude, l'espacement  $d$  du C-S-H a diminué de 1.28 à 1.05 nm lorsque la valeur du pH a été augmentée à 13.8. Tandis que la quantification des ions calcium résiduels présents

dans la phase aqueuse des suspensions C-S-H mesurée par ICP clairement révélé une réduction significative du calcium libre à des valeurs de pH comprises entre 10.4 et 12.4. Cela implique que les ions calcium pourraient être consommés pour la formation un C-S-H pure d'après la précédente étude. Quand à *Matsuyama*[289], il a synthétisé des échantillons de C-S-H par précipités à partir d'une solution aqueuse contenant du  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  et du  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  avec différents rapport molaire ( $\text{Ca}:\text{Si} > 3$ ) avec différentes valeur de pH en ajoutant des bases ( $\text{HNO}_3$  ou  $\text{NaOH}$ ). Ils ont conclu qu'un pH  $> 10.9$  était nécessaire pour obtenir un C-S-H quasi cristalline, et le rapport  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  du précipité augmentait avec l'augmentation du pH, atteignant un maximum proche du rapport initial à pH  $> 13$ .

Le C-S-H était également précipitée avec une variation du rapports molaires initiale  $\text{Ca}:\text{Si}$  à pH  $> 13$  constant. Les résultats démontrent que les rapports  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  peuvent être contrôlés soit en faisant varier la valeur du pH à des rapports  $\text{Ca}:\text{Si}$  initiaux donnés, soit en faisant varier les rapports  $\text{Ca}:\text{Si}$  initiaux à pH  $> 13$ .

La précipitation spontanée de C-S-H à partir d'une solutions aqueuses de nitrate de calcium ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) et le silicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ ) sur la plage de pH 10~12 à 25°C, a été étudié par *Ntafalias*[290]. L'étude montre que le pH s'est avéré jouer un rôle important dans la cinétique de formation du précipité. D'après cette étude le taux de précipitation le plus faibles a été mesuré avec une valeur très élevée du pH ( ), et que les solides précipités n'ont pas montré des différences morphologiques importantes à différentes valeurs de pH.

En basant sur les résultats des diverses études réalisées dans ce contexte la pratique montre qu'à un pH basique généralement entre 11 et 11.5; est toujours utilisé pour l'obtention d'un silicate de calcium hydrate (C-S-H) stœchiométrique, semi-cristallin, pure, monophasique.

#### **IV-5-4. La température du milieu réactionnel**

La température exerce également une influence sur les réactions généralement l'augmentation de température augmente les vitesses des réactions de précipitation.

Il est donc possible de ralentir ou d'accélérer en agissant sur ce paramètre physique (la température). *Gallucci*[291], il a montré dans une étude qui se concentre sur les modifications du C-S-H induites par le durcissement isotherme entre 5 et 60 ° C. Leurs résultats montrent que lorsque la température augmente, le rapport  $\text{Ca}:\text{Si}$  de C-S-H ne change que légèrement, avec un degré de polymérisation plus élevé, mais il y a une diminution significative de sa teneur en eau liée et une augmentation de densité apparente de (25%). *Myers*[292] dans une autre étude dédiée

à la synthèse du calcium (Alumino)silicate hydrate (C-(A-) S-H) est synthétisé à Ca:Si = 1, Al:Si  $\leq$  0.15 et équilibré à 7–80°C; et qui est plus proche de notre matériau d'étude. Cette recherche a montré que la pureté augmente avec la température et que le produit C-(A-) S-H le plus fortement polymérisé, cristallin et est formé à 80 ° C.

Dans une récente étude; Zhu[293] a démontré que la taille des particules (C-S-H) synthétisées par sol gel est en dépendance à la température de réaction, parmi trois température de réaction (20,40,60°C) les tailles des particules synthétisées ont été respectivement (210.4,191.7, 400.8 nm). L'étude en question montre que la synthèse à une température moyenne (40°C) a donnée accès à la plus faible taille de particule C-S-H (191.7 nm). C'est pour cette raison on a adopté dans cette recherche des températures de synthèse modérés (entre 50 et 60°C).

#### ***IV-5-5. Le rôle des ondes ultrasons***

Le traitement par ultrasons est l'une des techniques les plus efficaces pour briser les grands agglomérats et colloïdes à l'échelle nanométriques en petits espèces ou même en nanoparticules individuelles. Les ondes ultrasons sont généralement générées par des transducteurs piézoélectriques en céramiques avec une certaine fréquence de fonctionnement. Pour les transducteurs de type corne (généralement de 20 à 100 kHz), il concentre l'énergie sonore à l'extrémité de la corne, provoquant une cavitation localisée et un mouvement de fluide élevé se développant près de la pointe[294]. Pour les transducteurs de type plaque (20 kHz-2 MHz), la surface pour l'émission de l'onde sonore est plus grande, diamètre d'environ 5.0 cm, permettant une propagation supplémentaire des ondes à travers la totalité du volume du liquide. Pour ces raisons, on a utilisé la corne est pour avoir plus de concentration d'énergie dans une petite zone (<200ml), tandis que le transducteur à plaque est utile pour des volumes plus importants.

Lorsque les ondes ultrason se propagent dans un liquide, la variation des pressions provoque des phénomènes de cavitation, qui sont la formation, la croissance et écroulement (implosion) des bulles[294]. Il est bien admis que les bulles créés par cavitation proviennent des molécules de gaz préexistants (dessous) dans les solutions (liquides), car les expériences ont montré que si le liquide est dégazé, le taux de cavitation diminue et le seuil de cavitation augmente[295]. Les molécules de gaz oscillent alors et se propagent en solution par l'action des ondes ultrasonores sous l'effet du pression des ondes oscillantes jusqu'à atteindre le point de résonance linéaire (taille active), dans lequel ils subit un implosion inertiel[296].L' implosion des bulles provoque par la suite une compression adiabatique rapide dans le gaz et les vapeurs associées[294] à l'intérieur de la bulle, en générant des pressions très élevées (jusqu'à des dizaines

de GPa) et une température (jusqu'à des dizaines de milliers de degrés *kelvin*)[297], ainsi que des ondes de choc, micro-jets et micro-turbulences[298].

Les bulles de cavitation qui subissent une implosion inertiel répétitif sont classées comme des bulles de cavitation stables, tandis que les bulles de courte durée ou s'implosent en quelques cycles acoustiques sont appelées bulles de cavitation transitoires[299][300]. L'intensité d'implosion, la taille des bulles actives et la population de bulles sont en dépendance avec la fréquence de sonication, la puissance et de la solution.

Les bulles de cavitation générées à des fréquences plus élevées sont généralement des bulles de cavitation stables, tandis qu'à des fréquences plus basses, la cavitation est généralement transitoire[301][302].

L'interprétation générale est que la taille de la bulle active diminue avec l'augmentation de la fréquence[303], donc l'intensité de l'implosion serait beaucoup plus faible à des fréquences plus élevées par rapport aux fréquences plus basses. De plus, le nombre de bulles actives augmenterait en fonction de la fréquence en raison de l'augmentation du nombre de ventres de vibration (antinodes en anglais) s'établissant dans la solution[304]. L'équilibre entre l'évolution de la taille et de la population de bulles actives en fonction de la fréquence est utilisé pour expliquer la fréquence optimale observée pour une application donnée.

Cependant, l'intensité, la taille et la population de l'implosion des bulles sont également affectées par la hauteur du liquide, la géométrie de la cuve du réacteur et la nature de la solution, car celles-ci peuvent affecter davantage le champ sonore établi dans le liquide[295]. Il est donc difficile de tirer des études comparatives de sonication de différents systèmes ainsi que de différents groupes de recherche.

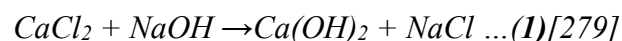


Figure IV-3 Générateur Ultrasonique (UP200S) utilisé dans ce travail

#### IV-5-6. Le balayage par le gaz rare

En fait, l'utilisation du gaz rare (Ar) présente trois avantages :

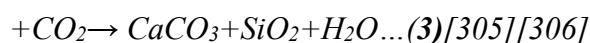
Le premier avantage : Est de réduire et empêcher la formation du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) durant la réaction. Car lors de l'introduction des réactifs, le contact entre le sel de calcium avec l'hydroxyde de sodium (régulateur de pH) lors de la réaction résulte une suspension d'hydroxyde du calcium ( $\text{Ca(OH)}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) selon l'équation suivante :



Et comme la réaction entre l'hydroxyde de calcium (portlandite) et le dioxyde de carbone atmosphérique ou dissous dans l'eau (soi-disant carbonatation), entraînera la formation de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) d'après l'équation suivante :



Le C-S-H nouvellement formé (fraiche) lui aussi peut avoir une carbonatation due à son contact avec le dioxyde du carbone en présence d'humidité selon l'équation suivante



Les réactions ci-dessous sont très lentes, en pratique c'est le dioxyde du carbone dissous dans l'eau qui réagit avec l'hydroxyde du calcium  $\text{Ca(OH)}_2$  et le C-S-H.

Ces deux phase ( $\text{CaCO}_3$ ) et  $\text{SiO}_2$ (amorphe) peut être considérées comme des impureté ; elles affect fortement les propriétés physico chimiques du C-S-H élaboré.

Dans une étude menée par Montes-Hernandez et ces collaborateurs sur la carbonatation solide d'hydroxyde de calcium et  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et d'oxyde de calcium  $\text{CaO}$ . Cette étude à révéler que la Transformations de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{CaO}$  en  $\text{CaCO}_3$  sont des réactions quasi-complètes; et le  $\text{CO}_2$  conduit à la formation d'une couche protectrice de carbonate autour des particules de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et  $\text{CaO}$ [307].

Donc le balayage avec un flux suffisant d'argon empêche fortement la formation de cette phase.

Le deuxième avantage : réside dans le fait que lors de l'introduction du gaz dans le milieu réactionnel provoque la formation des bulles de gaz dans ce dernier. Ces bulles de gaz favorisent la formation du phénomène de cavitation crié par la propagation des ondes ultrasonores dans le milieu réactionnel[281]. Par expérience Il est bien admis que les bulles créés par cavitation proviennent des molécules de gaz préexistants (dessous) dans les solutions (liquides), car les expériences ont montré que si le liquide est dégazé, le taux de cavitation diminue tandis que le seuil de cavitation augmente[294].

Le troisième avantage réside dans un type additionnel d'agitation connu sous le nom du « mélangeage par barbotage » car si on injecte dans le système de fluides à mélanger, des gaz ou de la vapeur sous pression à l'aide de rampes percées de petits trous, de buses d'injection ou encore de buses de pulvérisation, sous l'effet de la pression, le fluide est injecté à grande vitesse ce qui aboutit à sa dispersion en de fines gouttelettes ou bulles.

#### ***IV-5-7. Le séchage et le stockage***

Etant donné que la synthèse se déroule dans un milieu réactionnel aqueux, il est admis que notre produit de synthèse(C-S-H) soit dans un état hydraté avec un excès d'eau bien sûr. Pour transformer le produit en une poudre prête à être stocker et puis par la suite caractériser ; un séchage est devenu une nécessité.

Par définition le « séchage est une opération pour but d'éliminer par vaporisation l'eau qui imprègne un produit (liquide ou solide) afin de le transformer en produit solide sec dont l'humidité résiduelle est très faible ». Pratiquement le séchage est une opération ayant pour but d'éliminer, par évaporation, les liquides volatils qu'il contient; c'est une opération de séparation liquide-solide obtenue par décantation, filtration, centrifugation ou bien la précipitation d'un



solide par concentration[286].Pratiquement au laboratoires, ils existent plusieurs techniques de séchage dont on peut citer, lyophilisation, séchage au four, séchage à l'air, séchage sous vide...etc.[286]. Mais un séchage idéal, qui peut préserver la microstructure et ne peut éliminer que l'eau non liée, n'existe malheureusement pas. Il convient de ne pas confondre le séchage simple (élimination de la seule humidité d'imprégnation) avec la calcination, opération plus poussée qui aboutit à une modification de la structure moléculaire par libération de l'eau de constitution, dans le cas des hydrates par exemple. Expérimentalement, au laboratoire de recherche on sèche les produits solides pour diverses raisons :

- a) Le liquide résiduel est incompatible avec l'utilisation ultérieure du produit, pour des raisons chimiques ou physiques ;
- b) Afin de bloquer la maturation des phases C-S-H, et d'éliminer un maximum de résidus organiques(éthanol).
- c) Le produit humide se conserve mal, qu'il subisse une dégradation chimique (hydrolyse de la molécule solide par exemple), ou que son aspect physique soit modifié (montage d'une poudre par exemple) ;
- d) Le coût des manipulations du produit humide est grevé par la présence de liquide résiduel même si ce dernier ne gêne pas l'application ;

En pratique, toutes les techniques de séchage affectent fortement la microstructure des composés hydratés. Seul le séchage sous vide et par lyophilisation se sont avérés être des techniques de séchage acceptables pour préparer des poudres de silicate de calcium hydrate (C-S-H) pour des analyses physico chimiques postérieurs. Car ces deux techniques limitent le phénomène de carbonatation et préservent relativement la microstructure et la texture des composés hydratés en question.

D'après la littérature scientifique ; dans un C-S-H, Il existe trois types d'eau. Tout d'abord, l'eau interstitielle emprisonnée dans les pores capillaires (quelques centaines de nanomètres). Deuxièmement, l'eau emprisonnée entre les couche su C-S-H (inter-couche) maintenue par les pores via la tension capillaire et les liaisons fortes d'hydrogène avec le C-S-H (de l'ordre des nanomètres), par contre l'élimination de cette eau par séchage peut provoquer un retrait microstructural considérable. Et finalement le troisième type d'eau est l'eau liée chimiquement, et qui fait partie de la structure chimique des phases C-S-H, ce dernier ne peut être éliminée que par décomposition des hydrates (déshydroxylation et déshydrations)[308]. Par conte le séchage au four et le séchage à l'air se sont avérés non préférés car ils provoquent une carbonatation, qui

n'est pas souhaitée pour étudier notre matériau de synthèse (C-S-H). Le C-S-H a réagi avec le dioxyde du carbone atmosphérique en présence de température et l'humidité[309].

#### IV-6. Analyse des poudres de départ

##### IV-6-1. Analyse structurale par XRD

Les diffractogramme (XRD) de la poudre de départ (brute) sont exposés sur la Figure IV-4

C-S-H(1) ICDD ref. code: 00-034-0002

Figure IV-4 Diffractogramme (XRD) du C-S-H obtenu (poudre de référence)

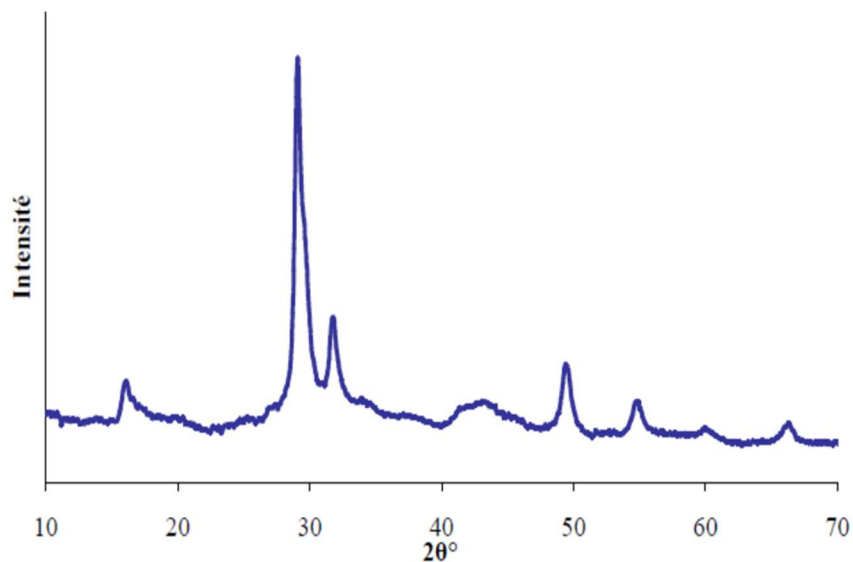


Figure IV-5 Diffractogramme de C-S-H de rapport C:S =0.83 d'après Courault[310]

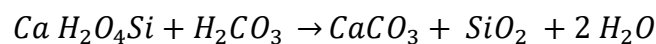
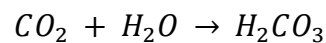
Ils ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de poudre « PANalytical X'Pert Pro MPD » en configuration  $2\theta$  (entre  $10^\circ$  et  $80^\circ$ ), utilisant le rayonnement  $K\alpha_1$  du cuivre ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ), sous tension d'un voltage de 40 kV et un courant de 30 mA ; avec un pas de  $0.02^\circ$  et un temps de comptage de 2.85 s/pas. Les phases présentes dans la poudre ont été identifiées automatiquement à l'aide des références PDF (Powder Diffraction Files) fournies par la base de données ICDD (International Center of Diffraction Data) ». Il est de bien à noter que du fait que le produit de départ (C-S-H) a été tellement humide (Hydraté), nous avons dû faire les analyses XRD sur un intervalle temporel beaucoup plus court (des scans rapides), afin d'éviter d'une part un séchage incontrôlé de l'échantillon, provoquant des modifications de la teneur en eau et par conséquent des pics de diffraction, et d'autre part la carbonatation des C-S-H, car ils sont très sensibles au  $\text{CO}_2$  atmosphérique.

Sur la Figure IV-4 le diffractogramme (XRD) relatif au matériau de départ obtenus est présenté. A travers lesquels, il est très clair que les pics principaux, les plus intenses observés coïncident parfaitement avec ceux qui caractérisent la carte **JCPDS** standard n° : . D'où ; cette référence est relative à un composé de formule chimique générale  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , appelé à la fois C-S-H (I), ce dernier est décrit dans la plupart des ouvrages scientifiques autant une phase semi cristalline, caractérisée par une réflexion basale (première réflexion à faible angle :

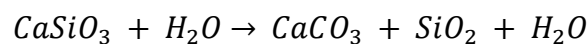
Cette phase C-S- est décrite dans plusieurs études comme une phase imparfaite de tobermorite de 1.4nm[8][9][10], suite à la comparaison avec les diffractogrammes obtenues et ceux reportés dans la littérature, les résultats obtenus collent très bien avec ceux reportés (voir *Figure IV-5*).

Les pics sont relativement larges et non résolus, indiquant un ordre à courte distance seulement. D'où, la taille du domaine de cohérence est de l'ordre de la centaine d'Angströms (raies larges). Cette taille (réduite) et extrêmement restreinte est devenue un obstacle majeur pour la résolution structurale directe par XRD, car la diffraction des rayons X s'est montrée insuffisante pour résoudre la structure. Tandis que l'élargissement des pics principaux est un signe qui reflète soit le désordre dans le réseau; ou peut-être il reflète la nano-cristallinité de la poudre ou par fois il interprète la présence des micro-défauts[4][11]. Cependant, certain pics (faible intensité) sont très larges, de sorte que la détermination de leurs position exacte est difficile. Comme mentionné sur la Figure IV-4, le diffractogramme est composé principalement d'une raie intense (située vers  $\text{ \AA}$ ), ainsi que trois d'autre (les plus résolues) à

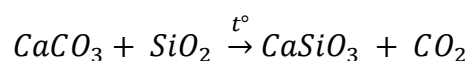
respectivement. De plus, il est clair que le composé est monophasique, pure et exempt d'impuretés (sels, chlorures...etc.), à l'exception de l'apparition d'une faible phase de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) d'après la carte JCPDS n°, formée probablement lors de l'exposition du C-S-H au dioxyde de carbone atmosphérique ( $\text{CO}_2$ ), que ce soit lors de la synthèse ou lors d'échantillonnage. Cette pureté traduit l'efficacité de la méthode de synthèse et le procédé de lavage. Cette ( $\text{CaCO}_3$ ) est généralement accompagnée par l'apparition d'un gel amorphe de silice ( $\text{SiO}_2$ ) en libérant de l'eau à la fois une molécule d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) d'après la formule suivante. Ce qui traduit par conséquence l'apparition une pseudo-bosse ° sur le diffractogramme, comme il est déjà reporté dans des travaux antérieurs[311][15][4][312][313][314][315].



Ou plus générale :



Préalablement on ne peut pas considérer ces deux phases ( $\text{CaO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) comme impureté, car finalement après le traitement thermique (800-1200°C) elles entrent en réaction (réaction à l'état solide) pour former à nouveau de la Wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ) selon l'équation n°.



Il est fortement de noter que cet aspect XRD correspondant au C-S-H de départ, a déjà été rapporté dans plusieurs études antérieures[316][317][318]. D'où l'aspect du diffractogramme XRD obtenu dans cette étude colle parfaitement avec le diffractogramme de Rodriguez[315] et Haas[318] par exemple, et en particulier celui qui a été obtenu par Courault[310] avec un rapport Ca:Si = 0.85. Dans la littérature, de nombreux modèles tentant de décrire leur structure se sont succédés et complémentés, parmi lesquels nous pouvons citer ceux de :

Taylor[12][19], Feldman[20], Ramachandran[21], Fujii[21]; Taylor[22], Richardson[21], Cong[11]. D'où, les raie aux petits angles, indexée (002), correspond à des réflexions sur des plans (a,b) distants de c/2. Cette distance peut être attribuée à l'espace entre deux plans de calcium dans la structure des C-S-H. La position de la raie (002) indique donc la taille totale des

feuillet. En supposant que l'empilement des plans de calcium et des chaînes de silicates est incompressible, cette raie donne donc une information sur la taille de l'interfeuille. Lorsque le rapport Ca:Si augmente dans le solide, il a été observé que la distance entre deux feuillet diminue brutalement au passage de Ca:Si = 1, ce qui est caractéristique d'une transition entre deux phases distinctes. Cependant, dans les conditions d'analyse des C-S-H synthétisés ici (encor humide), la raie (002) est difficilement détectable.

#### **IV-6-2. Analyses morphologiques : observations microscopiques**

Les observations par microscopie électronique à balayage (SEM) ont été réalisées par un microscope muni d'une source à émission de champ JEOL JSM 7400F (Figure IV-9), qui peut réaliser des grossissements de x25 à x1000000. D'où l'acquisition de trois modes différents d'image est possible (image d'électrons secondaires (SEI), image d'électrons rétrodiffusés (LBE) et image en transmission d'électrons (TED). Il peut fonctionner avec des voltages en mode SEM de 0.5 à 30 kV (par pas de 10V de 0.5 à 2.9kV et par pas de 100V de 2.9 à 30kV). En mode GB : de 0.1 à 4 kV (par pas de 100V). D'où il peut atteindre des résolutions de 1 nm à un voltage de 15kV et 1.4 nm à 1kV et finalement 2.0 nm à 1kV (mode SEM). Tandis que les examens des poudres par microscopie électronique en transmission (Figure IV-8) ont été réalisées sur un microscope électronique à transmission de marque « *Tecnai 10 TEM* », sous une tension de 40 kV à 100 kV. Cet appareil peut atteindre de grossissement jusqu'à X465000. En raison de la forte tendance à l'agglomération des cristaux de poudre de départ et leur relative métastabilité (caractères hydraté et nanocristallin), il est difficile de trouver des conditions de dispersion satisfaisantes. Le protocole retenu dans cette étude consiste à disperser une faible quantité de poudre dans de l'éthanol sous ultrasons pendant une trentaine de secondes avant dépôt sur une grille d'analyse en cuivre traitée au carbone puis séchage à l'air.

#### **IV-6-3. Préparation des échantillons**

En raison de la forte tendance à l'agglomération des cristaux C-S-H nanocristallines et leurs *relative métastabilité (caractères hydraté et nanocristallin), il est avéré difficile de trouver des conditions de dispersion satisfaisantes de telle poudre pour des observation microscopique sans altérer leurs qualités. Le protocole retenu dans cette étude consiste à disperser une faible quantité de poudre (0.2g) dans un volume (10 ml) d'éthanol absolu (90%) puis agiter sous ultrasons pendant une trentaine de secondes.*

Pour les observations SEM, une goutte la suspension obtenue précédemment est ensuite déposée sur un porte échantillon en aluminium (Al), puis séchage. Une fois le solvant est évaporé, l'échantillon subira une métallisation sous vide. C'est une technique qui consiste à déposer sur

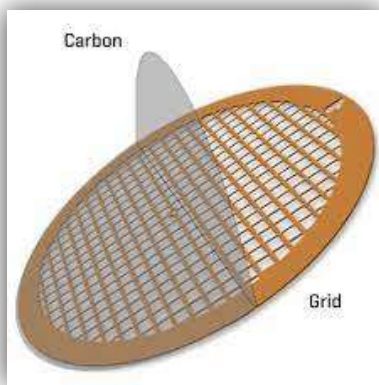
l'échantillon, en une fine couche de quelques nanomètres, des atomes arrachés à un morceau de métal (cible de platine ou d'or/palladium) dans une enceinte à vide. La métallisation assure que tout spécimen introduit dans un microscope électronique à balayage soit conducteur afin de contrer les effets de charge qui sont à l'origine de nombreux artefacts en imagerie pouvant même aller jusqu'à rendre l'observation impossible. Durant ce travail tous les échantillons envisagés pour l'observation microscope électronique à balayage (SEM) ont été métallisés avec une station Quorum (model Q150T ES), cette dernière est présentée sur la Figure IV-6. D'où une couche d'or d'épaisseur de quelque nanomètres (entre 15 et 25 nm est appliquée).

Pour les analyses semi-quantitatives EDS; et afin de limiter les effets de relief « Artéfacts », les analyses EDS ont été réalisées sur des échantillons en poudre dispersées, puis aplatit soigneusement avec une spatule sur un film adhésif double face en carbone, collés sur des plaque en aluminium(Al), afin d'obtenir une surface compacte et plane, ce qui garantit le minimum des déformations sur le signal des électrons incidents et qui provoque généralement un signal (rayons X) émergent plus représentatif des atomes constituants l'échantillon.

Étant donné la poudre de départ est isolante, et afin de limiter l'accumulation d'électrons à la surface de l'échantillon (effet de charge) et d'assurer la bonne conductibilité électronique, une métallisation par dépôt (sous vide) d'une couche d'or (Au) sur la surface est effectuée (15 nm). L'or est choisi de manière à ce que ses raies caractéristiques ne gênent pas la lecture du spectre et son épaisseur suffisamment faible pour ne pas absorber de manière significative le signal X de l'échantillon. Quant aux densités de courant utilisées nous avons choisis le travail avec des densités plus importantes en EDS qu'en imagerie car les risques de modifications chimiques locales ne sont pas abordables dans notre cas (stabilité des échantillons). Quant aux préparatifs relatifs aux observations TEM, une goutte de la suspension (pré dissolue) est déposée à l'aide d'une pipette sur une grille en cuivre recouverte d'une membrane carbone (Figure IV-7), puis la grille est laissée sécher pour 1 heure de temps.



Figure IV-6 Chambre de métallisation sous vide Quorum model Q150T ES



(a) Grilles en cuivre pour TEM

(b) Grille sur le porte échantillons TEM

Figure IV-7 Grilles en cuivre pour TEM

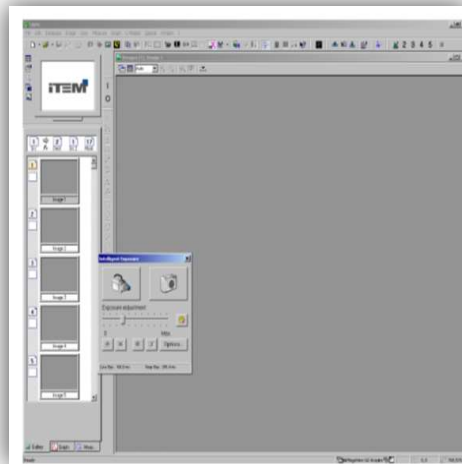


Figure IV-8 Microscopie électronique en transmission (Tecnai 10 TEM)





*Figure IV-9 Microscopie électronique à balayage JEOL JSM 7400F*

#### **IV-6-4. Observation par Microscope Electronique à Transmission**

La Figure IV-10, montre les micrographes obtenus depuis la poudre de référence. Alors que la microscopie électronique en transmission confirme le caractère nanométrique des cristaux C-S-H nanocristalline obtenus. Cependant, il n'est pas possible d'évaluer précisément leurs dimensions à partir de ces clichés MET car il est très difficile d'observer des cristaux **individuels** à cause d'une importante **agglomération** et du fait que les particules se **dénaturent** rapidement sous le faisceau d'électrons. Il est clair que le produit de départ (C-S-H) se compose d'un réseau poreux de nano feuilles de C-S-H entrelacées avec des épaisseurs nanométrique (quelques nm) et des longueurs de l'ordre approximativement de 500 nm. Ces feuilles sont orientées les unes par rapport aux autres puis s'empilent pour former des blocs à une microstructure hautement agglomérée, généralement cette structure semble à un nid d'oiseau sous forme de microsphères mésoporeuses (1 $\mu$ m) et d'une rugosité de surface très élevée. Cette structure est formée par autoassemblage de nanofeuilles lors de la synthèse (20-50 nm). Il est à noter que cette morphologie est en accord avec celle observée pour le silicate de calcium hydraté synthétisés dans des approches similaires[318][319][320]. Quant aux pores, ils sont caractérisés par une structure hétérogène et tailles allant de quelques nanomètres à une dizaine de nanomètres.

Les microsphères -notamment sur les bordures- semblent avoir une densité très faible à cause de la quantité très élevée de pores (20 à 50 nm). Ces pores se touchent et se croisent pour produire un réseau complexe semblable à une éponge. Généralement, dans des agrandissements plus poussés, des petits pores sont visibles dans des pores plus grands comme le montre la Figure IV-10 et peuvent apparaître sphériques ou en forme de fente en fonction de l'angle. Ces

petits pores  $< 5$  nm ne semblent pas être isolés mais relient plutôt des canaux de conduits possibles. Ceux-ci, relient des pores plus grands les uns aux autres. La microscopie électronique en transmission confirme le caractère nanométrique de la poudre obtenue. Cependant, il n'est pas possible d'évaluer précisément leurs dimensions à partir de ces clichés car il est très difficile d'observer des cristaux individuels à cause d'une importante agglomération. Finalement en revanche; on peut attester une morphologie relativement homogène, semblable à celle qui a été reporté pour les C.S.H[321].

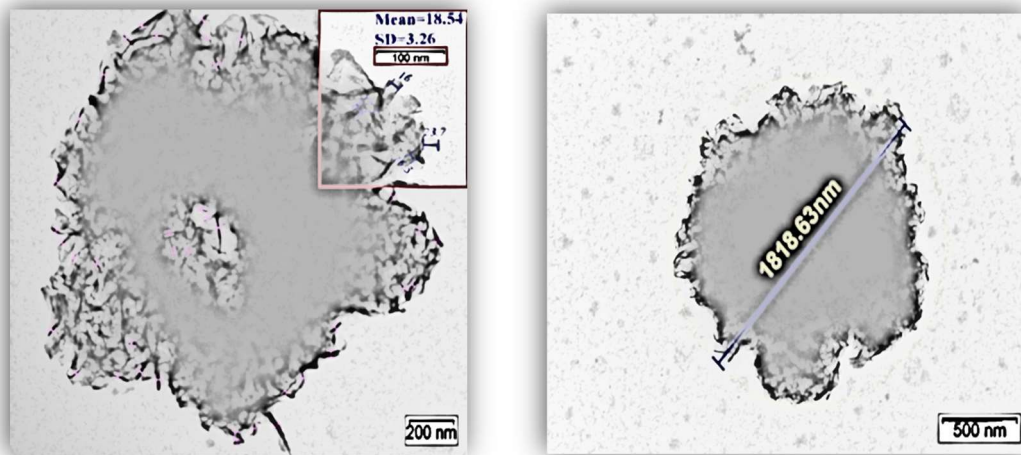


Figure IV-10 Images TEM montrant le C-S-H du départ

#### IV-6-5. Observation par Microscope Electronique à Balayage (SEM)

Au début, la morphologie du produit de départ C-S-H (I) n'était pas d'abord bien comprise, elle est difficile à décrire mais facile à reconnaître après l'avoir vue. Généralement la plupart des échantillons ont la caractéristique commune de se présenter sous la forme de feuilles ou de films ridés très minces d'épaisseur presque négligeable. Les images SEM (Figure IV-11) montrent une plus grande population d'agrégats plus épais, irréguliers, caractérisée par une surface rugueuse « en écailles de poisson », dont les bords sont dentés comme s'ils étaient composés par empilement de feuille mince pour former des particules plus grossières semblent être plus platy. Mais aucune feuille individuelle ne peut être observée par microscopie. En revanche l'assemblage des particules conduit à une structure lamellaire sous forme de blocs très agglomérés formant des agrégats plutôt grands caractérisés des fois par une « morphologie en feuille froissée ».

Une morphologie générale similaire à celle de C-S-H(I) sauf qu'une plus grande partie du matériau est à l'état de feuille mince et que les particules plus grossières semblent être plus platy. Il est bien de noter qu'il n'y a pas d'existence d'aucune structure fibreuse ni, de particules allongées contrario aux études précédentes dans la littérature. On peut rappeler ainsi que d'après la revue de la littérature, la plupart des chercheurs sont d'accord sur le fait que la morphologie du C-S-H (I) ressemble à une feuille plutôt qu'à une fibre; le présent travail confirme cette interprétation[320][322][323][324]. Certaines des feuilles froissées ont semblé enrouler partiellement dans de formes de fibres ou de tubes. D'autres images SEM de bonne résolution de C-S-H montrent une surface voilée et sinueuse avec une porosité et une rugosité élevée. Celle-ci présente des fragments de plaquettes d'épaisseur d'environ 20 nm et de largeurs et longueurs variant entre 0.1 et 4.0  $\mu\text{m}$ .

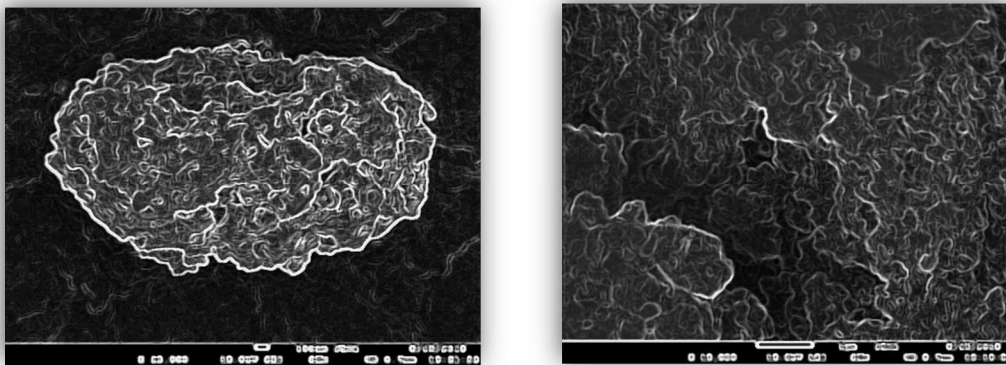


Figure IV-11 Images SEM montrant le C-S-H du départ

#### IV-6-6. Analyse élémentaire semi quantitative par spectroscopie EDS

En addition aux modes d'imagerie en électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et imagerie en transmission, le Microscope Electronique à Balayage (JEOL JSM 7400F) est équipé d'une sonde d'analyse de rayons X. Lorsque la surface d'un échantillon est 'illuminée' par un faisceau d'électrons, plusieurs signaux sont générés tels que : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger, ainsi qu'un rayonnement X. Ces rayonnements X sont détectés par un semi-conducteur Si(Li). Le signal est alors amplifié et identifié par un analyseur multiple-canaux, permettant ainsi l'obtention d'un spectre de rayons X. Les éléments présents dans l'échantillon sont identifiés via leur pic énergétique et l'analyse quantitative via le nombre de pics. Cette méthode d'analyse est appelée spectrométrie à dispersion d'énergie.

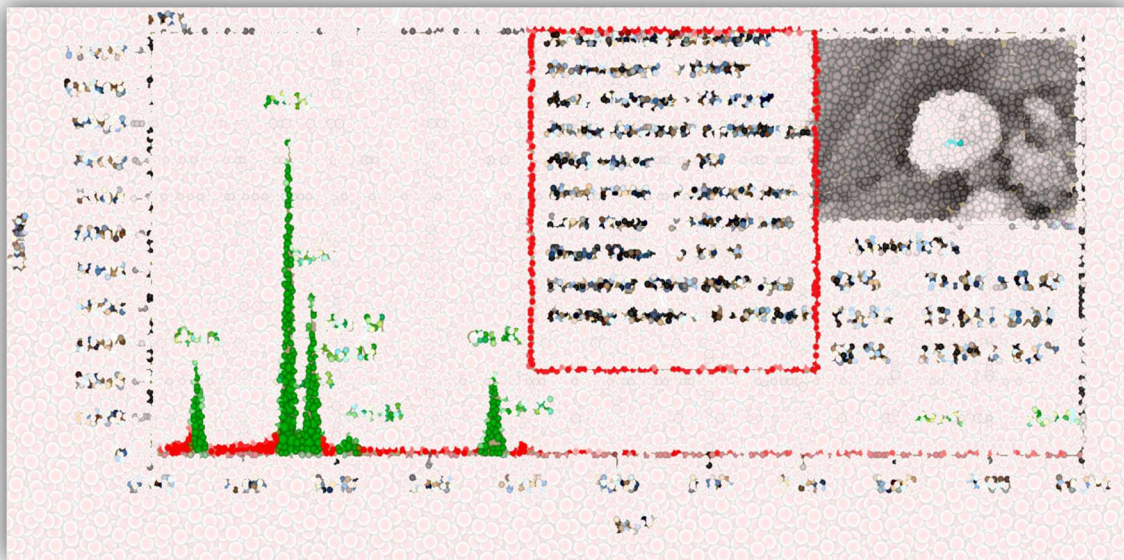
En pratique, l'EDS est l'un des outils analytiques les plus polyvalents disponibles pour une analyse semi-quantitative. C'est une technique spectroscopique élémentaire, qui va de pair avec

la microscopie électronique à balayage (SEM). Elle permet également une analyse rapide, efficace et précise pour déterminer la composition. Quant à la cartographie élémentaire, elle est basée sur la compilation de données de composition élémentaire extrêmement spécifiques sur toute une zone. D'où, une image haute résolution de la zone sondée est collectée. Pour chaque pixel de cette image, un spectre élémentaire est enregistré. En traitant ces spectres, dans lesquels les caractéristiques spectrales associées à un certain nombre d'éléments sondés peut être interpréter en couches de colorisation calculées, qui codent la couleur de la photomicrographie électronique signifiant les couches et les sites d'informations de composition élémentaires dans l'échantillon. A cette lumière, il n'est pas recommandé d'appliquer l'EDS à des échantillons poreux ou rugueux, en raison de la distorsion possible des résultats. Alors que des résultats fiables peuvent être obtenus en préparant une surface d'échantillon plate et lisse qui est perpendiculaire au faisceau d'électrons primaires au moyen. Une condition importante pour la réalisation de cette analyse est le maintien (durant quelques heures) de la stabilité du courant du faisceau. D'où ; le système nécessite le refroidissement (via l'azote liquide). De plus, il faut un réglage fiable des paramètres (voltage d'accélération, courant du faisceau, grossissement distance de travail). Le système est équipé d'un logiciel facile pour identifier automatiquement ou manuel d'éléments (à l'exception H, He, Li et Be). Ce logiciel est équipé d'algorithmes analytiques non standard, où les concentrations d'éléments sont normalisés à 100%. D'où ; les composants de ZAF fournissent une correction d'intensité due à l'impact de l'émission de rayons X sur l'excitation des matériaux de l'échantillon (Z), la probabilité d'absorption (A) et fluorescence secondaire (F) à un ensemble angulaire constant du détecteur par rapport à l'échantillon. En revanche ; l'analyse ponctuelle de la composition élémentaire est effectuée en focalisant le faisceau d'électrons sur une position ponctuelle fixe (un point deux point ou plus).

La Figure IV-12 montre le spectre EDS à partir d'un point sélectionné (micro-zone) de l'échantillon. Alors que des pics EDS caractéristiques des séries Ka et L pour le calcium chaque élément est indiqué clairement aux spécialistes que le matériau étudié est un silicate calcique (coexistence des éléments Ca, Si, O. Cependant, la précision de l'analyse quantitative dépend fortement aux erreurs systématiques de la modélisation spectrale. Le pourcentage atomique élémentaire de Ca, Si et O sont respectivement de 14%, 14% et 60% et 18.27%. Quant au carbone (C=12% atomique) il provient probablement du film adhésif conducteur double faces de carbone utilisé pour la fixation de la poudre sur le substrat d'aluminium (Al). Car, en fonction de l'énergie des électrons, le rayon X peut des fois parcourir quelques micromètres dans la poudre en finissant sur le support adhésif. Il est à noter aussi que les C-S-H généralement sont



des composés mésoporeux, d'où cette porosité absorbe le dioxyde de carbone atmosphérique qui sera par la suite détecté lors de l'analyse EDS. Ainsi lors de la métallisation par le dépôt d'une couche d'or (Au), la température augmente d'une façon que le carbone peut être évaporé et puis diffuser dans la structure poreuse de C-S-H. La dernière cause probable est celle relative à la carbonatation, d'où lors du contact direct entre le dioxyde de carbone atmosphérique ( $\text{CO}_2$ ), l'humidité et la surface de la poudre durant la préparation et l'échantillonnage de la poudre provoque la formation d'une fine couche de carbonate ( $\text{CaCO}_3$ )[28]. Depuis les données relatives au spectre ponctuelle (EDS), il est très clair d'observer que le pourcentage atomique d'éléments obtenu est bien en accord avec les valeurs stœchiométriques théorique (si on néglige la présence du carbone comme polluant). L'analyse EDS montre aussi que les rapports Ca:Si calculés sont légèrement supérieurs à ceux attendus lors de la synthèse (Ca:Si=1). Cette différence provient de l'incertitude des mesures de EDS, réalisées sur des échantillons (surface rugueuse) présente une morphologie mésoporeuse. On peut constater que la proportion d'impuretés dans le solide (sodium, chlorure,) est très faible et ne devrait pas perturber les études.



*Figure IV-12 Spectre EDS d'un point sélectionné (C-S-H de départ)*

Tout comme imagerie SEM, il est possible d'acquérir des images de la distribution relative à une concentration d'un nombre d'éléments chimiques à la surface des échantillons en utilisant la technique EDS (cartographie élémentaire). D'où, les spectres acquis, construits une carte élémentaire, représentant la distribution spatiale d'éléments, avec une luminosité des pixels la plus élevée correspondant au sites de forte concentration d'éléments (> 1%) [29].

La Figure IV-13 présente une image d'une zone de la surface échantillon de départ ainsi que sa cartographie élémentaire correspondantes. L'analyse a été effectuée sur une surface d'environ  $60 \text{ um}^2$ , sous une tension d'accélération de 15 kV. Des simulations de Monte Carlo ont montré que pour une énergie de faisceau primaire de 15 kV, la profondeur de diffusion des électrons dans un tel échantillon atteint approximativement 1 mm[30].

Comme on a déjà évoqué, cette surface peut facilement se carbonatée à l'air (avant que l'échantillon ne soit placé dans le vide), d'où les signaux de « bruit » provenant d'une fine couche de carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ).

D'où la présence de carbone est devenue une causalité d'une carbonatation probable. La carte de silicium (Si-K) montre elle aussi l'uniformité de ce dernier dans la poudre.

De la même allure, la carte du calcium (Ca-K) peut traduire une distribution homogène en grande quantité (voir carte Ca-K). À travers ces couleurs, il s'agit d'une distribution homogène des éléments essentiels (Si, Ca et O) ; il est à noter que la couche d'oxygène présente la quasi-totalité de la surface (voir carte O-K).

En revanche cette analyse n'est pas vraiment précise à cause de la faible résolution spatiale des rayons X (zone d'émission d'environ 2 à 5 mm). Alors que la cartographie élémentaire ne fournit pas suffisamment d'informations quantitatives, telles que celles obtenues via l'analyse EDS ponctuelle (Figure IV-12).

Cependant, chaque carte peut être représentée dans une couleur différente, ce qui est utile lors de l'extraction de l'emplacement des éléments. D'où cette technique demeure semi quantitative; de tel sort qu'elle ne peut être considérée que comme une estimation, car les erreurs dans la correction ZAF pour tout échantillon de C-S-H[17][31].

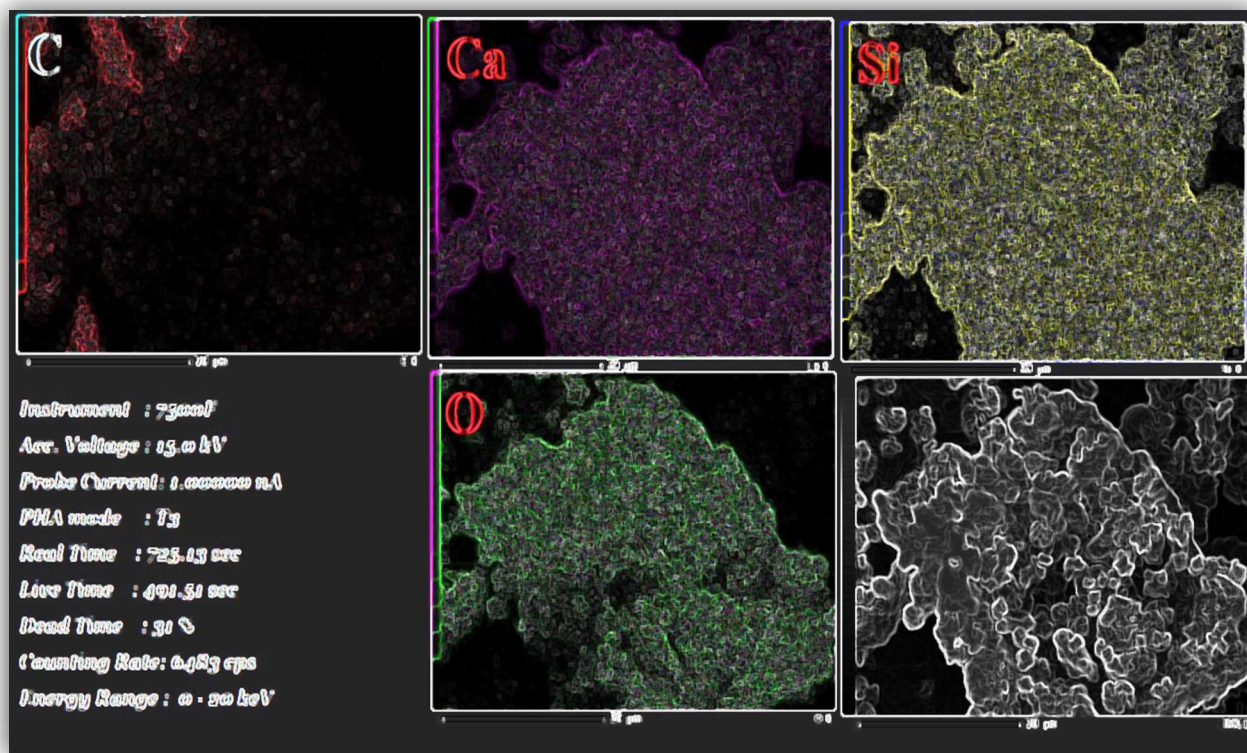


Figure IV-13 Cartographie élémentaire EDS d'une zone (C-S-H du départ)

#### IV-6-7. Analyse vibrationnelle (ATR-FTIR)

La spectroscopie infrarouge a toujours été une méthode de choix pour caractériser une large gamme de matériaux tels que les plastiques, les catalyseurs, céramiques, revêtements et produits chimiques. Les spectromètres infrarouges à transformée de Fourier (FT-IR) se trouvent dans de nombreux laboratoires ainsi que les services de contrôle qualité. L'acquisition d'un spectre infrarouge est souvent la première étape dans l'identification ou la caractérisation d'un échantillon de matériau inconnu, ainsi que dans l'analyse des contaminants ou des différences chimiques dans un échantillon d'un produit rejeté.

Le spectre infrarouge d'un matériau peut être considéré comme une empreinte digitale moléculaire, qui peut être utilisé pour identifier les composants chimiques spécifiques présents dans tel matériau. Combiné la spectroscopie IR à des bases de données de spectres infrarouges de nombreux produits chimiques et matériaux, il est devenu facile de comparer rapidement l'empreinte digitale d'un échantillon à des milliers de spectres de référence et de déterminer les composés les plus similaires. Alors que qu'une banque de spectre de référence est disponible pour les solides, les liquides et les gaz. Des algorithmes informatiques sophistiqués ont été développés pour effectuer des correspondances complexes pour plusieurs composants en quelques



secondes, fournissant des informations précieuses sur la composition chimique de matériaux inconnus, la dégradation, les contaminants ou les traitements. La préparation d'un échantillon pour l'analyse infrarouge implique traditionnellement de broyer ou de dissoudre un échantillon, de le mélanger avec un dispersant, de l'appliquer sur un porte-échantillon ou une cellule liquide, puis de diriger la lumière infrarouge à travers celui-ci pour obtenir un spectre.

L'appareillage utilisé dans ce travail (Figure IV-14), est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Nicolet FTIR (**Thermoscientific Nicolet is10, USA**). D'où, une petite quantité de poudre a été respectivement placée directement sur le spectromètre infrarouge avec une pression constante appliquée et des données d'absorbance infrarouge, recueillies sur le nombre d'ondes variait de  $4000\text{ cm}^{-1}$  à                    enregistrés puis traitées en utilisant le logiciel Omnic (version 5.2). Les spectres de référence ont été acquis à partir du cristal vierge nettoyé avant la présentation de chaque réplique d'échantillon. Tous les spectres ont été collectés avec une résolution de  $4\text{cm}^{-1}$  et pour améliorer le rapport signal sur bruit, 256 scans ont été adoptés en moyenne.

Traditionnellement, la préparation d'un échantillon pour l'analyse infrarouge implique traditionnellement de broyer ou de dissoudre un échantillon, de le mélanger avec un dispersant, de l'appliquer sur un porte-échantillon ou une cellule liquide, puis de diriger la lumière infrarouge à travers celui-ci pour obtenir un spectre.

Aujourd'hui, la combinaison de spectromètres *FTIR* modernes à haute sensibilité avec des accessoires robustes *ATR* (réflectance totale atténuée) fournit une technique rapide, fiable et non destructive pour caractériser une large gamme de matériaux. Un spectre de haute qualité à partir de nombreux matériaux peut être acquis en moins d'une minute en appuyant simplement l'échantillon contre le cristal optique de l'accessoire *ATR* et en démarrant le balayage. D'où, la spectroscopie *ATR* est devenue la technique d'échantillonnage *FTIR* la plus populaire pour la caractérisation des matériaux. La disponibilité de la configuration *ATR* rend l'analyse des minéraux et des composés inorganiques rapide et facile. Il y a plusieurs années, un grand nombre de propriétaires de l'État de Floride et d'autres communautés du sud-est des États-Unis ont signalé une corrosion grave du matériel électrique et de plomberie en cuivre de leurs maisons. Cette corrosion a été attribuée à la présence de plaques de plâtre importées. La Figure IV-15, montre les résultats obtenus en transmission sur une produits de référence stœchiométrique, ainsi que l'attribution des principales bandes d'absorption.



Figure IV-14 Appareille ATR-FTIR (Thermoscientific Nicolet is10, USA)

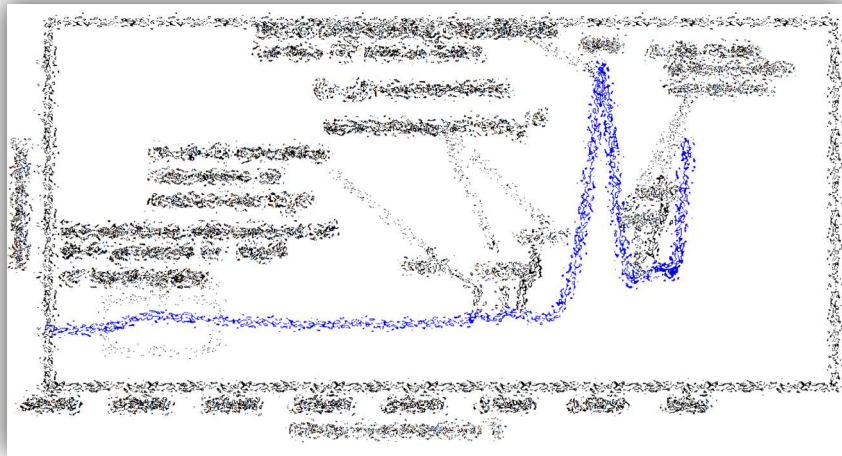


Figure IV-15 Spectre ATR-FTIR de la poudre de départ

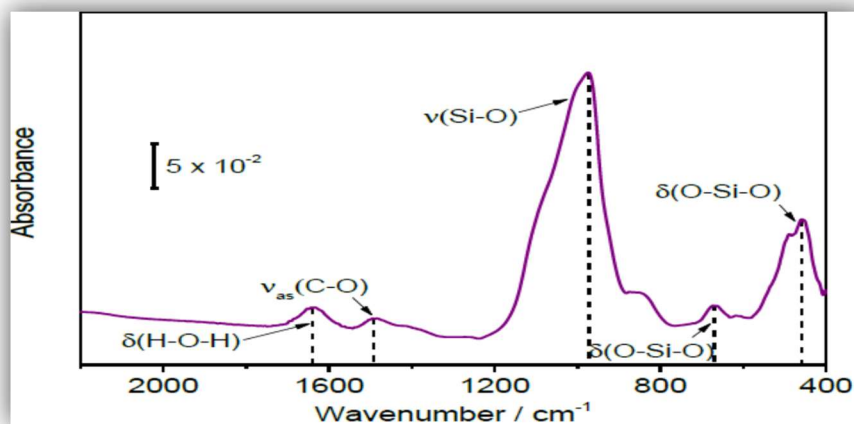


Figure IV-16 Spectre infrarouge d'un C-S-H obtenue par d'autre chercheurs[325]

Comme on peut le voir sur la (Figure IV-15), le spectre (ATR-FTIR) montre non seulement des modes de vibration associés à la présence de silicates, mais aussi des carbonates qui sont identifiés par leurs modes de vibration (en  $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$  avec un maximum à  $\text{cm}^{-1}$  et  $\delta(\text{OCO})$  à  $\text{cm}^{-1}$ ) et deux caractéristiques liées à la présence d'OH: une large bande entre 3100 et 3500  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à l'eau libre adsorbée et des pics nets à  $\text{cm}^{-1}$  qui confirment la présence d'eau dissociée sous forme de Ca-OH et Si-OH, respectivement [326][327][328][329]. Le spectre montre également des modes de vibration correspondant au Si-O ( $\nu(\text{Si-O})$  centré à  $\text{cm}^{-1}$  et  $\delta(\text{Si-O-Si})$  centré à  $\text{cm}^{-1}$ ). Ces vibrations Si-O ainsi que la présence de CaO-H et SiO-H témoignent de la formation des phases C-S-H [330][330]. La synthèse d'échantillons reproductibles est contrôlée par de nombreux paramètres, principalement la température, la concentration, la pression, la taille du réacteur, le temps, entre autres [331]. Les résultats obtenus à partir des expériences avec différentes concentrations et températures de synthèse ont montré une tendance claire : la synthèse des phases C-S-H s'exécute plus rapidement à des températures plus élevées.

La spectroscopie ATR-FTIR des produits de synthèse a été prise comme un outil approprié en plus de l'analyse de phase main à main avec la XRD mais aussi pour détecter des impuretés comme des résidus. Mais cette dernière n'apporte pas d'information structurale supplémentaire par rapport à d'autre technique (XRD, SEM, TEM...etc.). Elle permet toutefois l'évaluation de la nature des liaisons chimiques présentes dans le produit de départ. **La comparaison entre** le spectres infrarouges des échantillons C-S-H obtenus dans cette étude (Figure IV-15) et celui réalisés par Giraud *Giraud* [325] présentés sur la Figure IV-16, montre une assez similarité, du fait des ressemblance de la composition chimique. En général, les mêmes bandes majeures rapportées dans la littérature scientifique pour la tobermorite et les C-S-H sont visibles dans le spectre FTIR obtenu. Nous avons pris le travail de Yu [40] comme référence pour l'attribution de nos pics. Car les affectations de Yu ont été confirmées à l'aide de la dynamique moléculaire ab initio dans les travaux de Churakov [17]. D'où l'attribution de ces bandes est très certaine et repose sur plusieurs résultats de spectroscopie IR des minéraux et autres solides [41][42].

Le spectre IR est caractérisé par un groupe compliqué de bandes dans la gamme de 800–1200  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant aux vibrations d'étirement asymétriques et symétriques des liaisons Si – O. La série de bandes dans la zone de  $\text{cm}^{-1}$  (dues à la déformation des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ ), est attribuée aux liaisons Si-O, et la bande à environ 650  $\text{cm}^{-1}$  est liée généralement aux vibrations des liaisons de flexion Si-O-Si, influencées par les liaisons Si — O — Si par l'occupation des sites voisins. La bande principale  $\text{cm}^{-1}$  est affectée aux vibrations d'étirement

asymétriques de Si-O générées par les unités Q<sub>2</sub>. La bande à  $\nu_3$  est due à la vibration de flexion H – O – H du H<sub>2</sub>O moléculaire; en revanche la large bande située à 2800–3700 cm<sup>-1</sup> est due aux vibrations d'étirement des groupes O – H dans H<sub>2</sub>O ou hydroxyles[332]. Les bandes situées dans l'intervalle de 1400 à 1500 cm<sup>-1</sup> correspondent à l'étirement asymétrique ( $\nu_3$ ) du (CO<sub>3</sub>)<sup>-2</sup>, et l'épaulement faible à environ 875 cm<sup>-1</sup> est dû à la flexion hors plan  $\nu_2$  du (CO<sub>3</sub>)<sup>-2</sup>[332].

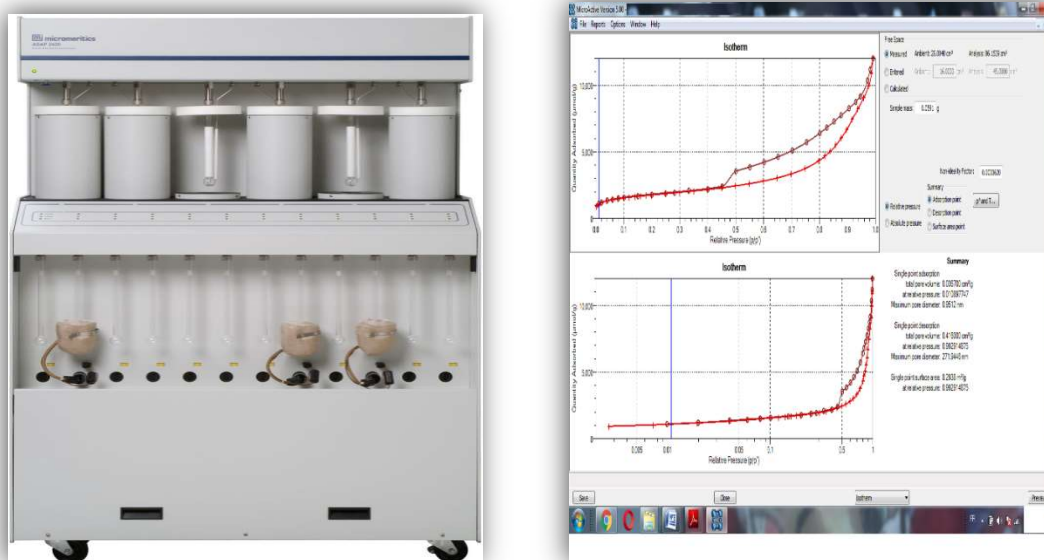
Il n'est pas question d'empêcher l'incorporation de CO<sub>2</sub> dans un matériau hydraté mésoporeux exposé à l'air ; que ce soit lors de la préparation des échenillions ou durant l'analyse. Les bandes d'absorption d'infrarouge caractéristiques sont regroupées dans le Tableau suivant (Tableau IV-4).

**Tableau IV-4 Attribution des bandes d'absorption infrarouge[331][326][333][332]**

Nombres d'ondes cm <sup>-1</sup>	Type de liaison	Mode de vibration
3000-3500	-OH	Vibration de Valence
2850-2965	C-H	Vibration de Valence
1565-1650	-OH	Vibration de déformation
800	Si-O-Si	Elongation symétrique
1080-1250	Si-O-Si	Elongation asymétrique
450-500	Si-O-Si	Déformation
900-1000	Si-OH	Vibration des groupements silanol

#### **IV-6-8. Analyse texturale par BET**

L'évolution texturale de la poudre de départ dite « brute » a été suivie par adsorption-désorption d'azote à 77K en utilisant la technique d'analyse développée par Brunaur, Emmett et Teller ; connaît en abréviation sous l'acronyme **B.E.T**. Cette technique (basée sur physisorption d'un gaz sur un solide), a été utilisée également pour extraire des informations texturales supplémentaires en utilisant des modèles adaptés aux données d'adsorption d'azote, tels que la surface spécifique, le volume des différentes familles de pores, et la distribution de tailles de pores, l'aire réelle, la structure superficielle et la répartition statistique des pores ou cavités qu'il peut présenter. Il est extrêmement important pour savoir quel type de porosité on a ? D'où, la forme des isothermes d'adsorption-désorption dépend fortement des interactions intermoléculaires entre le gaz et les pores. Ces derniers sont à l'origine d'un remplissage des mésopores, imposé par la condensation capillaire (irréversible) aux valeurs élevées de P/P<sub>0</sub> (remplissage de la mésopores), engendré par la transition de phase au cours de laquelle l'azote présent dans les pores se condense brusquement. De plus, la distribution des pores a été obtenue en utilisant la méthode de B.J.H (Barret, Jouner et Halenda) appliquée sur la branche de désorption.



**Figure IV-17 Equipement BET : Appareil Micromeritics® type « ASAPTM 2420 »**

En termes d'équipement, et afin de révéler l'évolution texturale de nos poudres, notamment la poudre (C-S-H) de départ ; les isothermes d'adsorption/désorption du diazote à 77 K ont été obtenues grâce à une station de marque Micromeritics® type « ASAPTM 2420 » (Figure IV-17), équipée d'un logiciel MicroActive V5.00», cette station automatique peut opérée dans une large gamme de pressions relatives  $p/p_0$  ( $10^{-7}$  à 1). Durant ce travaille, toutes les poudres, ont été préalablement dégazés (8 heures à  $150^{\circ}\text{C}$ ) sous vide ( $\sim 10^{-5}$  bar). Pour le produit de départ(C-S-H), environ 0.7 g de la poudre (C-S-H) a été utilisée. Pour obtenir un échantillon sec avant l'analyse texturale, et pour mieux dégazer puis évacuer les molécules d'eau ou de  $\text{CO}_2$  qui se sont déposées dans la structure poreuse de l'échantillon. La température de dégazage a toutefois été choisie de sorte à ne pas dégrader la poudre de départ. Cette station est menée d'un logiciel « MicroActive V5.00 » pour traiter automatiquement les isothermes d'adsorption/désorption du diazote( $\text{N}_2$ ) puis extraire et traiter les grandeurs texturales de la poudre(C-S-H). Notamment le calcul de la surface spécifique (en utilisant la méthode Brunauer-Emmett-Teller –B.E. T) entre les pressions relatives  $P/P_0$  0.1 et 0.35; dont cinq points au minimum ont été choisis chaque fois.

#### **IV-6-9. Allure d'isothermes d'adsorption ( $\text{N}_2$ ) de la poudre(C-S-H)**

Dans un poreux comme le cas des poudres C-S-H, l'existence de pores est caractérisée par la présence des boucles d'hystérésis dans la partie supérieure de l'isotherme. D'où, la branche

de désorption est séparée dans la région des basses pressions relatives par rapport à celle d'adsorption. Car ; durant l'adsorption, la pression augmente et les couches multimoléculaires se forment et du fait que la surface est poreuse, il arrive un moment où il y a suffisamment d'épaisseur sur les lèvres du pore, pour que celles-ci se réunissent. Par contre, lors de la désorption, la pression diminue mais à cause de l'existence du ménisque, il faut descendre plus bas en pression pour désorber le gaz, d'où l'hystérésis observée. Pratiquement, il est convenu que les isothermes d'adsorption ont été classées en six types par l'IUPAC[334][335]. Dont l'isotherme du type « IV », portant l'hystérésis « H<sub>3</sub> » est l'isotherme typique des matériaux mésoporeux ; notamment ceux qui ont une structure des particules sous forme de feuillets (qui gonflent lors de l'adsorption) ou encore ceux formés par l'agrégation des particules en forme de plaques (génèrent aussi des pores en forme de fente). Et malgré qu'il n'existe pas de règle générale ou standard pour le choix de la meilleure méthode pour la détermination des volumes de pores et de la distribution de tailles des pores. Mais généralement la méthode DFT (Density Functional Theory) est particulièrement bien adaptée aux matériaux microporeux, (isotherme type I), tandis que la méthode BJH (Barrett-Joyner-Halenda) est préférée pour les matériaux mésoporeux, (isothermes sont de type IV).

L'isotherme d'adsorption (N<sub>2</sub> à 77 K) de la poudre (C-S-H) de départ, à travers le graphe expérimental d'adsorption/désorption du gaz d'azote(N<sub>2</sub>) à 77K ; est montrée sur la Figure IV-18. Cette dernière (isotherme) est caractérisée par une hystérésis dont l'origine est fort probable due à la condensation capillaire dans les mésopores. La première partie d'isotherme est caractérisée par une faible augmentation en volume adsorbé à des pressions relatives faibles due à la formation des mono-multicouches sur les parois des pores. D'autre part, l'augmentation aiguë de l'adsorption d'azote dans la plage (P/P<sub>0</sub>) de 0.9 et 1.0 suggère l'existence de macropores, comme confirmé précédemment par les observations TEM et SEM. On observe également sur l'isotherme, que la quantité d'azote adsorbé augmente lentement jusqu'à une valeur de pression relative proche de 0.8. Après cela, la quantité d'azote adsorbé augmente brusquement, en interprétant l'existence d'une porosité interparticulaire élevée. Il faut noter que la quantité maximale de gaz N<sub>2</sub> adsorbé à p/p<sub>0</sub> = 1 est d'environ 11.7 μmol/g, tandis que l'aire importante de la boucle d'hystérésis indiquant à la fois, un grand volume de pores et une surface spécifique importante.



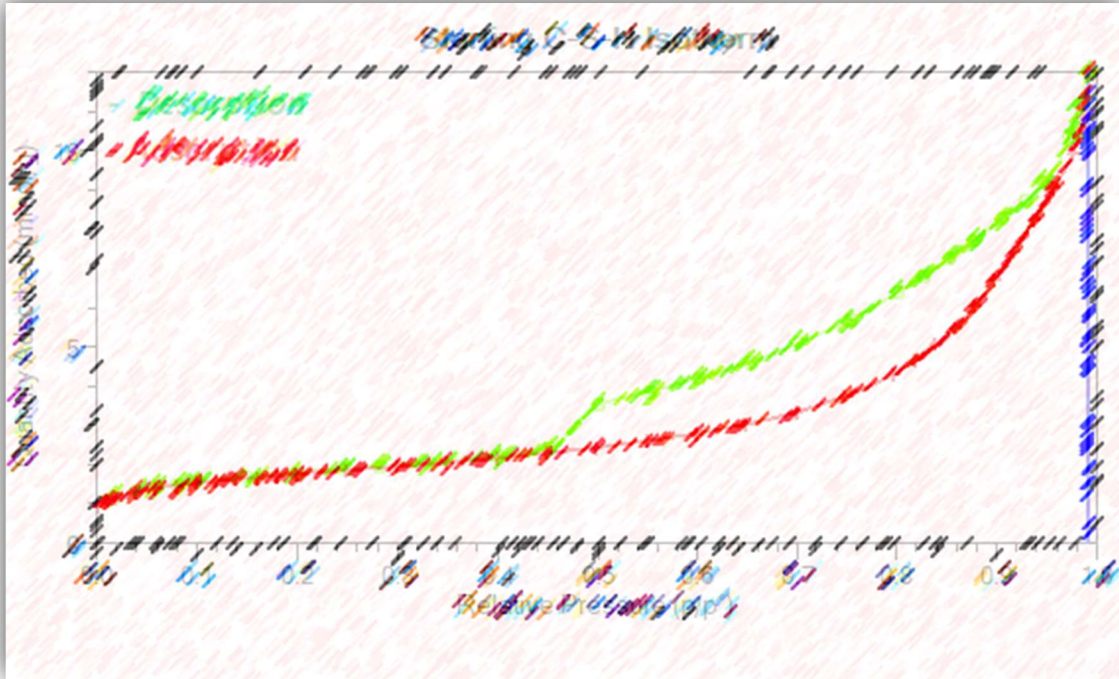


Figure IV-18 Isothermes d'adsorption  $N_2$  (77 K) de la poudre de départ

#### IV-6-10. Détermination de la surface spécifique

Bien que le logiciel « MicroActive V5.00 » s'occupe automatiquement des calculs, nous avons décidé d'exposer brièvement la méthode dans laquelle le traitement est informatique est basée. En partant d'une hypothèse de base de la théorie de BET, l'équation de BET se présente comme sous la forme :

$$\frac{p/p_0}{Q(1 - p/p_0)} = \frac{1}{Q_m \cdot c} + \frac{c - 1}{Q_m \cdot c} \cdot p/p_0$$

- ✓  $Q$  = quantité adsorbée a la pression  $P$
- ✓  $Q_m$  = quantité de gaz nécessaire pour recouvrir 1 g d'adsorbant d'une seule couche de gaz
- ✓  $C$  = constante BET définit comme suit :

$$c = \exp((\varepsilon_1 - \varepsilon_L)/RT)$$

- $\varepsilon_1$ : Chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide
- $\varepsilon_L$ : Chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée
- $R$  : Constante des gaz parfaits
- $T$  : Température absolue (K)



Le tracé de la relation  $\frac{p/p_0}{Q(1-p/p_0)} = f\left(\frac{p}{p_0}\right)$  donne une droite  $y = ax + b$ , et la pente  $\frac{c-1}{Q_m \cdot c}$  et d'ordonnée à l'origine  $b = \frac{1}{Q_m \cdot c}$

D'où, en déduisant  $Q_m$  et  $c$  sont donnés par :  $Q_m = \frac{1}{(a+b)}$  et  $c = 1 + \frac{a}{b}$

La Figure IV-19 (a) et (b) présentent le tracé de la transformée de l'équation de BET respectivement.

La surface spécifique est obtenue en appliquant la relation suivante :

$$S_{\text{BET}} = Q_m \cdot N \cdot \sigma$$

Avec

- $\sigma$  : Surface occupée par une molécule d'adsorbat ( $\text{m}^2$ )
- $N$  : Nombre d'Avogadro =  $6.02 \cdot 10^{23}$  mol

L'azote reste l'adsorbat le plus utilisé pour déterminer la surface spécifique d'un matériau,  $\sigma_{\text{N}_2} = 0.162 \text{ nm}^2$ .

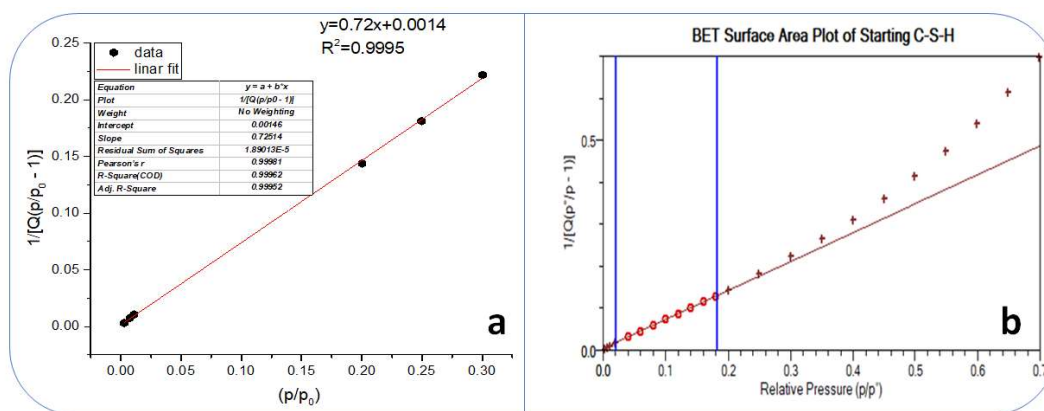


Figure IV-19 Exemple d'une droite obtenue à partir des transformées de l'équation de BET de la poudre(C-S-H) (a) : avec des bons paramètres et (b) mauvais paramètres

L'équation de BET est valable pour des pressions relatives faibles ( $P/P_0 \leq 0.35$ ). Au-delà de cette approche certaines hypothèses ne sont plus admises.

Vial le logiciel « MicroActive V5.00 » il est très facile de calculer la surface  $S.S.A_{\text{BET}}$  à partir des isothermes, la méthode BET a été appliquée automatiquement ; il nous reste que de choisir un nombre de points expérimentaux de l'ordre de 5 ou plus (8 dans notre cas) pour calculer la surface spécifique de la poudre ( $S.S.A_{\text{BET}}$ ). En ajustant l'isotherme d'adsorption

d'azote pour des valeurs de  $P/P_0$ , comprises entre , avec une droite. Par la suite « MicroActive V5.00 » s'occupe de tous les calculs. Comme évoqué précédemment ; les C-S-H possèdent généralement une structure interne mixte (mésoporeuse /microporeuse). Sur la Figure IV-18 (isotherme d'adsorption-désorption d'azote) de la poudre de départ (C-S-H) ; il est clair que l'isotherme est du type I avec une superposition du type IV, qui occasionne une petite branche d'hystérèse : ceci nous montre qu'il y a essentiellement des micropores accompagnés de quelques mésopores.

En pratique (figure IV.19-b et IV-20 a et b), la transformée linéaire B.E.T par le logiciel « MicroActive V5.00 » sur tout l'intervalle  $P/P_0$  n'est pas forcément une droite, notamment dans la région des pressions relativement hautes ( $P/P_0 > 0.35$ ). C'est une courbe à concavité très nette vers le haut. Alors la droite de régression linéaire a un mauvais coefficient de corrélation (0.89 seulement), avec une valeur négative pour la constante C (-7.39). C'est pour cette raison et via le logiciel « MicroActive V5.00 » Il faut avo choisir un nombre de points expérimentaux de l'ordre de 5 points alignés ou plus (8 points dans notre cas) pour le calcul de la surface spécifique ( $S.S.A_{BET}$ ). Tout en ajustant un intervalle ( $P/P_0$ ) sur l'isotherme, compris entre 0.05 et 0.35, de telle sorte que la droite de régression linéaire soit la plus fine (une bonne valeur de coefficient C et un bon coefficient de corrélation  $R^2$ ). Par la suite « MicroActive V5.00 » s'occupe de tous les calculs (figure IV.20-b). Après l'ajustement, les résultats obtenus sont exposés dans tableau IV.5.

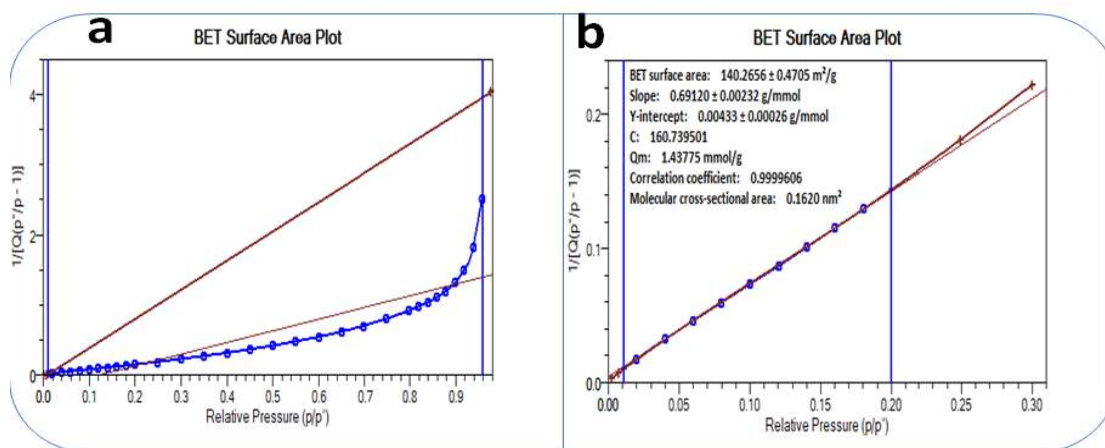


Figure IV-20. Droites obtenues à partir des transformées de l'équation de BET de la poudre de départ (a) : zone  $0 < p/p_0 < 1$  et (b) : zone  $p/p_0 < 0.35$

**Tableau IV-5 données extraites depuis le tracé BET de la poudre du départ**

Surface spécifique de la poudre de départ	
S.S.A <sub>BET</sub>	140.26 ± 0.4705 m <sup>2</sup> /g
Pente	0.669120 ± 0.00026 g/mmol
Y-interception	0.00466 ± 0.00028 g/mmol
C	160.739501
Q <sub>m</sub>	1.43775 mmol/g
Coefficient de corrélation	0.9999606

Pour la poudre(C-S-H) de départ on a calculé une surface  $S.S.A_{BET} = 140.26 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  avec un bon coefficient  $C=131.5$ , et un facteur de corrélation de 0.9999606. Cette poudre (C-S-H) est caractérisée par une structure essentiellement microporeuse/mésoporeuse, soi-disant une combinaison entre le type I et IV (structure micro & mésoporeuse). Cette isotherme est caractérisée également par une grande quantité d'azote adsorbé à basse pression relative  $P/P_0$  ( $\sim 2.2 \mu\text{mol/g}$ ), ce qui suggère un volume de micropores/mésopores important. Cette observation est en accord avec la littérature car la majorité des C-S-H étant à la fois micro et mésoporeux, ils présentent des isothermes combinant les caractéristiques des types I et IV.

Dans la littérature scientifique, les poudres C.S.H présentent généralement une surface spécifique élevée (une large gamme variant typiquement de 100 à 500 m<sup>2</sup>/g) avec des volumes de micro, méso et macropores des fois. Par contre, la différence entre les valeurs reportées et cette valeur (142.11 m<sup>2</sup>/g), est liée généralement aux méthodes de synthèse (qui se différent) et au mode de séchage suivi durant le dégazage BET(150°C dans notre cas). D'où, dans la poudre non séchée ; les effets de tension de surface sont minimaux (taille de particules est plus large), ce qui conduit à de faibles retraits et ainsi à de plus grandes pores et volumes de pores Le contraire est observé dans les poudres séchées (150°C) qui ont des nodules plus petits.

#### **IV-6-11.Porosité de la poudre(C-S-H)**

La distribution poreuse est déterminée en utilisant le modèle BJH (pores cylindriques) sur la branche de **désorption** de l'isotherme en traçant la dérivée du volume d'azote adsorbé en fonction du diamètre des pores  $d_{(BJH)}$ . Les valeurs du diamètre moyen des pores ont été prise au maximum de la courbe. Cette distribution de la taille des pores (BJH) est présentée sur la Figure IV-21. D'où, il est clair la présence d'une large distribution de tailles en accord avec la nature et le type de la boucle d'hystérésis « H<sub>3</sub> ». C'est une distribution bimodale comme le montrent les graphiques, d'où une large distribution de la taille des pores contenant à la fois des mésopores (2–50 nm) et des micropores et des macropores (> 50 nm) a été observée dans les

échantillons, cette distributions (PSD) contient un pic fort et un autre large à Il s'agit probablement d'une famille de pores en forme de fente considérés comme les espaces vides créés lors de l'autoassemblage de nanofeuilles C-S-H intersectées. Il est également bon de noter que le volume poreux total (TPV) de la poudre obtenue est environ

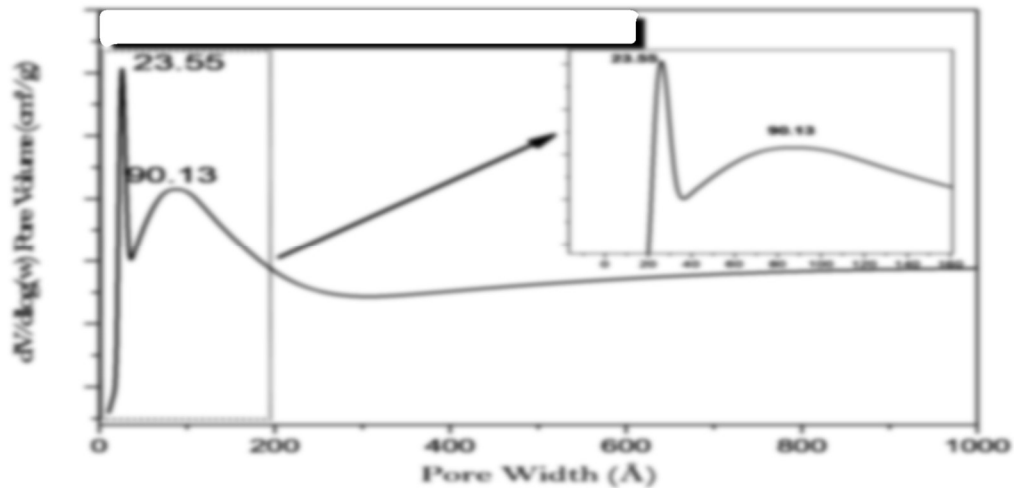


Figure IV-21 Distribution de la taille des pores (BJH) de la poudre de départ

#### IV-6-12. Analyse ATD/ATG des poudre de synthèses

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet dans le cas des produit hydrates d'obtenir des informations sur les pertes d'eau (de différentes provenances), voire de  $\text{CO}_2$  (en cas de carbonatation des échantillons), que subissent la poudre de départ (C-S-H) lors de l'augmentation progressive de la température. Connaissant les réactions chimiques associées à ces pertes d'eau, il est parfois également possible de quantifier certaines espèces chimiques du composé. Pour réaliser ces analyses, nous avons utilisé un appareil *Linseis STA PT1600* (Figure IV-22). La gamme de température étudiée a été fixée entre 30 et 1200°C, avec une rampe de température de 5°C/min, sous air. Les échantillons ont été placés dans un creuset en platine. La Figure IV-23 présente les résultats ATG/ATD obtenus par cette technique.

Autant qu'il est possible d'obtenir de la Wollastonite par calcination d'un C-S-H, d'après le diagramme de phase du système (CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O) déjà entamé au début de cette partie ; d'où il est supposé possible la synthèse des silicates de calcium CaSiO<sub>3</sub> (Wollastonite) à partir de la déshydratation et la transformation des silicates de calcium hydraté (C-S-H) via un traitement thermique approprié selon le schéma suivant :



Figure IV-22 Appareille STA PT1600 TG-DSC/DTA (STA Simultaneous Thermal Analysis)

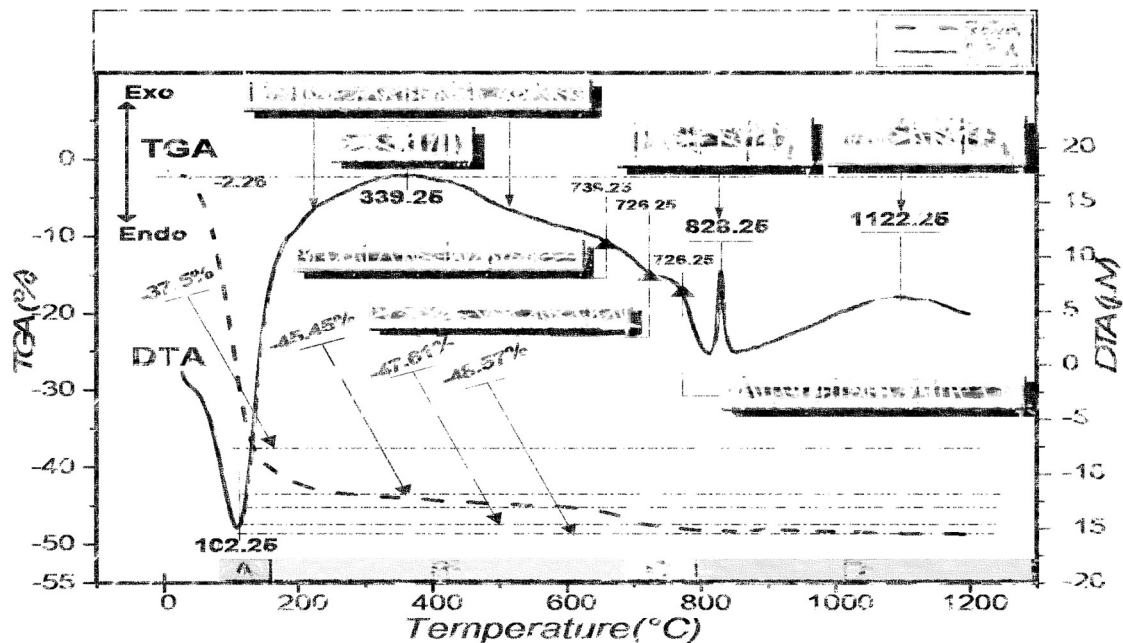


Figure IV-23 Courbes ATD et ATG de la poudre de départ

Et pour vérifier cette transformation thermique (probable), des analyses thermogravimétriques (ATG) et thermiques différentielles (ATD) deviennent indispensables. D'où, l'ATG est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Alors qu'une l'analyse thermique différentielle (ATD) a été couplée. Dans laquelle un suivi de l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et un corps de référence (inerte) a été effectué.

Les traitements thermiques ont été réalisés dans le domaine de température 25-1200°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/minute à l'aide d'un appareillage (ATG) haute température (STA PT1600 TG-DSC/DTA), sous une atmosphère normale (air ambiant). Les expériences sont

effectuées dans des creusets en alumine frittée contenant environ 20 mg de poudre (C-S-H de départ) et la référence utilisée pour l'ATD est une poudre de l'alumine anhydre. La rampe de montée en température est fixée à 10°C.min<sup>-1</sup>, de 25°C jusqu'à 1300°C, sous atmosphères ambiante (air).

Handwritten text in Arabic script, appearing to be a detailed technical report or abstract. The text is dense and covers multiple lines of the page.

Handwritten text in Arabic script, appearing to be a detailed technical report or abstract. This block contains the final lines of text on the page.





IV-7. Analyses et caractérisations après calcination

IV-7-1. Evolution structurale en fonction de température

La Figure IV-24 montre l'évolution de la structure cristalline des C-S-H en fonction de la température, à travers ces diffractogrammes, on peut distinguer trois étapes principales :

- La première zone (100-500°C)

- La deuxième région (500-800°C), qui peut être considérée comme une étape de transition de phase-à travers laquelle le (C-S-H) partiellement déshydraté se transforme en(C-S-H) déshydroxylé, avec une structure cristalline désordonnée, métastable et semi-amorphe.

- Alors que la dernière étape peut être considérée comme une étape de réorganisation, et changement de phase à la fois, à travers laquelle le C-S-H déshydroxylé se transforme en Wollastonite bien cristalline (état stable). Selon la carte JCPDS n°: 00-027-0088, il s'agit d'une Wollastonite 2M, dans sa forme polymorphique monoclinique de métasilicate de calcium, appelée des fois « β-wollastonite », avec le pic principal dont l'intensité relative maximale (100%) est à 2.97Å. Dans cette étape (800°C-1100°C), il convient de noter l'existence d'une proportion linéaire entre la température et l'intensité des pics, sans changement de phase, ce qui est une indication supplémentaire d'une amélioration de l'ordre structurel comme prévu et en bon accord avec les résultats précédents.

Figure IV-24: Evolution de la structure cristalline des C-S-H en fonction de la température. Le diagramme illustre la transformation des phases cristallines à différentes températures. Les symboles utilisés sont des carrés, des triangles, des cercles et des losanges, souvent accompagnés de numéros ou de lettres (comme 'a', 'b', 'c', 'd', 'e', 'f', 'g', 'h', 'i', 'j', 'k', 'l', 'm', 'n', 'o', 'p', 'q', 'r', 's', 't', 'u', 'v', 'w', 'x', 'y', 'z'). Des flèches indiquent les transitions de phase. Des courbes de diffraction sont également représentées, montrant l'apparition et l'évolution de pics cristallins au fur et à mesure que la température augmente.

Ces résultats sont assez identiques à ceux publiés dans l'article[10], concernant les transformations de température pour  $C-S-H \rightarrow \beta\text{-Wollastonite} \rightarrow \alpha\text{-Wollastonite}$ [336].

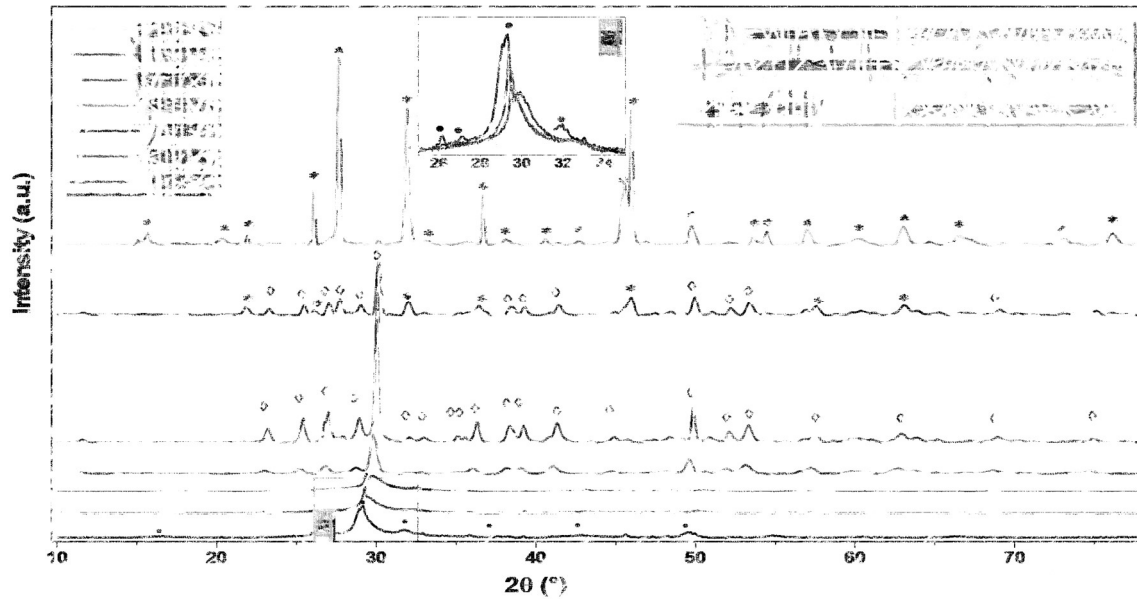


Figure IV-24 Évolution des diffractogramme XRD en fonction de température

#### IV-7-2. Evolution des spectres FTIR en fonction de la température

La spectroscopie FTIR-ATR du produit de départ ainsi que ceux calcinés sont présentés sur la Figure IV-25 et Figure IV-26. Comme déjà vu en XRD, l'évolution des spectres peut être décomposée en trois étapes principales, relatifs à trois comportements différents.

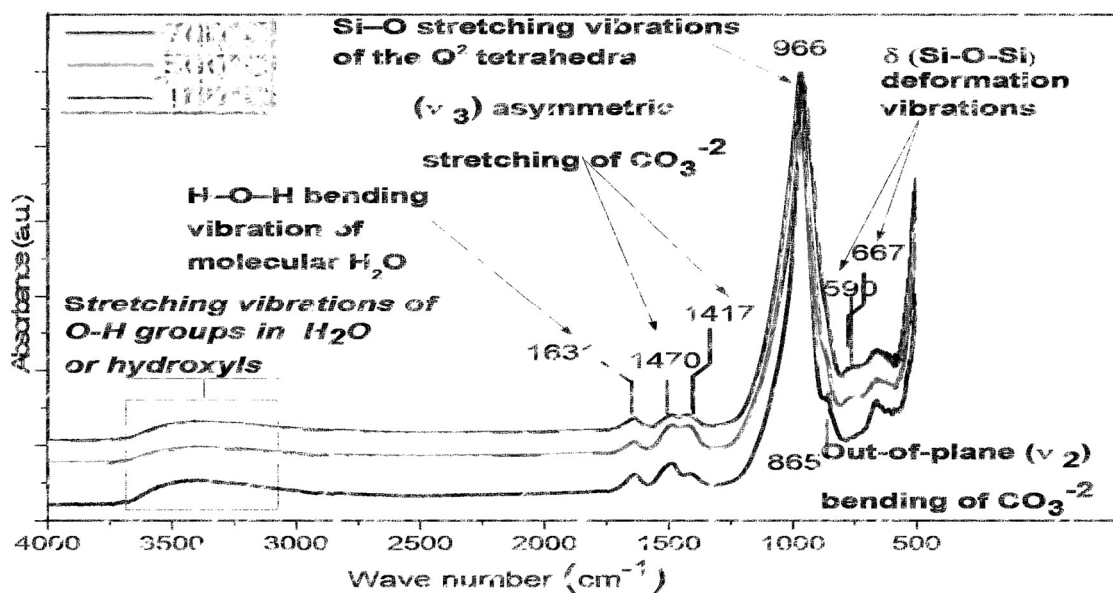
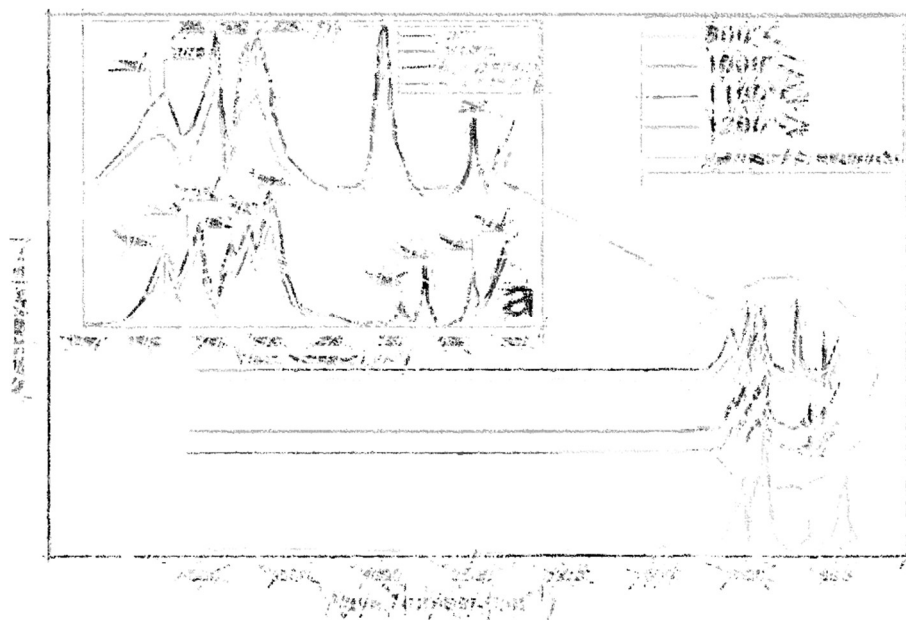


Figure IV-25 Évolution des spectres ATR-FTIR en fonction de température (100-800°C)

## La première étape (100~ 00°C)



*Figure IV-26 Évolution des spectres ATR-FTIR de la poudre de départ en fonction de température (800-1200°C)*

Il est très remarquable de noter qu'au cours de cette étape (100-500°C), aucun changement important ne se manifeste dans la composition chimique principale (C-S-H), car la forme générale du spectre reste la même après traitement thermique, sauf que lors de la déshydratation du (C-S-H) et la déshydroxylation, la bande caractéristiques d'eau absorbée; devienne plus faible et plus large progressivement avec la progression de la température de calcination, elle disparaît complètement environ 600°C. En effet, il est très difficile de confirmer quelle eau a été éliminée en premier, mais on peut confirmer que l'eau adsorbée sur la (surface C-S-H), se décharge sous un chauffage inférieur à (100°C).

Comme prévu, la bande principale se gâte avec l'augmentation de la température, en raison d'un désordre structurel (amorphisation) et de la formation de phase métastable comme on le voit dans l'analyse (XDR), indiquant que la taille des grains devient plus petite et la cristallinité diminue.

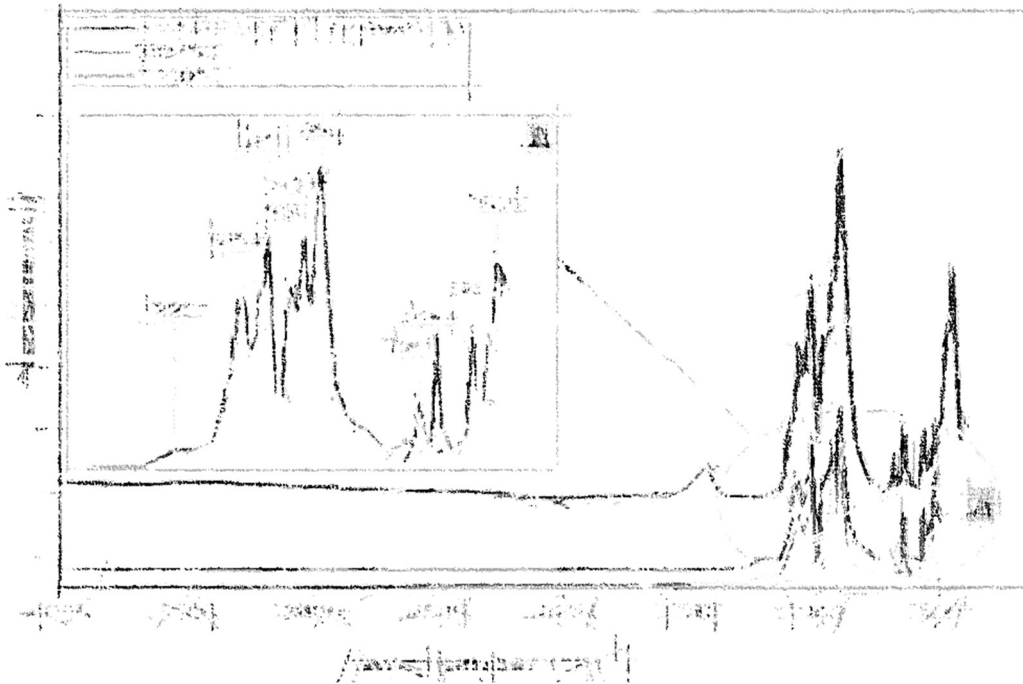
Malgré le cas où les changements de largeur de pic ont déjà été brièvement discutés ci-dessus, mais en pratique, un pic d'élargissement peut souvent être compris en termes de désordre plus élevé dû à une température plus élevée, des inhomogénéités ou également une contrainte. Cependant la bande hydroxyle reste un peu constante, jusqu'à atteindre 800°C, où, ce dernier disparaît définitivement, à cause du processus de déshydroxylation. Il est également bon de noter que nous n'avons vu ni décalage de pic ni changement d'intensité dans le pic de silicate principal à ce stade (100-700°C), ce qui reflète la constance du rapport molaire (Ca:Si), et le non-dépolymérisation des chaînes silicates. À partir de cette étape, on peut conclure que la décomposition du C-S-H se produit lorsqu'un point de déshydratation critique est atteint, inférieur au point critique, le «C-S-H » conserve toujours les chaînes de silicate d'origine après la perte de l'eau libre, intermédiaire et moléculaire, et Impuretés  $\text{CaCO}_3$ .

Cependant, la structure a tendance à être dans un état désordonné, métastable et amorphe, en fin de parcours (500°C à 700°C).

- **Dans la deuxième étape** (500-800°C), nous pouvons voir une disparition totale de la

- **La troisième étape** est lorsque la température de calcination atteint 829.8°C. D'où, les

**La quatrième étape** (1100 à 1200°C) à travers laquelle le spectre FTIR-ATR se changera. D'où, les anciens pics (relatifs à la  $\beta$ -Wollastonite) situés à 565, 643, 618, 894, 931, 962, 1010, 1025 et 1067  $\text{cm}^{-1}$  disparaissent au profit de nouveaux pics. Alors que l'ancien pic (931  $\text{cm}^{-1}$ ) se divise en deux sommets (



*Figure IV-27 Zoom sur le spectre ATR-FTIR de la  $\beta$ -Wollastonite (800-1000°C)*

### ***IV-7-3. Evolution de la morphologie en fonction de la température***

La morphologie de la poudre obtenue avant et après les calcinations a été étudiée par microscopie électronique à balayage (SEM) et microscope électronique à transmission (TEM). Comme le montre la Figure IV-29 et la Figure IV-30, respectivement. Les images TEM et SEM exposées correspondent à l'évolution de la morphologie de la poudre de départ (C-S-H) après des traitements thermiques (calcination). À travers lesquelles on peut remarquer facilement les changements morphologiques induits par la température.

Comme décrit précédemment, la microscopie électronique en transmission (TEM) confirme le caractère mésoporeux à une échelle nanométrique des cristaux C-S-H (nanocristalline). Cependant, il n'est pas possible d'évaluer précisément leurs dimensions à partir de ces clichés TEM (Figure IV-28 a et b), car il est très difficile d'observer des cristaux individuels à cause d'une importante agglomération et du fait que les particules se dénaturent rapidement sous le faisceau d'électrons. Il est clair que le produit de départ (C-S-H) se compose d'un réseau mésoporeux formé par empilement des nanofeuilles de C-S-H, de telle sorte que des blocs mésoporeux hautement agglomérés s'apparaissent. Cette structure semble à un nid d'oiseau sous forme de microsphères mésoporeuses ( $\sim 1\mu\text{m}$ ). Les images SEM (Figure IV-29 a et b) révèlent une surface d'une rugosité très élevée formée par autoassemblage de nanofeuilles lors de la

synthèse. Cette surface voilée à une morphologie « en écailles de poisson ». D'où les feuilles s'empilent pour former une microstructure désordonnée, hautement agglomérée poreux.

À 500°C (Figure IV-28.c et d), l'observation TEM révèle que le C-S-H ne subit pas de grands changements morphologiques, il est toujours constitué par des feuilles pliées, froissées, constituant des blocs denses par empilement de nanofeuilles, Le taux de porosité et pégosité diminue comparativement aux échantillons précédents (C-S-H de départ). D'où, l'ancienne structure mésoporeuse des C-S-H (en forme de feuille) s'effondre progressivement sous l'effet de la chaleur. En outre, les images SEM (Figure IV-29.c et d) démontrent des changements morphologiques relatifs, en termes de rugosité, la surface. Elle semblait être composée de très petites particules, elle est devenue lisse et plus poreuse et plus agglomérée. Due probablement au fusionnement des minuscules particules pour former des particules plus serrées.

En atteignant 800°C (Figure IV-28.e et f) ; l'observation TEM illustre la disparation totale de l'ex morphologie caractéristiques du réseau hiérarchique C-S-H. Alors qu'elle est compensée par une autre morphologie constituée par des particules longitudinales en forme de riz ou sous forme de particules semi-elliptiques. Cette poudre a également une faible agglomération par rapport les poudres précédentes, d'où les particules sont séparées uniformément. Ce changement est peut-être dû au changement de phase :

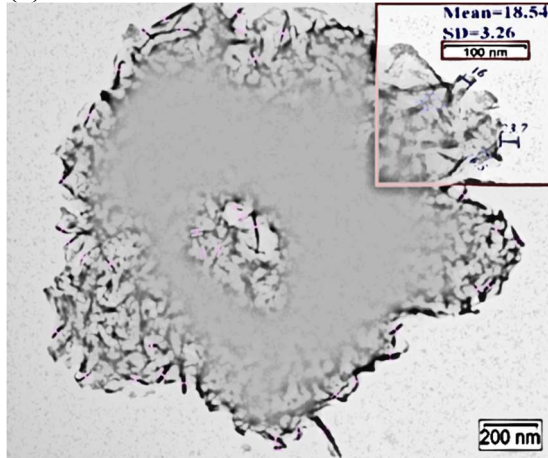
déjà confirmé par XRD, FTIR et TGA / TDA (823°C). D'autre part, les observations SEM (Figure IV-29.e et f) révèlent que la morphologie de la nouvelle phase a été radicalement modifiée par rapport au C-S-H précédents, elle est caractérisée par une moindre tendance aux agglomérations et une surface plus lisse. D'où l'ancienne surface a été entièrement convertie en  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub>, avec des particules plus séparées et plus résolus. La morphologie de la surface a montré moins de pores dans la structure.

Finalement, à 1200°C, il est clair d'après les images TEM (Figure IV-28.g et h) de la poudre calcinée à 1200°C (sans broyage), que cette dernière est principalement composée de particules irrégulières en forme de blocs grossières moins agglomérés. Caractérisés par une surface lisse de particules. Cette observation est confirmée par SEM (Figure IV-29.g et h) dans laquelle on peut voir qu'il y a une légère différence dans les tailles des poudres B-Wollastonite (800°C) et  $\alpha$ -Wollastonite (1200°C). On peut clairement observer que la taille moyenne des particules est augmentée en fonction de la température de calcination, due à l'empilement de fines particules

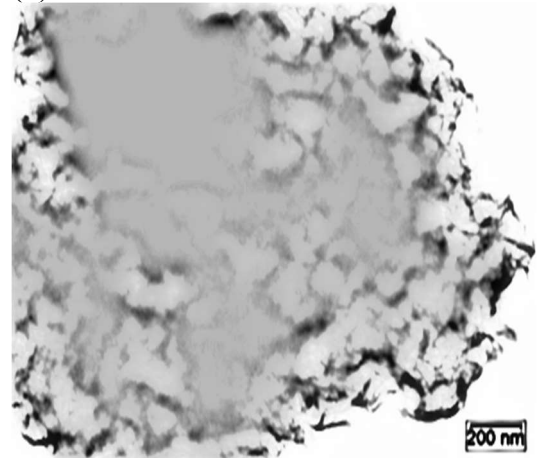


de  $\beta$ -Wollastonite à haute température pour former des agglomérats. Alors que la porosité devienne presque nulle à ce stade.

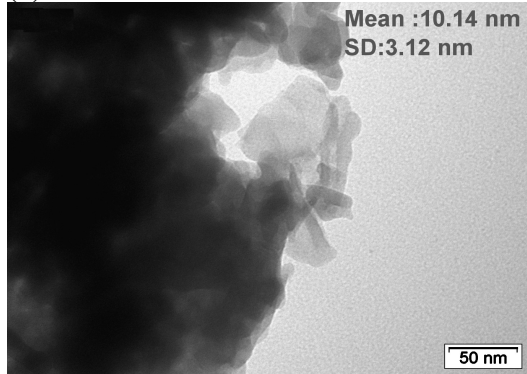
(a)-Poudre C-S-H de référence



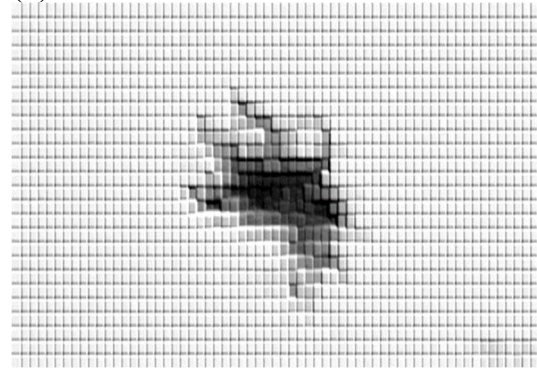
(b)-Poudre C-S-H de référence



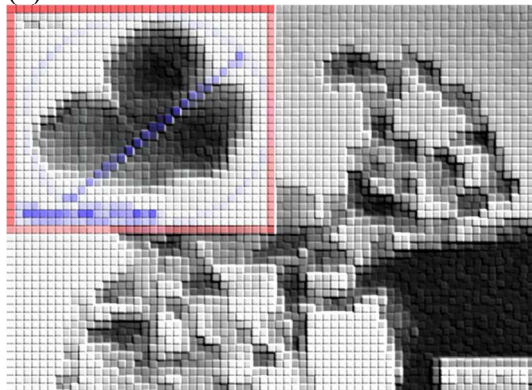
(c)-Poudre calcinée à 500°C



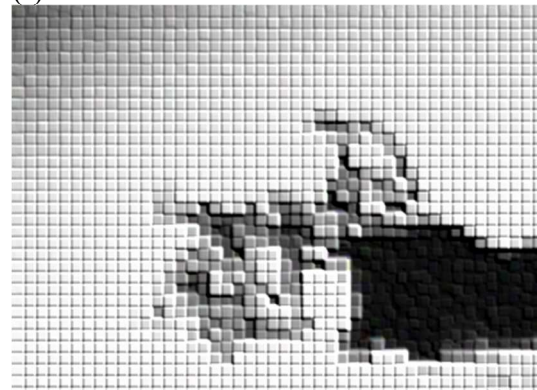
(d)-Poudre calcinée à 500°C



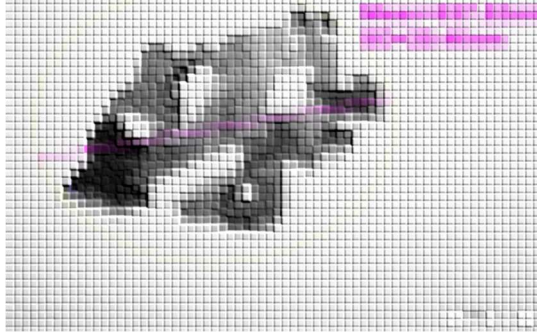
(e)-Poudre calcinée à 800°C



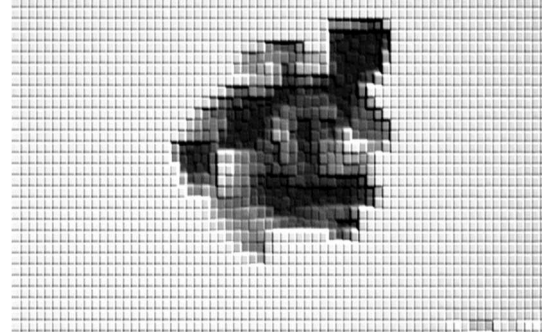
(f)-Poudre calcinée à 800°C



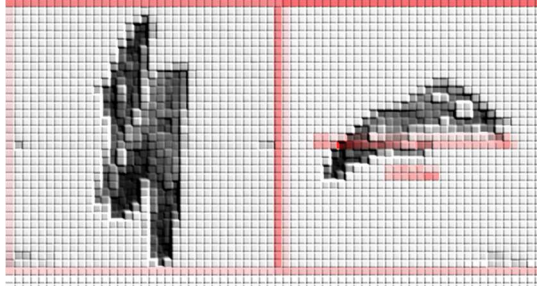
(g)-Poudre calcinée à 1000°C



(h)-Poudre calcinée à 1000°C



(i)-Poudre calcinée à 1200°C



(j)-Poudre calcinée à 1200°C

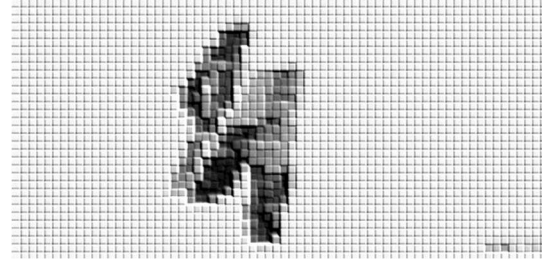
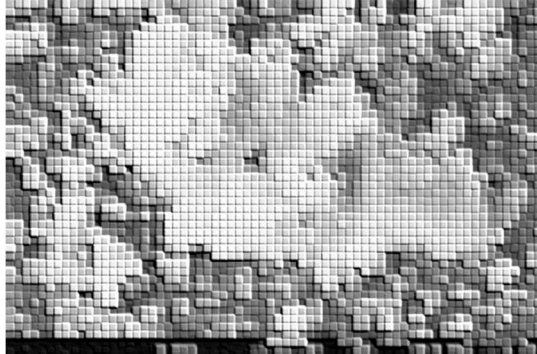
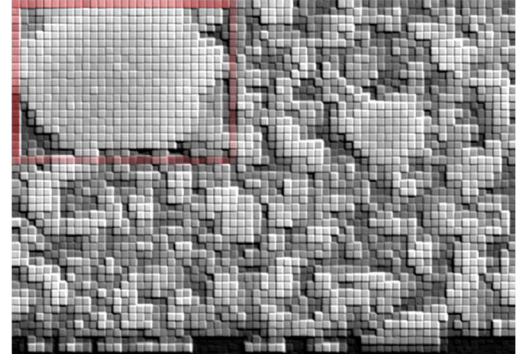


Figure IV-28 Images TEM de l'évolution morphologique en fonction la température

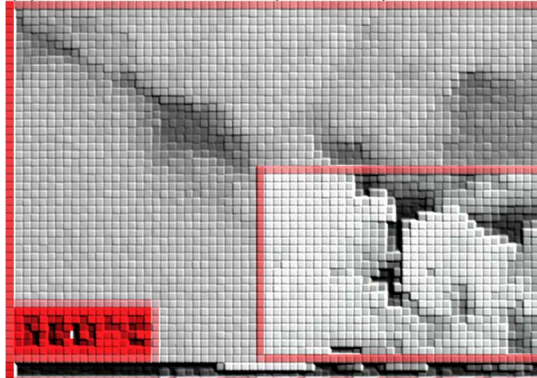
(a)-Poudre C-S-H de référence (X900)



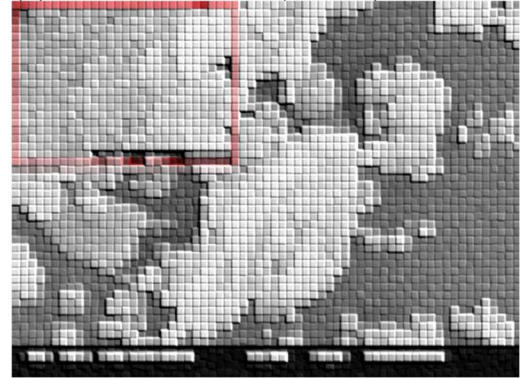
(b)-Poudre C-S-H de référence (X27000)



(c) Calciné à 500°C (X20000)

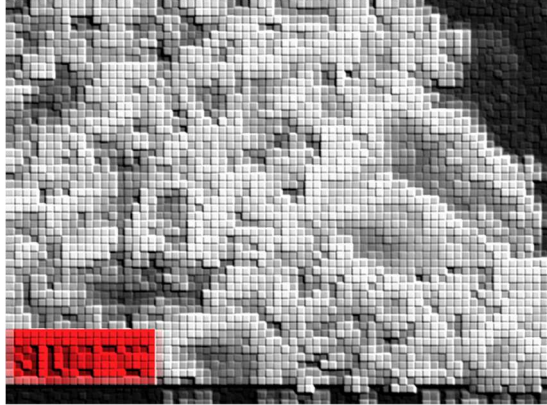


(d) Calciné à 500°C (X7000)

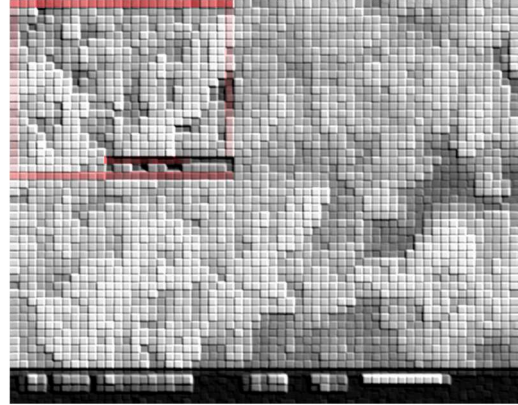




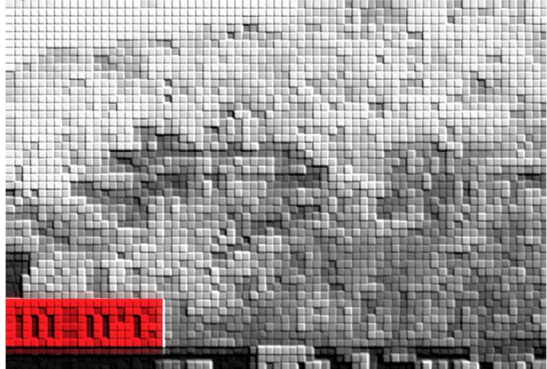
(e) Calciné à 800°C (X 3000)



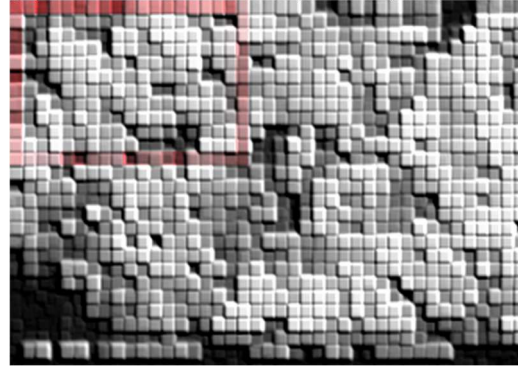
(f) Calciné à 500°C (X 4000)



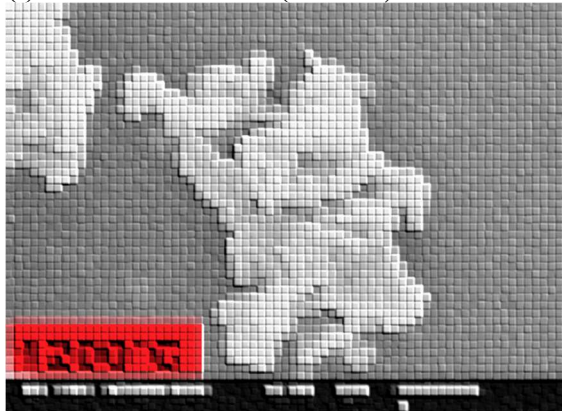
(g) Calciné à 1000°C (X1200)



(h) Calciné à 1000°C (X2000)



(i) Calciné à 1200°C (X 3700)



(j) Calciné à 1200°C (X 2000)

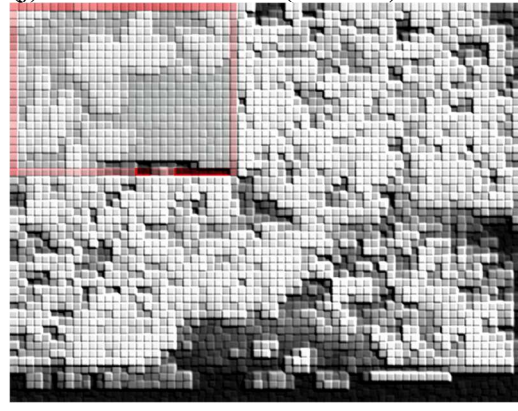


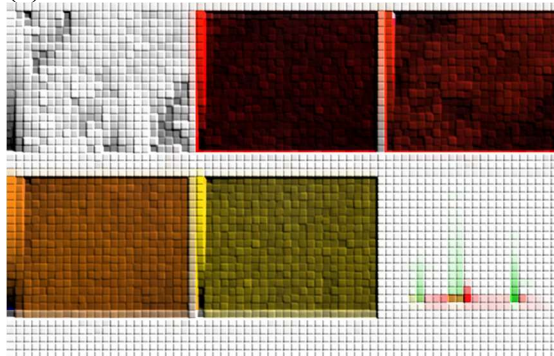
Figure IV-29 Images SEM de l'évolution morphologique en fonction la température

#### IV-7-4. Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

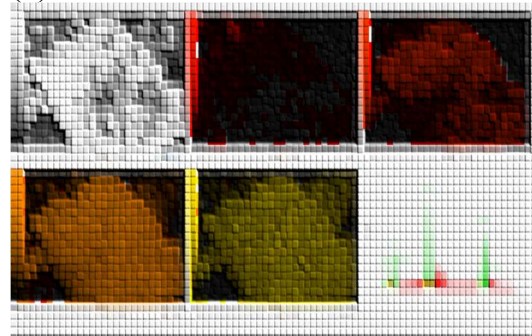
Afin d'évaluer la composition du produit, une analyse (EDS) a été réalisée. La Figure IV-30 montre le spectre (EDS) et la cartographie élémentaire des échantillons. Où le spot (EDS) a été réalisé sur une zone sélectionnée typique pour confirmer la mesure des compositions chimiques, pour vérifier l'homogénéité des échantillons. Cela montre que la composition chimique ne dépend pas de la température. Le rapport molaire Ca:Si demeure presque stable ( $\sim 1$ ), alors que ça signifie que les poudres calcinées ne contiennent que du Ca, Si, O et C. Les atomes sont répartis avec une bonne homogénéité, tous les échantillons de poudre ne contiennent aucun chlorure ou

anion de sodium, ce qui indique que ces ions sont complètement neutralisés lors de l'étape de lavage. Aucun élément d'impureté (plomb, mercure, arsenic ou éléments lourds) n'a pu être détecté dans les limites de détection, ce qui confirme la pureté et la capacité du matériau à être utilisé comme biomatériau, en répondant aux exigences de la spécification standard *ASTM F 1538-03*.

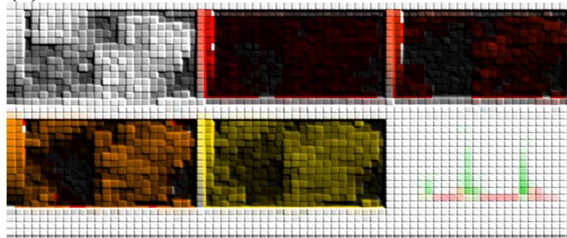
(a) Poudre de référence



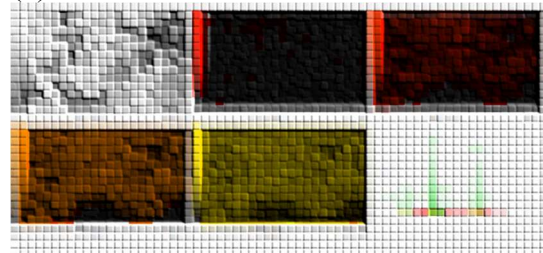
(b) Poudre calcinée à 500°C



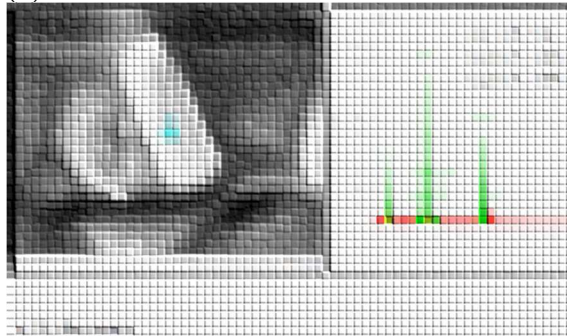
(c) Poudre calcinée à 800°C



(d) Poudre calcinée à 1000°C



(c) Poudre calcinée à 1200°C



(c) Poudre calcinée à 1200°C

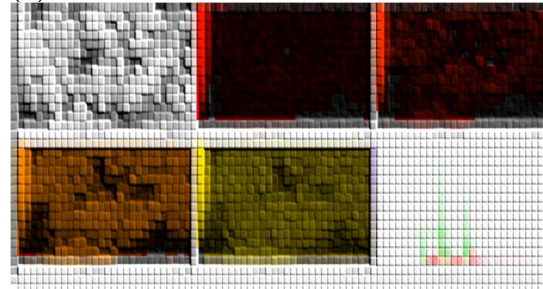


Figure IV-30 évolution de la carte élémentaire (EDS) en fonction la température



#### IV-7-5. Évolution texturale en fonction la température par BET

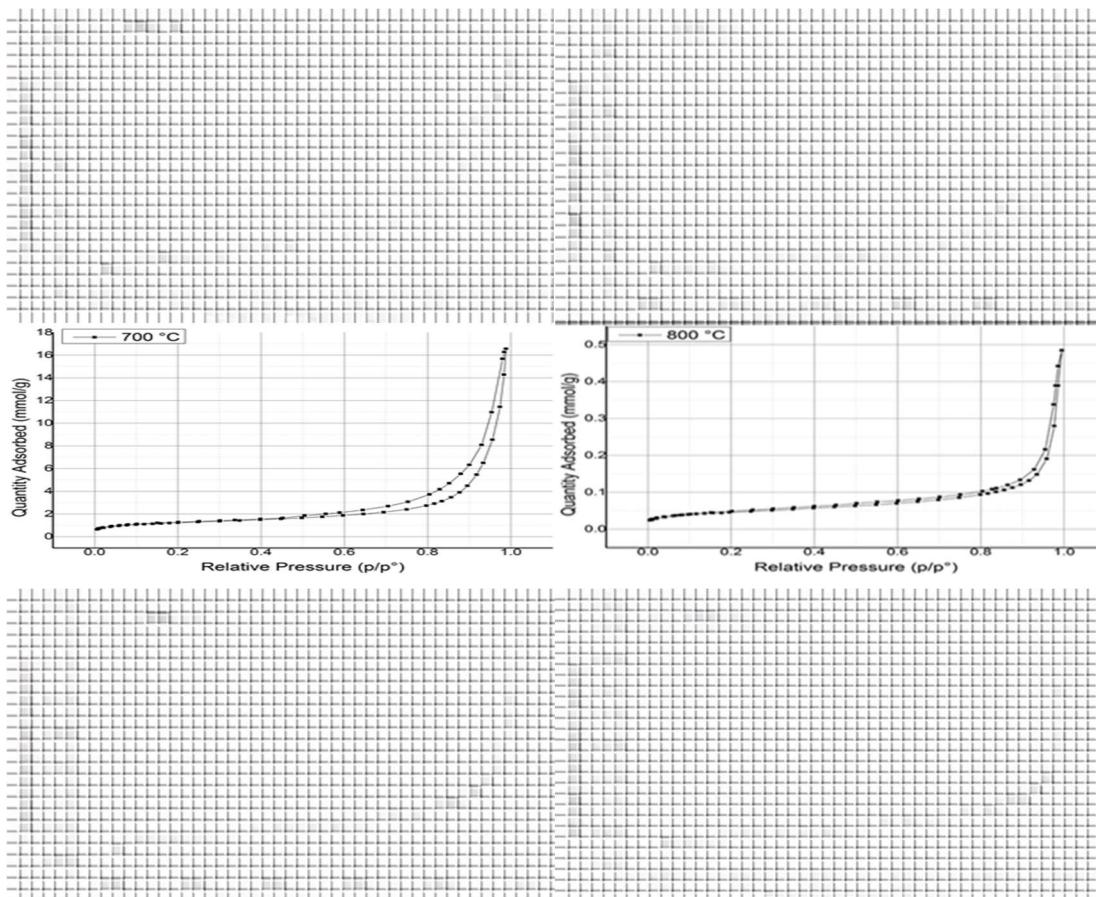


Figure IV-31 évolution des isothermes d'adsorption-désorption de l'azote gazeux à 77K en fonction de la température

Alors que, l'augmentation aiguë de l'adsorption d'azote dans la plage ( $P/P_0$ ) entre 0.9 et 1.0 suggère l'existence de macropores, comme confirmé précédemment par les observations TEM. D'où, la quantité d'azote adsorbée augmente lentement jusqu'à une valeur de pression relative proche de **0.8**. Après cela, la quantité d'azote adsorbé augmente brusquement, interprétant l'existence d'une porosité interparticulaire élevée. Il faut noter que la quantité maximale de gaz  $N_2$  adsorbé à  $P/P_0=1$ , est attribuée à l'échantillon de référence (C-S-H du départ), elle est d'environ  $345\text{cm}^3/\text{g}$ . Cependant, cette valeur diminuera avec l'augmentation de la température de calcination (les valeurs sont présentées sur le Tableau).

*En inspectant minutieusement la forme et le type d'hystérésis, il est clairement remarquable qu'on puisse attribuer la plus grande boucle d'hystérésis à l'échantillon de référence (C-S-H de départ), D'où, l'air des boucles diminue fortement en fonction de la température. Or, le passage d'une large boucle d'hystérésis (traduisant un volume important de pores et une plus grande surface spécifique) à une étroite boucle (indiquant la diminution du volume des pores et de la surface spécifique), peut être traduit par des changements morphologiques et structurales qui ont été survenues après la calcination de la poudre du départ (C-S-H). Ce phénomène est dû à la diminution de la taille des particules et ainsi d'aggrégats, ce qui entraîne une augmentation de la densité apparente des agglomérats et des particules dans son ensemble. Cette observation est très cohérente avec les observations SEM et TEM.*

Cependant, le déplacement de la position des boucles d'hystérésis vers la plage des  $P/P_0$  élevée dans les échantillons calcinés (plage  $P/P_0$  de 0.75 à 1) est dû à la diminution brusque (chute) de la surface spécifique de la poudre ( $S.S.A_{BET}$ ), suite aux changements morphologiques déjà observés (SEM, TEM, XRD) à des températures élevées.

Semblable à la quantité d'azote ( $N_2$ ) adsorbée, la calcination avait également changé de manière significative les paramètres de texture et de porosité tels que le volume des pores et le diamètre des pores (voir Tableau IV-6). En outre, le diamètre des pores augmente avec l'augmentation de la température de calcination. La Figure IV-34 montre la distribution de la taille des pores (PSD) de *Barret-Joyner-Halenda* (BJH) pour tous les échantillons. Les pics sont situés généralement dans le domaine mésoporeux, ce qui est en accord avec l'isotherme de Type IV. A l'exception du C-S-H du départ, qui avait une distribution bimodale (mésoporeux/microporeux).

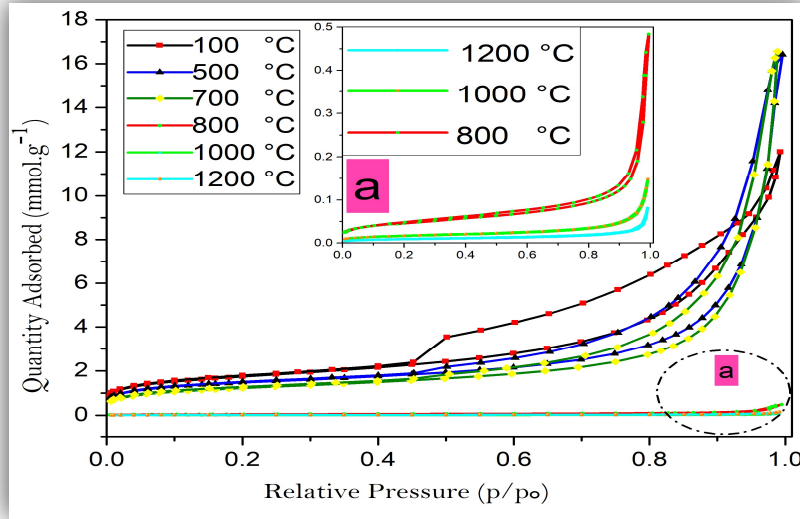


Figure IV-32 évolution des isothermes d'adsorption-désorption de l'azote gazeux à 77K en fonction de la température

Comme le montrent les graphiques BJH de l'échantillon de référence (C-S-H de départ), une large distribution de la taille des pores contenant à la fois des mésopores (2–50 nm) et des micropores (<2 nm) et des macropores (> 50 nm) a été observée dans les échantillons non calcinés (C-S-H de départ). La distribution de la taille des pores (PSD) contient un fort pic bien résolu à (2.3nm) ; suivie d'une bosse (large pic à 7.2 nm) et puis le dernier sous forme d'un plateau large à (78 nm). Cette distribution traduit l'existence d'une famille de pores intersectées sous forme de fente (espaces vides créés lors de l'autoassemblage des nanofeuilles/particules C-S-H).

Figure IV-33 (a) Evolution of the pore size distribution (PSD) of the reference sample (C-S-H) as a function of the calcination temperature. The graph plots Pore Volume (cm³.g⁻¹) on the y-axis (0 to 0.1) against Pore Diameter (nm) on the x-axis (0 to 100). The PSD shows a sharp peak at approximately 2.3 nm, a broad peak centered around 7.2 nm, and a wide plateau extending up to 78 nm. The peak at 2.3 nm is the most prominent, indicating a high density of micropores. The broad peak at 7.2 nm corresponds to mesopores, and the plateau at 78 nm is associated with macropores. The overall pore volume increases with calcination temperature up to 800 °C and then slightly decreases.

Figure IV-33 (b) Evolution of the pore size distribution (PSD) of the reference sample (C-S-H) as a function of the calcination temperature. The graph plots Pore Volume (cm³.g⁻¹) on the y-axis (0 to 0.1) against Pore Diameter (nm) on the x-axis (0 to 100). The PSD shows a sharp peak at approximately 2.3 nm, a broad peak centered around 7.2 nm, and a wide plateau extending up to 78 nm. The peak at 2.3 nm is the most prominent, indicating a high density of micropores. The broad peak at 7.2 nm corresponds to mesopores, and the plateau at 78 nm is associated with macropores. The overall pore volume increases with calcination temperature up to 800 °C and then slightly decreases.

Figure IV-33 (c) Evolution of the pore size distribution (PSD) of the reference sample (C-S-H) as a function of the calcination temperature. The graph plots Pore Volume (cm³.g⁻¹) on the y-axis (0 to 0.1) against Pore Diameter (nm) on the x-axis (0 to 100). The PSD shows a sharp peak at approximately 2.3 nm, a broad peak centered around 7.2 nm, and a wide plateau extending up to 78 nm. The peak at 2.3 nm is the most prominent, indicating a high density of micropores. The broad peak at 7.2 nm corresponds to mesopores, and the plateau at 78 nm is associated with macropores. The overall pore volume increases with calcination temperature up to 800 °C and then slightly decreases.

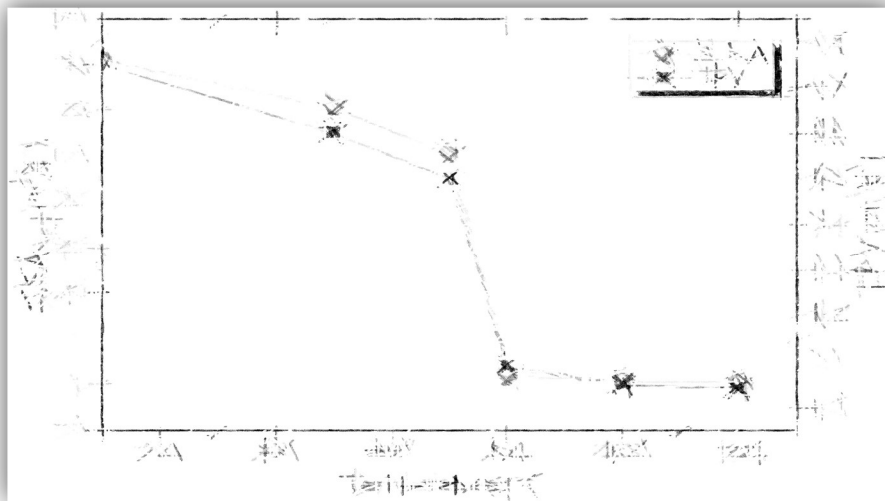


De plus, la surface spécifique ( $S.S.A_{BET}$ ) diminue avec l'augmentation de la température de calcination en raison de l'augmentation de la taille des particules et du degré d'agglomération par l'effet température. De plus, ce résultat montre une forte diminution (chute de 200 fois) de la surface des échantillons dans la plage de températures de 200 à 500°C.

La surface spécifique des échantillons diminue de  $140.4 \text{ m}^2/\text{g}$  à  $200^\circ\text{C}$  à  $0.72 \text{ m}^2/\text{g}$  à  $1200^\circ\text{C}$ , en raison de l'effondrement de la structure en couches de C-S-H pendant la déshydratation et la déshydroxylation, accompagnée d'un colmatage ou d'une agrégation des pores se produisant lorsque la température de recuit augmente.

*Tableau IV-6 Evolution des données texturales en fonction de la température*

<i>Échantillon</i>	<i>S.S.A<sub>BET</sub></i>	<i>D<sub>BET</sub>(nm)</i>	<i>Total Pore volume</i>
100	140.26	14.75093054	0.75
500	119.04	17.38042269	0.6
700	100.18	20.65248071	0.5
800	3.71	557.6726462	0.09
1000	1.31	1579.36299	0.05
1200	0.72	2873.563218	0.041



*Figure IV-33 Evolution de la surface spécifique et le volume totale des pores en fonction de la température.*

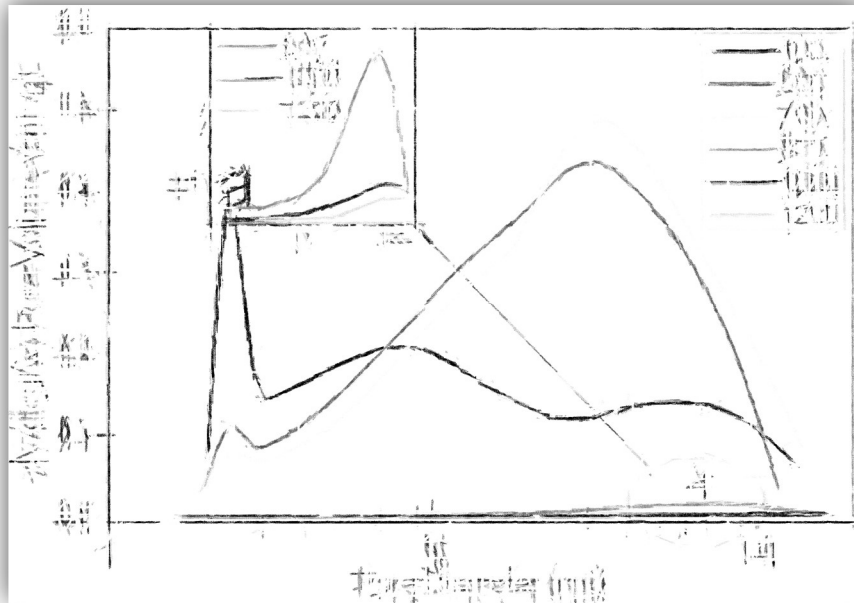


Figure IV-34 Evolution de la taille des pores en fonction de la température

#### IV-7-6. Évolution la taille des poudres en fonction la température

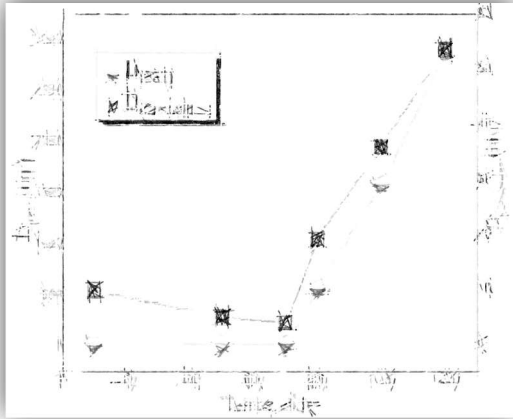
En supposant que les particules ont une forme sphérique et une taille uniforme, la taille moyenne des particules peut être estimée par l'équation (BET) sous la forme.

$$D = 6000.(\rho.A)^{-1}$$

D'Où D est la taille moyenne des particules en nm,  $\rho$  est la densité théorique des nanoparticules de dioxyde d'étain ( $6.95 \text{ g.cm}^{-3}$ ) et A est la surface spécifique à la température correspondante en  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . Afin de comparer entre la taille moyenne des cristallites estimée par XRD et la taille moyenne des particules estimée par BET, donnée sur la Figure IV-35, les résultats sont en bon accord dans les basses températures (inférieures à  $500^\circ\text{C}$ ) en raison d'une surface élevée et plus petite la taille des particules. Cependant, au contraire, la taille de particule moyenne calculée par BET est plus grande que la taille de cristallite calculée par XRD lorsque la température de calcination augmente de  $500^\circ\text{C}$  à  $1200^\circ\text{C}$ . Les résultats sont incohérents en raison d'agrégats et / ou d'agglomérats de cristaux dus à l'augmentation de la température de calcination. Ces résultats indiquent que les particules contiennent plusieurs cristallites à basse température alors qu'elles contiennent des dizaines de cristallites à haute température, comme cela est démontré dans la le graphe b de la Figure IV-35 ci-dessous. Depuis ce graphe, on peut dire que la morphologie et la texture des particules devient moins rugueuse avec l'augmentation de la température de calcination, et la taille des grains a tendance à augmenter avec l'augmentation

de la température de calcination. De plus, le lissage de surface du C-S-H s'améliore grâce au traitement thermique. À des températures plus élevées, les particules de poudre semblaient avoir fusionné ensemble pour former des agglomérats plus gros et une microstructure plus grossière.

a)



b)

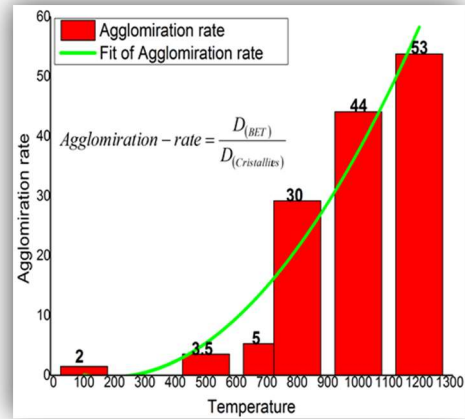


Figure IV-35 évolution de la taille des particules et des cristallites en fonction de la température

## Chapitre.V. Etude de la bioactivité du matériau

### V-1. Introduction

Les tests *in vitro* réalisés au cours de ce travail de thèse ont pour but de mettre en évidence et de comprendre la réactivité des poudres étudiées, par le biais des modifications observées en surface du biomatériau. L'étude *in vitro* des poudres de wollastonite synthétisées a pour but d'évaluer leur cinétique de bioactivité. Dans ce chapitre seront présentées les caractérisations physico-chimiques complémentaires (EDS, XPS et XRD) utilisées pour analyser les éventuelles modifications structurales et morphologiques de la surface des biomatériaux après l'immersion en « S.B. F ».

### V-2. Le milieu d'immersion In Vitro

Il est clairement établi que la faculté d'un biomatériau à se lier aux tissus vivants est dépendante de sa capacité à relarguer des concentrations ioniques adéquates et de sa capacité à former une couche d'*hydroxyapatite* à sa surface lorsqu'il est immergé dans un liquide physiologique synthétique. Les essais *in vitro* sont donc une méthode appropriée pour évaluer la bioactivité des matériaux. Pour réaliser ces tests, les échantillons en poudre ont été immergés dans un liquide physiologique synthétique plus communément appelé Simulated Body Fluid « S.B. F » et dont la synthèse est décrite par la suite. Ce liquide a été élaboré en 1990 par Kokubo[337][338]. Le Tableau V-1 présente la composition ionique du liquide « S.B.F », il est proche de celle du plasma sanguin. Les différences notables entre le « S.B.F » et le plasma sanguin humain se situent au niveau de la concentration en ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{HCO}_3^-$ . En effet, le « S.B.F » a une concentration plus importante en  $\text{Cl}^-$  et une concentration moindre en  $\text{HCO}_3^-$ . La diminution de la concentration en  $\text{HCO}_3^-$  s'explique par le fait que le carbonate de calcium précipite dans le « S.B.F ». Le fait de réduire la concentration dans le « S.B.F » tend à supprimer cette précipitation. Pour les ions  $\text{Cl}^-$ , aucune différence n'a été observée même en ayant la même concentration que le plasma sanguin. Ces différences de concentration permettent d'apporter un équilibre des charges dans notre solution.

### V-3. Préparation de la solution « S.B. F »

La solution « S.B.F » (Simulated Body Fluid) utilisée pour cette étude est défini par Kokubo[337]. Sur un agitateur à barreau magnétique, équipé d'une plaque chauffante régulatrice à une température de  $36.5^\circ\text{C}$  via une sonde de température placée dans un volume de 700 ml d'eau distillée, versée dans une fiole de 1 L. des quantités précise des réactifs présentés dans le (Tableau V-2) sont ensuite ajoutée un par un dans l'ordre indiqué au tableau ( chlorure de sodium hydrogénécarbonate de sodium, chlorure de potassium, phosphate de di-potassium trihydrate, chlorure de magnésium hexahydrate, acide chlorhydrique à  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , chlorure de

calcium, sulfate de sodium, et Tris(hydroxyméthyl)-aminométhane. Avec la prise en considération que de la dissolution complétée du sel en cours avant d'ajouter le sel suivant.

**Tableau V-1 Concentrations ioniques du «S.B.F» et du plasma sanguin humain (mM)[338]**

Ion	Concentration (mmol/dm <sup>3</sup> )	
	Simulated body fluid «S.B.F»	Human blood plasma
Na <sup>+</sup>	142.0	142.0
K <sup>+</sup>	5.0	5.0
Mg <sup>2+</sup>	1.5	1.5
Ca <sup>2+</sup>	2.5	2.5
Cl <sup>-</sup>	147.8	103.0
HCO <sup>3-</sup>	4.2	27.0
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.0	1.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.5	0.5

Une fois tous les sels dissous, le pH de la solution est ajusté, si nécessaire, à la valeur de 7,40 à l'aide de titration de la solution HCl si le «S.B.F» est encor basique (pH>7.5) ou la poudre de TRIS si non. A la fin un volume d'eau distillée est ensuite ajouté pour compléter la fiole à un volume de 1 L. Par la suite la solution est alors filtrée par de filtre seringues (0,22 µm), avant d'être transférée dans un flacon en plastique et conservée dans un frigo à 5°C.

**Tableau V-2 Ingrédients pour préparer un litre de solution «S.B.F»[338]**

Ordre	Formule	Nom	Quantité
1	H <sub>2</sub> O	Eau déminéralisée	700 ml
2	NaCl	Chlorure de sodium	8,035 g
3	NaHCO <sub>3</sub>	Hydrogénocarbonate de sodium	0,335 g
4	KCl	Chlorure de potassium	0,225 g
5	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O	Phosphate de dipotassium trihydrate	0,231 g
6	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Chlorure de magnésium hexahydrate	0,311 g
7	1M-HCl	Acide chlorhydrique	39 ml
8	CaCl <sub>2</sub>	Chlorure de calcium	0,292 g
9	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfate de sodium	0,072 g
10	TRIS	Tris(hydroxyméthyl)-aminométhane	6,118 g
11	1M – HCl	Acide chlorhydrique	1,5 ml

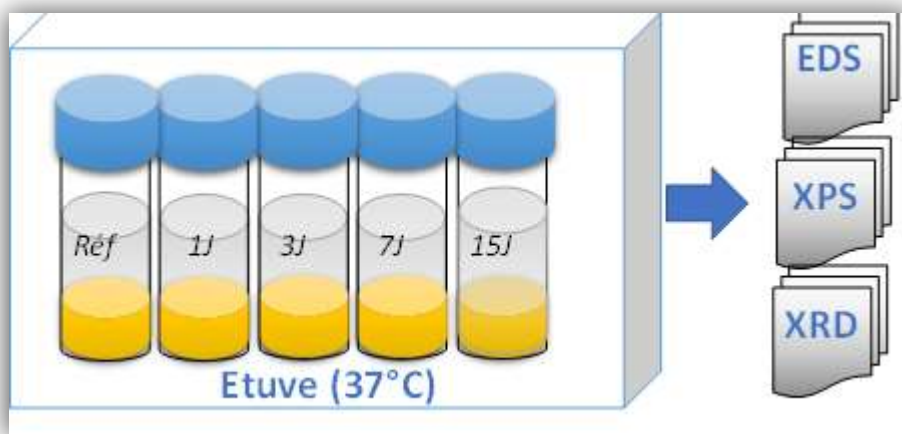
#### V-4. Protocole expérimental d'immersion

Le volume de solution «S.B.F» ( $V_{S.B.F}$ ) à ajouter dépend de la surface apparente (S.A) des échantillons selon l'Expression *Kokubo*[338]. La surface spécifique de la poudre  $\beta$ -Wollastonite (S.S.A<sub>BET</sub>) est de 1.3 m<sup>2</sup>/g. D'où 1 g de la poudre  $\beta$ -Wollastonite, est immergé dans un volume de 200 ml de la solution «S.B.F» nécessaire pour réaliser les essais de bioactivité. L'immersion des échantillons se fait dans des tubes hermétiques en polyéthylène de 2000 ml avec bouchon. Pour respecter les recommandations de *Kokubo*( $V_{S.B.F}=SA/10$ ).

Les poudres sont maintenues au fond, des tubes (*Figure V-1*) dans les tubes fermés qui sont placés par la suite dans une étuve à température réglée à 37°C (marque) pendant les temps d'immersion suivants : 1 jour, 3 jours, 7 jours et 15 jours.

Après immersion, les échantillons ont été sortis du «S.B.F» puis rincés 3 fois à l'eau distillée dans le but d'éliminer toute trace de sel puis séchées à l'étuve à 60°C, ce qui stoppe les réactions en cours. Une fois séchées, les poudres ont été analysées par XRD, SEM, EDS et XPS pour observer les éventuelles modifications structurales. Grâce ces analyses, les différentes étapes de réactivité des surfaces des pastille peuvent être détectées.

Pour réaliser des études bioactivité, les échantillons doivent présenter une surface sur laquelle on peut vérifier la formation ou non de la couche d'hydroxyapatite (HA). Avec des échantillons en poudres, il y a un risque de décrochage, ou de reversement de la surface, ce qui n'est pas souhaitable. Pour éviter ce phénomène, il est possible de presser préalablement (avec un pilon) la poudre au fond des tubes (*Figure V-1*).



*Figure V-1 Schéma du protocole de test In Vitro*

### ***V-5. Analyse par (XRD) des échantillons après immersion***

Les poudres  $\beta$ -wollastonite ont été caractérisées par diffraction des rayons X après 1, 3, 7 et 15 jours d'immersion dans le «S.B.F». La Figure V-3, présente les diagrammes de diffraction (XRD) après l'immersion. A travers laquelle on peut comparer le diagramme de diffraction après l'immersion et celui d'une poudre d'hydroxyapatite prise comme référence (ICDD-01-089-6440) Figure V-2. Après 15 jours d'immersion, le diagramme de diffraction présente quatre raies de diffraction principales à environ ( $2\theta$ ) 25.8°, 31.8°, 46.6° et 57.5°



respectivement. A  $2\theta=25.8^\circ$ , la raie correspond à la réflexion du plan (002) et à  $2\theta=46.6$  correspond à la réflexion du plan (222). Tandis que le groupe de raies autour de  $32^\circ$  correspond aux réflexions des plans (211), (112) et (300) respectivement.

Il faut noter que l'intensité de pic principale caractéristique de la  $\beta$ -wollastonite ( $2\theta=30^\circ$ ) subira une diminution au profile du pic de HA( $2\theta=32^\circ$ ) en fonction du temps d'immersion (Figure V-4.a et Figure V-4.b). Ce qui traduit la dégradabilité de la poudre  $\beta$ -wollastonite et formation de nouvelle phase d'hydroxyapatite (Figure V-2).

A travers ces observation, il est clair que la formation d'une nouvelle phase d'hydroxyapatite en surface est confirmée grâce à la présence des deux raies de diffraction caractéristique de Hydroxylapatite (HA).

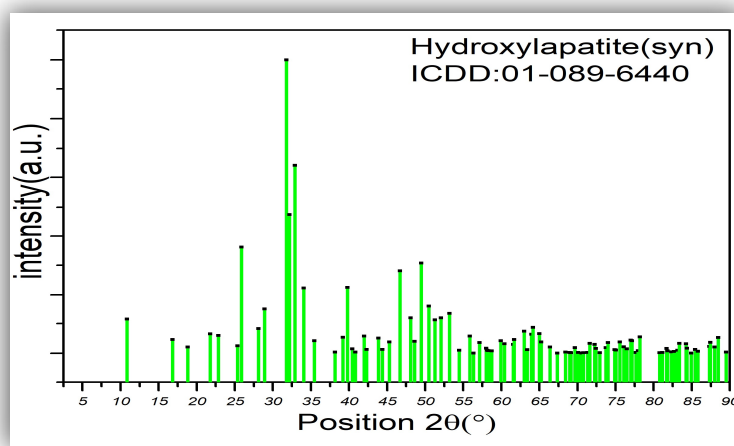


Figure V-2 Données XRD relative à l'hydroxyapatite de référence

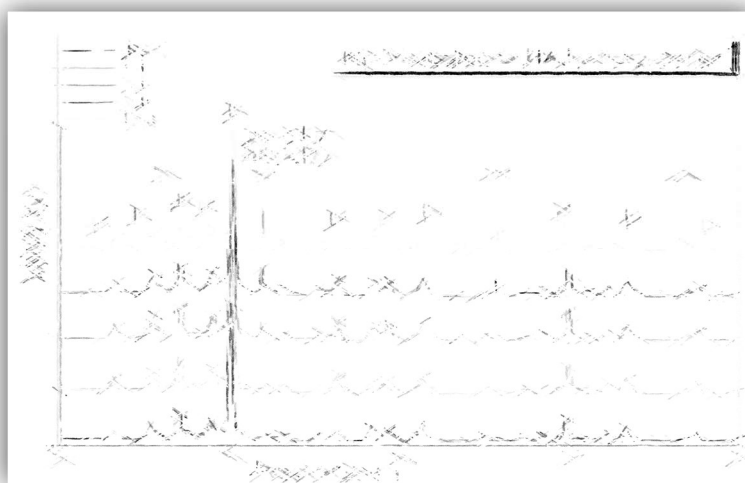


Figure V-3 Evolution des diffractogrammes XRD en fonction du temps d'immersion en «S.B.F»

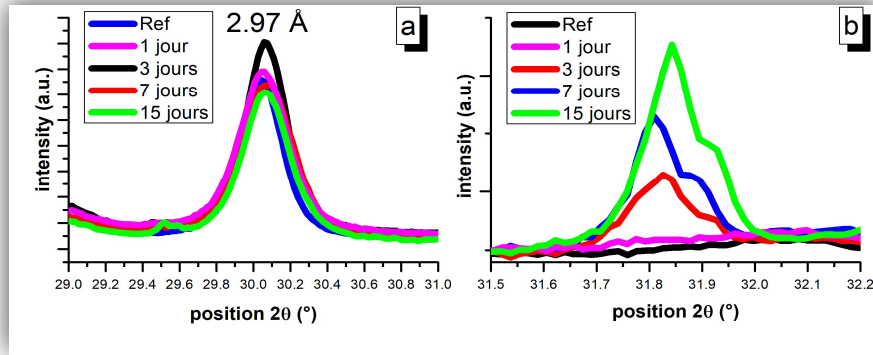


Figure V-4 Evolution des pics principaux en fonction tu temps d’immersion en « S.B.F »

**V-6. Morphologie et analyse des surfaces après immersion**

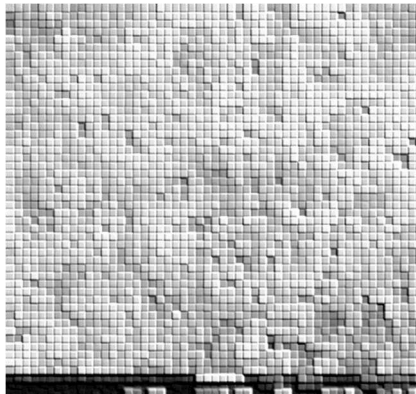
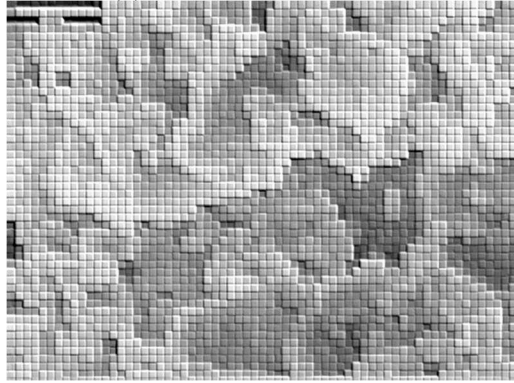
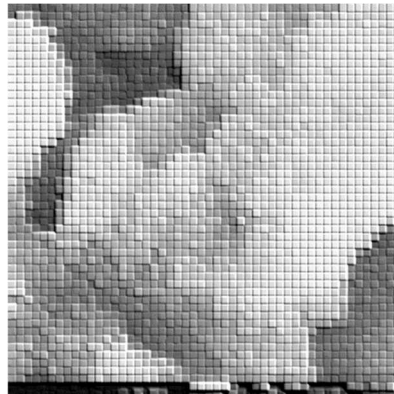
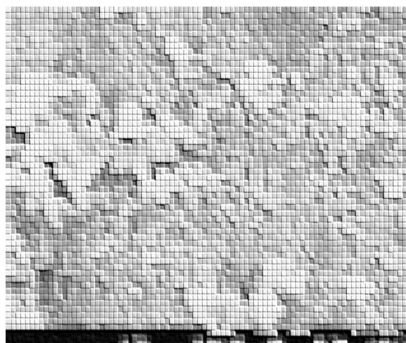
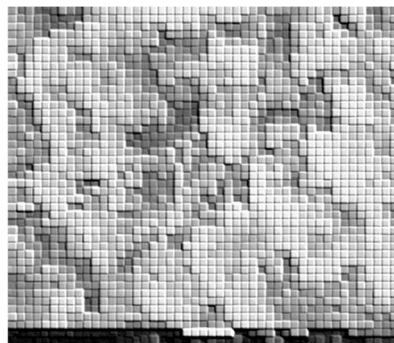
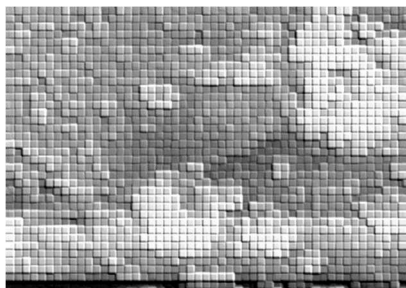
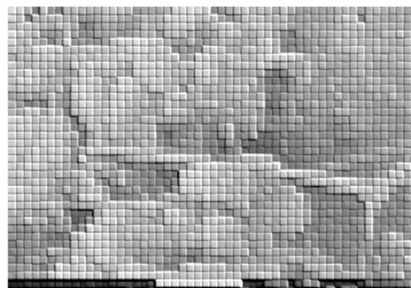
Les micrographies de la surface après différents délais d’immersion sont représentées sur la Figure V-6. Chaque micrographie a été réalisée après des délais d’immersion différent (compris entre 1 et 15 jours).

Comme il est la montré sur la photographie de la Figure V-5.a (poudre de référence), avant immersion en « SBF », la surface a été recouverte de macropore interconnecté.

Après immersion, la surface présente des modifications morphologiques. À 1 jour, la surface reste globalement lisse. À 3 jours, on observe l'apparition de petites irrégularités. À 7 et 15 jours, la surface est recouverte d'une couche de reliefs superficiels irréguliers, indiquant une dégradation progressive de la structure macroporeuse initiale.

L’inspection attentive des images après l’immersion révèle que les surfaces ont commencées leurs dégradations effectives dès le 3ieme jours. Alors que dès le 7ieme jours, la morphologie de la surface présente des reliefs superficiels irréguliers. Elle semble recouverte d’une couche très fragile qui se détache(décolle) aisément par le moindre contact.

Après immersion, la surface présente des modifications morphologiques. À 1 jour, la surface reste globalement lisse. À 3 jours, on observe l'apparition de petites irrégularités. À 7 et 15 jours, la surface est recouverte d'une couche de reliefs superficiels irréguliers, indiquant une dégradation progressive de la structure macroporeuse initiale.

**(a) Poudre de référence****(b) Poudre après 1 j en S.B.F****(c) Poudre après 3 j en S.B.F****(d) Poudre après 7 j en S.B.F****(d) Poudre après 7 j en S.B.F (zoom)****(e) Poudre après 15 j en S.B.F****(e) Poudre après 15 j en S.B.F (Zoom)****Figure V-6 Observation SEM de l'évolution de la morphologie en fonction du temps d'immersion**

### V-7. Analyse élémentaire des surfaces par EDS

Les analyses par EDS associées à chaque délai d'immersion sont exposées dans les (Figure V-7).

Les analyses par EDS associées à chaque délai d'immersion sont exposées dans les (Figure V-7). L'hydroxyapatite formée à la surface n'est pas pure ; elle contient du magnésium, ainsi que des carbonates (d'après l'analyse XPS qui sera entamée par la suite).

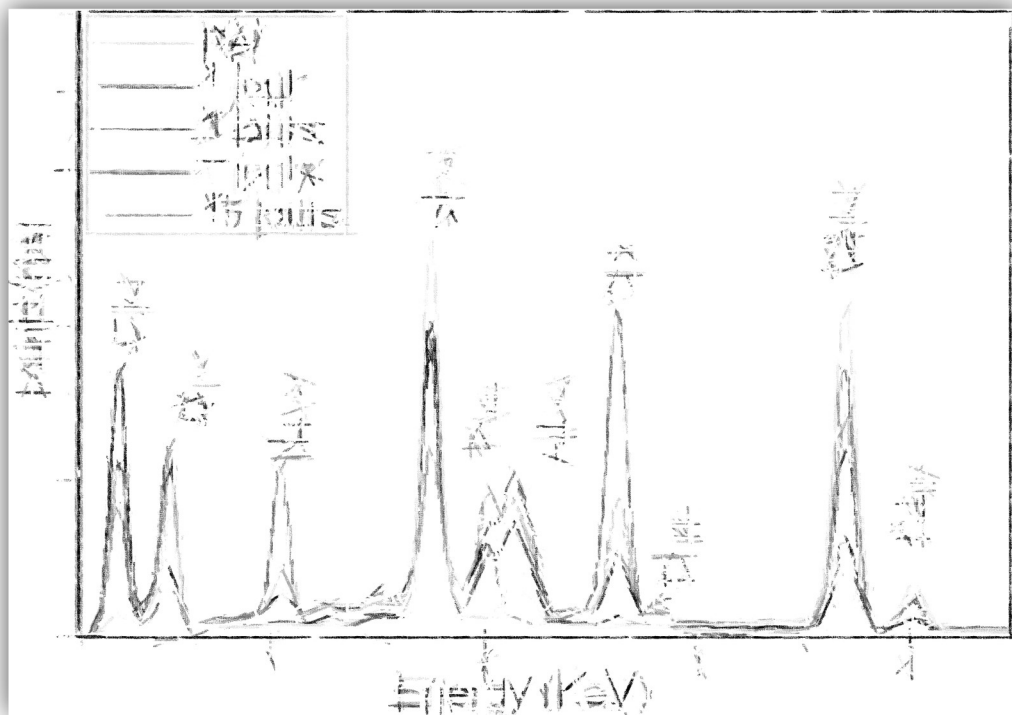


Figure V-7 Evolution des spectres EDS en fonction tu temps d'immersion en «S.B.F»

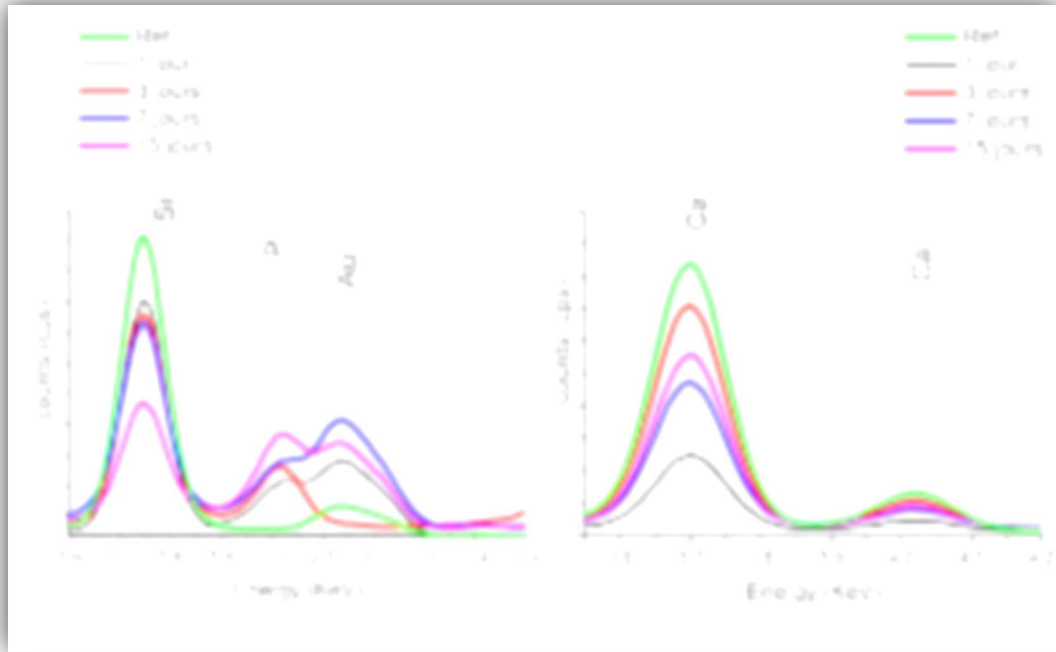


Figure V-8 Evolution pics EDS en fonction tu temps d’immersion en «S.B.F»

**V-8. Cartographie élémentaire EDS**

Entre 1 et 3 jours d’immersion, la surface présente une morphologie très proche de celle du  $\beta$ -wollastonite, la surface est composée de petites particules sphériques compactées entre elles. L’analyse par EDS confirme le développement d’une couche riche en silicium. Cependant, dès 3 jour d’immersion (Figure V-9), des quantités non négligeables de calcium et de phosphore sont détectées à la surface. Cette tendance est confirmée à 3 jours d’immersion (Figure V-10) avec une diminution de la quantité de silicium présente en surface (Tableau V-3 Evolution de la composition en fonction tu temps d’immersion en «S.B.F»)(Tableau V-3). La croissance de cette couche se poursuit à 7 et 15 jours d’immersion, comme l’indiquent les spectres image de cartographie élémentaires (Figure V-11; Figure V-12 et le Tableau V-3).

Figure V-9: Evolution of EDS spectra for Si and Ca peaks over 1, 3, 7, and 15 days of immersion. The left plot shows Si peaks and the right plot shows Ca peaks. The y-axis is 'Counts (cps)' and the x-axis is 'Energy (KeV)'. Four curves represent 1 day (green), 3 days (red), 7 days (blue), and 15 days (magenta).



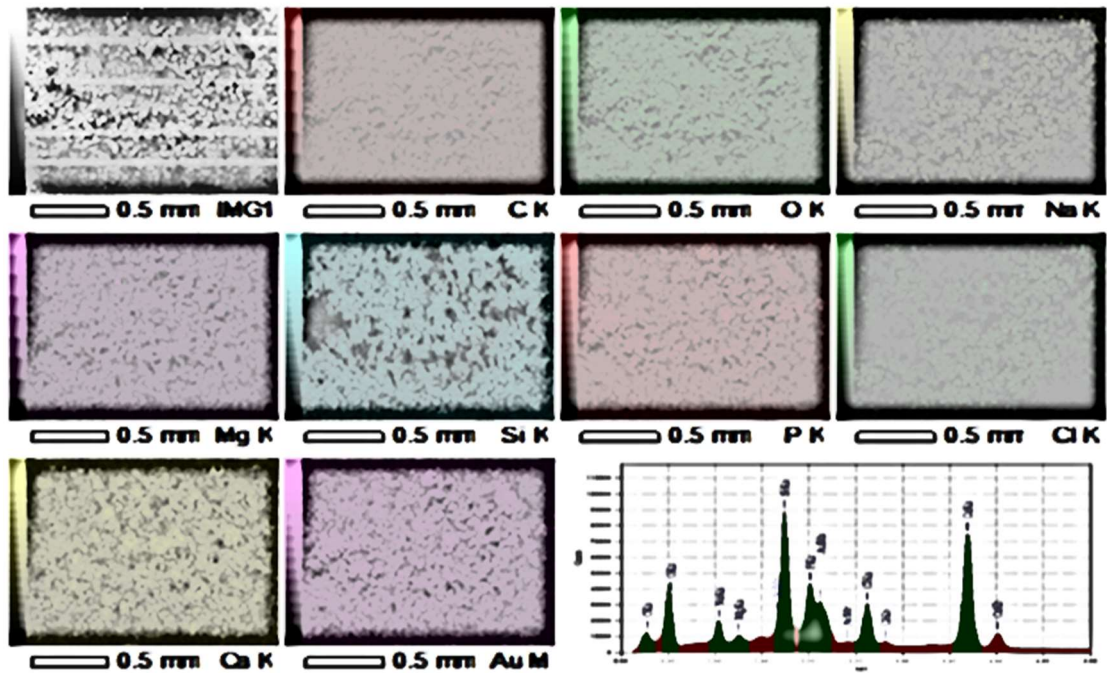


Figure V-9 Cartographie élémentaire EDS de la poudre de référence

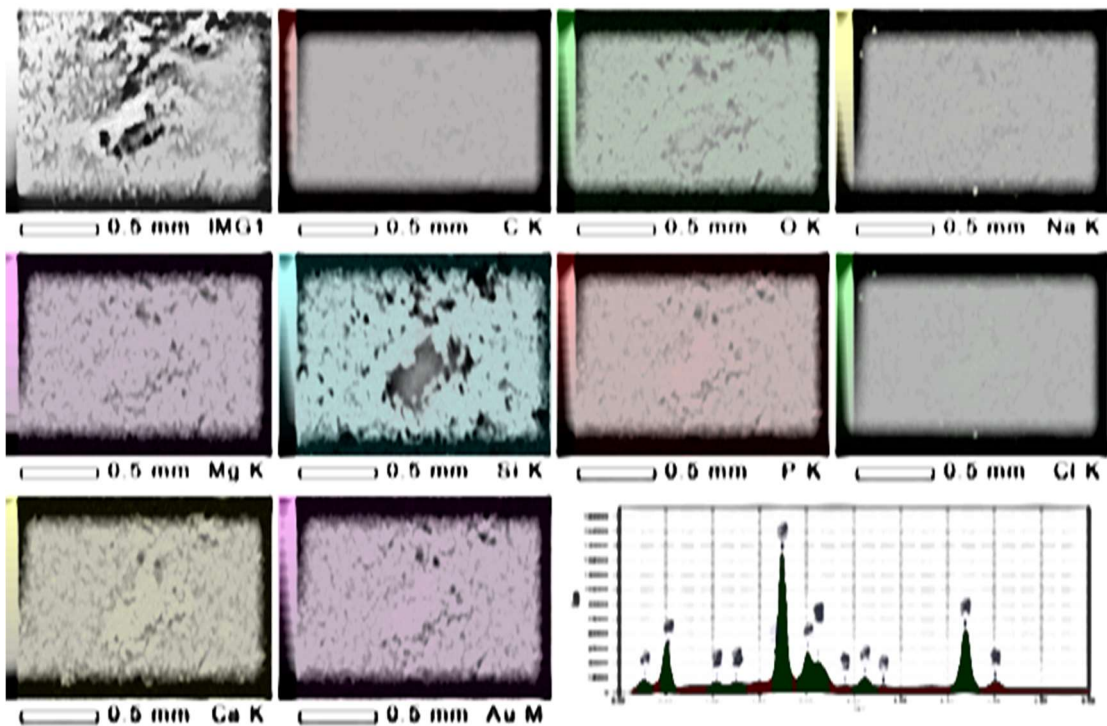


Figure V-10 Cartographie élémentaire EDS de la poudre, après 3 jours en «S.B.F»

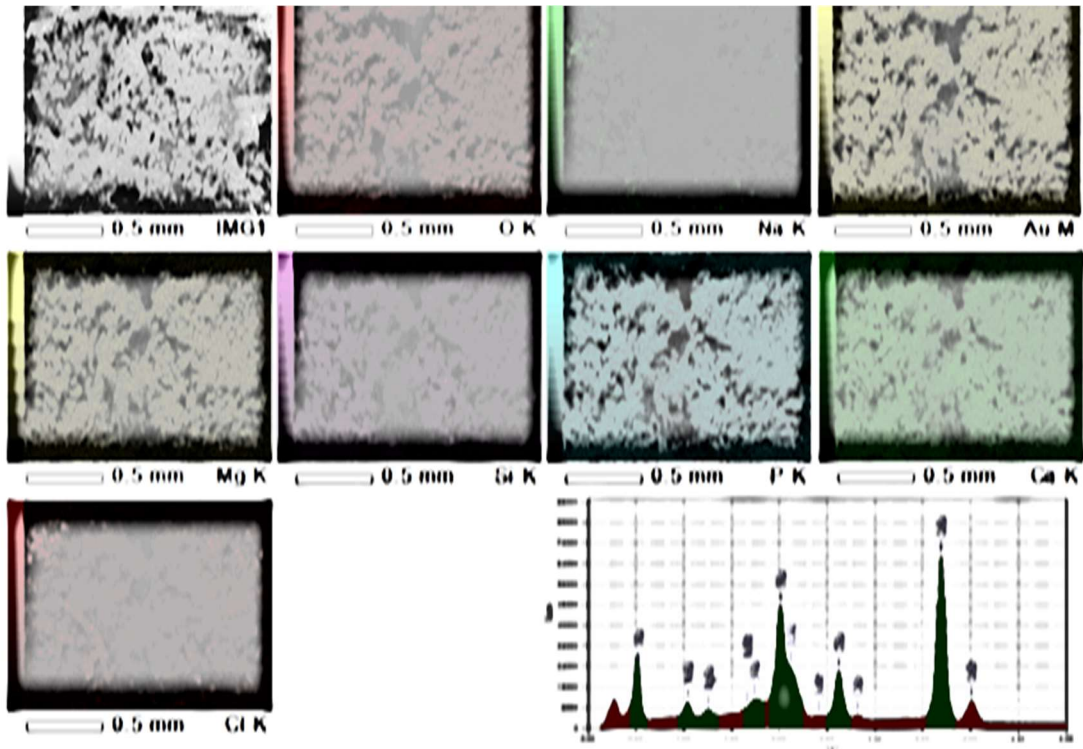


Figure V-11 Cartographie élémentaire EDS de la poudre, après 7 jours en «S.B.F»

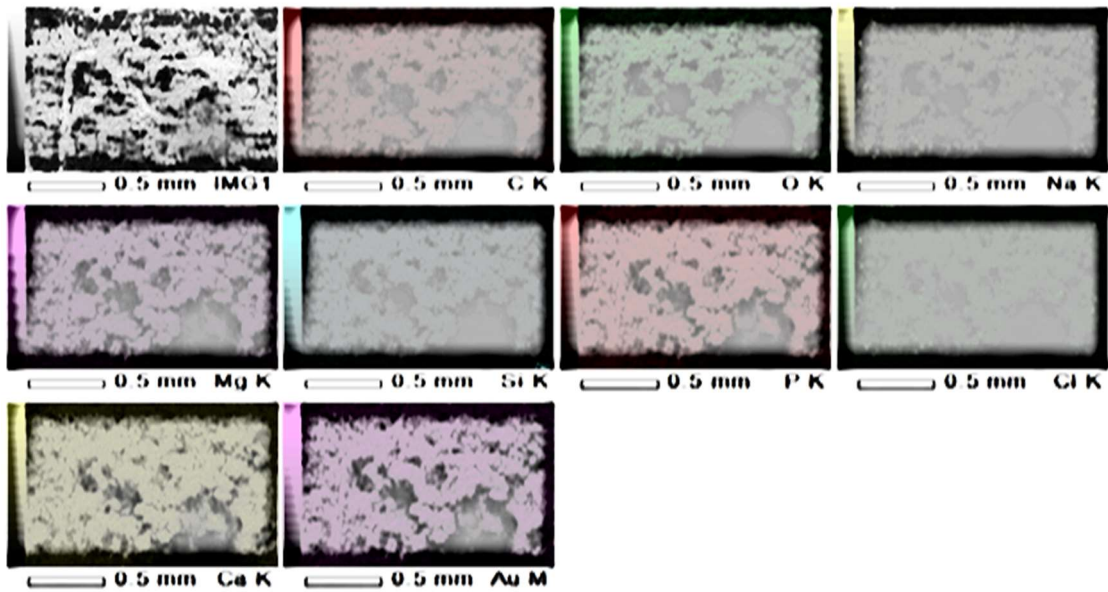


Figure V-12 Cartographie élémentaire EDS de la poudre, après 15 jours en «S.B.F»



**Tableau V-3 Evolution de la composition en fonction tu temps d'immersion en «S.B.F»**

Elément	1J	3J	7J	15J
C	22.81	20.43	25.52	21.31
O	44.00	47.46	45.74	49.01
Na	3.09	0.90	1.87	1.87
Mg	0.66	0.43	0.89	0.85
Si	8.47	13.96	0.07	0.54
P	4.50	4.54	7.68	9.78
Cl	3.56	1.46	3.17	1.81
Ca	12.91	10.82	15.07	17.14
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

### V-9. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Nous avons déjà suivi la bioactivité de la poudre B-Wollastonite à travers les modifications induites après l'immersion du de la poudre  $\beta$ -Wollastonite dans la solution «S.B.F», l'observation a déjà SEM a confirmé la formation d'une couche d'hydroxyapatite (HA) à la surface du matériau après certain temps d'immersion en «S.B.F». D'après l'analyse semi quantitative EDS, la nature de cette couche superficielle nouvellement formée est (riche en P, Ca et O), c'est un ACP (Amorphous Calcium Phosphate) apparemment. Mais à cause de la limitation de l'analyse de RDX en vis avis les composés amorphes, cette couche n'ai été pas détectée clair sur les diffractogrammes. Car c'est une couche superficielle. D'où, sa présence est interprétée aussi par les large pics (large) ou une bosse caractéristique de (HA).

Par conséquence ; à l'exception du SEM, les informations obtenues par ces analyses (EDS et XRD) ne proviennent pas seulement de couche superficielle du solide ; mais aussi d'une partie du matériau et des fois même une partie de substrat dans certaines régions, dont l'épaisseur sondée dépend fortement de chaque technique (EDS, XRD).

Etant donné que la bioactivité des matériaux est un phénomène de surface (surface au sens physico-chimique) suite au contact du matériau avec le milieu «S.B.F» (dissolution, précipitation et réactions d'échanges). Cette surface possède une épaisseur. Alors que les informations acquises par l'EDS et la XRD (dans sa configuration 2  $\theta$ - $\theta$ ) ne proviennent pas seulement de surface du solide ; mais aussi d'une partie du biomatériau il est devenu impératif de choisir une technique d'analyses de surface appropriée.

Et afin de bien comprendre et étudier la composition chimique de cette surface, il existe de multiples techniques expérimentales regroupées sous le terme général d'analyses de surface. Très loin de la notion de surface au sens mathématique ; en pratique l'épaisseur sondée (appelée souvent profondeur d'analyse) dépend fortement la technique d'analyse utilisée.

Particulièrement sensible à extrême surface (quelque nanomètre) là où se produisent la quasi-totalité des phénomènes et des réactions de la surface la Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (référée à la suite par l'acronyme XPS), c'est devenu la méthode d'excellence pour ce genre de caractérisations. Elle (XPS) est reconnue pour sa fiabilité et sa simplicité et sa résolution chimique acceptable. Elle est avantageusement appliquée dans cette étude test standard « *In Vitro* ».

L'intérêt majeur de l'XPS par rapport aux autres méthodes déjà utilisées dans ce travail (EDS, XRD), réside dans la possibilité d'accéder en même temps aux informations qualitatives et quantitatives et sur les compositions élémentaires de la poudre  $\beta$ -Wollastonite et même à des informations structurales. D'où, l'exploitation des signaux XPS, émis par les niveaux de cœur de différents éléments, permet d'accéder à des données quantitatives sur la composition des premières couches de surface des matériaux. L'XPS permet également de distinguer les différents états chimiques des éléments constituant, l'état d'oxydation de certains éléments et la nature des liaisons de l'extrême surface.

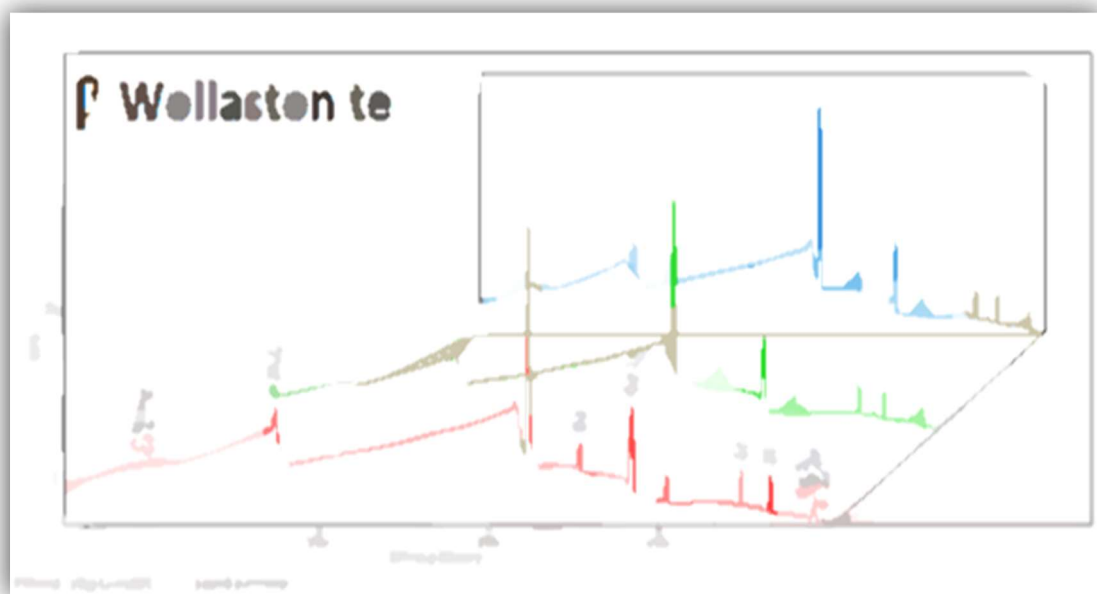
Durant cette partie, toutes les analyses XPS ont été réalisées à la plateforme technologique SIAM (université de Namur-Belgique) sur un spectromètre XPS « Thermo Scientific K-Alpha ». D'où, des échantillons sous forme de poudre ont été déposés sur un ruban conducteur, adhésif en double face, collé déjà sur des substrats en acier inoxydable (10 mm sur 20 mm), les poudres ont été par la suite pressées manuellement avec un cylindre en acier inoxydable nettoyé à l'éthanol absolu pour obtenir une surface lisse et homogène, et prête à l'analyse XPS. Les données relatives aux spectres XPS ont été collectées depuis un spectromètre équipé d'une source de rayons X monochromatique utilisant une source de radiation monochromatique  $Al_{(K\alpha)}$  de 1486,92 eV, et un analyseur hémisphérique, dans lequel, des photoélectrons ont été collectés à  $0^\circ$  par rapport à la normale de surface.

La taille du spot de la source de rayons X sur l'échantillon était de  $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ , et l'analyseur a été maintenu à une énergie de passage de 50 et 200 eV pour les spectres de et généraux (globaux) et haute résolution respectivement, sous une pression d'environ  $10^{-6}$  Pa.

La correction relative au décalage des spectres vers les hautes valeurs de BE suites aux effets de charge a été effectuée par un recalage des positions des pic XPS par rapport au du carbone aliphatique C1 s ; qui a été fixé dans la présente étude à 285 eV. L'acquisition et l'analyse des données ont été assurées par le logiciel « Advantage » livré par le constructeur de la machine, et pour plus de flexibilité et plus de souplesse et performances dans le traitement des données, un logiciel casa XPS a également été utilisé en même temps. Les interprétations des pics ont été effectuées en utilisant les données publiées online sur le site Web de la base de données NIST XPS[4].

Les pourcentages atomiques (%) des éléments ainsi que les rapports molaires ont été calculés à partir des aires des pics XPS (haute résolution) sélectionnée. D'où tous les bruits de fonds des spectres XPS ont été soustraits, en utilisant la méthode de Shirley, normalisés en fonction des paramètres d'acquisition et des coefficients de sensibilité associés à chaque élément, en utilisant la fonction de transmission fournie par le fabricant (Thermos Scientific data base).

Les affinements et la déconvolution (décomposition) des pics ont été obtenue à partir d'un modèle 30% GL des (30%fonctions gaussiennes et 70%lorentziennes).



*Figure V-13 Spectre XPS général représentant 3 points de la surface de la poudre de référence*

A. Les résultats (poudre de référence)

Comme prévu, selon les analyses (XPS), la Figure V-13 représente le scan général du spectre XPS issus de trois points différents de la surface de la poudre de référence (B-Wollastonite), en constate rapidement la présence des pics caractéristiques d'Oxygène (O2s, O1s OKLL) Calcium

(...)

Les seules autres impuretés en plus du carbone détectées en très faible pourcentage dans la poudre étaient le chlore, le

... soit à l'échelle des tests in vitro ou in vivo, alors que le point le plus fort de notre matériel de synthèse est le fait que le biomatériau est exempt de tout élément potentiellement dangereux tel que le mercure (Hg), le cadmium (Cd), l'arsenic (As), le plomb (Pb), satisfait aux exigences à utiliser comme biomatériau humain en référence aux spécifications standard ASTM F1538-031. Dans l'échantillon de référence, nous nous sommes particulièrement intéressés qu'aux pics XPS de haute résolution, silicium (Si2p), oxygène(O1s), calcium (Ca2p) et carbone(C1s).

B. XPS après immersion en «S.B.F»

(...)

De la Figure V-17.e, le pic C1s possède une petite épaule apparaissant au BE plus élevé au 15ieme jours d'immersion. C'est un signe que la couche d'hydroxyapatite nouvellement formée est carbonatée (HAC). L'évolution du pic (P2p) en fonction du temps d'immersion est présentée sur la Figure V-17.d. D'où l'apparition du nouveau pic (P2p) est déjà visible sur la surface dès

le premier jour d'incubation. Alors que l'évolution de l'intensité (P 2p) traduit des changements chimiques à la surface. La forme

de la courbe de la surface du pic d'oxygène (O1s) en fonction du temps d'immersion (incubation). Mais c'est dommage que la poudre de référence (β-Wollastonite) contienne de l'oxygène elle aussi, et du calcium en même temps, d'où, leurs pics XPS (O1S et Ca2P) correspondants ne peuvent pas être différenciés avec précision.

Il est clair que le pic (Ca2p) est constitué d'un doublet (la position BE~374 et 350 respectivement) correspondants au Ca2p3/2 et Ca2p1/2 respectivement. Ce qui est typique de l'oxyde de calcium dans les composés inorganiques calcium-oxygène (la présence de différents états chimiques pour l'élément de provenance aussi de la carbonatation de la Wollastonite lors de l'immersion en «S.B.F»). C'est également un substituant majeur trouvé dans les minéraux biologiques. Les valeurs de l'énergie de liaison BE des sous-pics d'un élément caractérisent ses états de liaison.

La concentration de Si sur la surface. Du fait que la surface de la β-Wollastonite est recouverte d'une épaisse couche du nouveau HA formée.

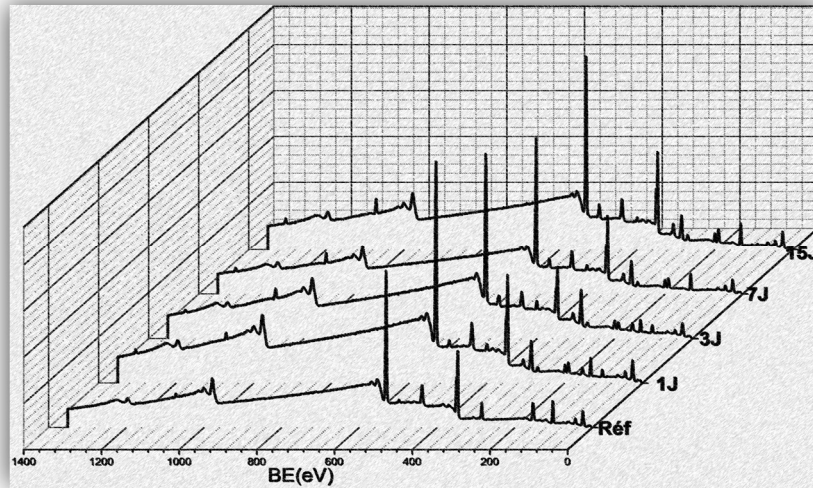


Figure V-14 Evolution du spectres XPS haute résolution des pics en fonction du temps d'immersion en S.B.F



Figure V-15 zoom sur l'évolution du spectres XPS général BE entre 60 et 200 eV



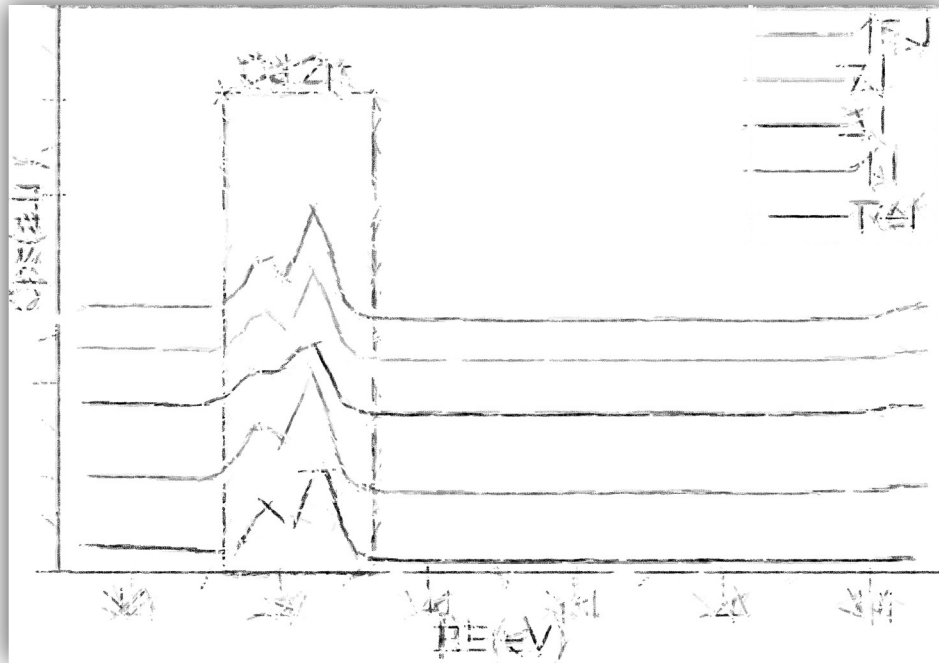


Figure V-16 zoom sur l'évolution du spectres XPS général BE entre 310 et 360 eV

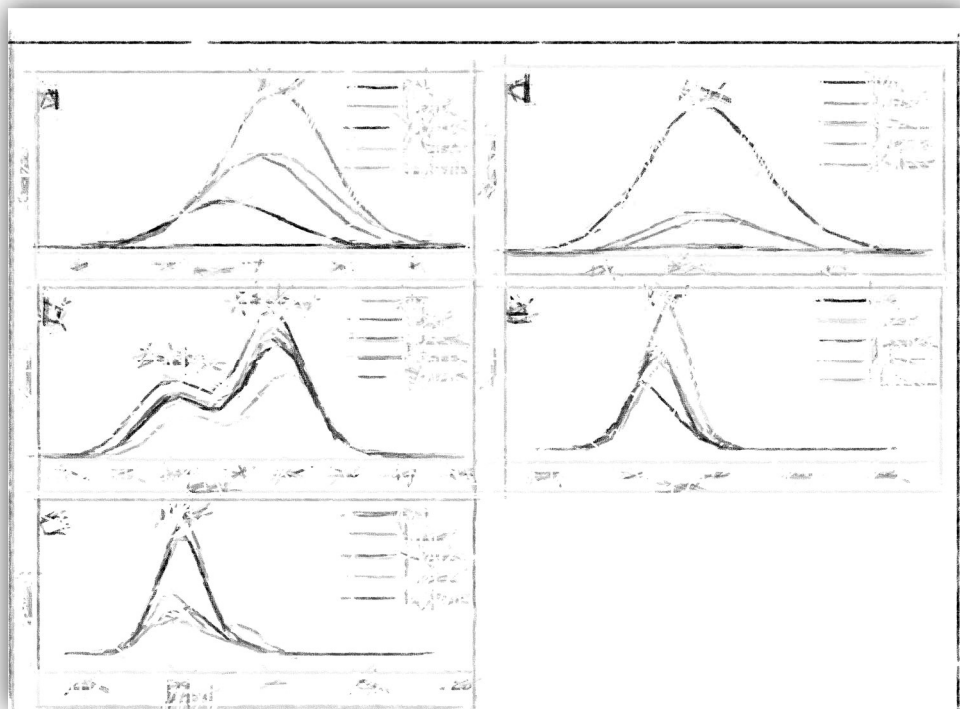


Figure V-17 Evolution du spectres XPS haute résolution des pics en fonction du temps d'immersion en «S.B.F» (a) Si2p (b) Ca 2p (c) O2p (d) P2p (e) Cls

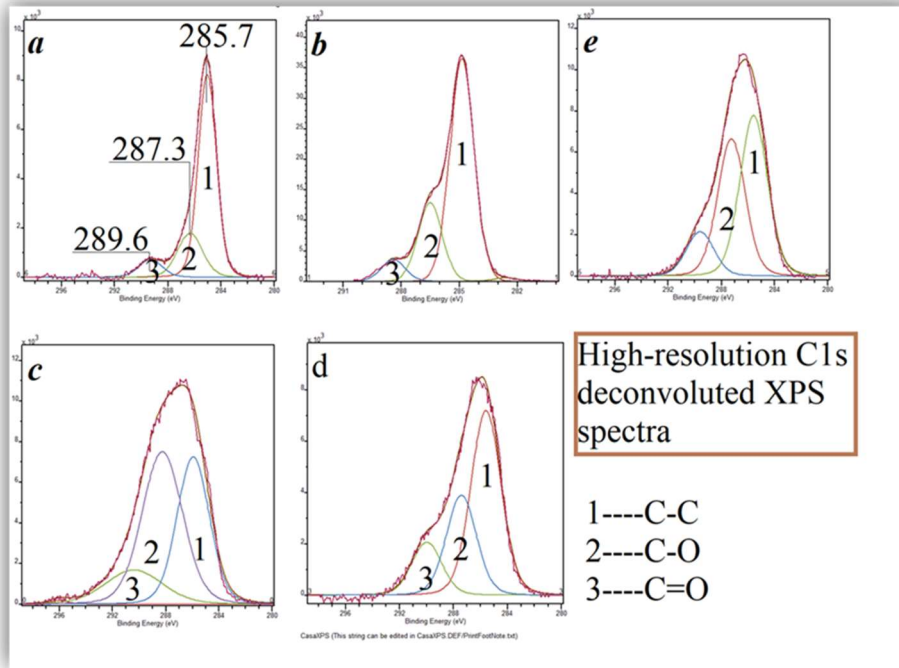


Figure V-18 Evolution du spectres XPS haute résolution du pic C1s de la poudre de référence en fonction du temps d'immersion en «S.B.F»

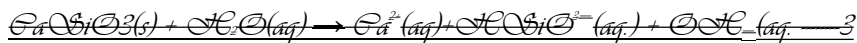
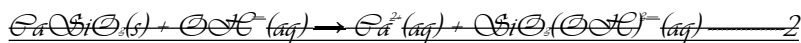
D'une manière générale, l'évolution des pics silicium (Si2p), phosphore(P2p) et carbone(C1s) sont en

lors de l'immersion en «S.B.F». C'est également un substituant majeur trouvé dans les minéraux biologiques.

### V-10. Discussion des résultats

Le mécanisme de bioactivité /biodégradabilité accompagné par la précipitation de la couche HA à la surface du biomatériau est généralement précédé par un phénomène de dissolution des matériaux ( $\beta$ -Wollastonite) en premier temps. D'où, les ions calcium (Ca) et silicium (Si) seront arrachés de l'échantillon ( $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub>) dès son premier contact avec la solution «S.B.F», alors le biomatériau commence à réagir par un échange ionique d'anions Ca<sup>2+</sup> et silicate du réseau  $\beta$ -wollastonite avec les H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> du milieu «S.B.F» suivant les réactions présentées en bas par la suite (réactions de 1 à 4)[52].

Etant donné que l'énergie libre de Gibbs relative à la réaction (1) est la plus faible parmi eux, la réaction 4 demeure la plus forte probable. D'après leurs valeurs d'énergie libre de Gibbs croissantes, les réactions se déroulent dans le sens[32]: (1) --> (2) --> (3) --> (4).



D'après les quatre équations, HSiO<sub>3</sub><sup>-</sup> et Ca<sup>2+</sup> demeurent les ions majeurs.

Avec le temps, la concentration des ions largués (Ca et Si) dans le milieu « S.B.F» augmentent jusqu'à ce que cette dernière devienne saturée. Avec la prise en considération que le calcium (Ca) est libéré préférentiellement d'avantage par rapport aux ions Silicium (Si). Et à cause de l'abondance de ces espèces arrachées du biomatériaux (Ca et Si) ainsi que ceux d'origine du milieu «S.B.F» (P), des groupements silanol ( $\equiv$ Si-OH) peuvent être formés sur la surface de la  $\beta$ -wollastonite sous la forme d'une couche silicatée, amorphe et (silice amorphe). Ces sites de la silice amorphe (riche en groupes silanol  $\equiv$ Si-OH) favorisent par la suite, la nucléation hétérogène de l'apatite sur la surface du biomatériau ( $\beta$ -wollastonite dans notre cas). Par conséquent le déclenchement du mécanisme de nucléation d'apatite à la surface du biomatériau résulte la croissance d'une couche plus épaisse d'apatite (formation des grains sphériques d'apatite) en absorbant les ions calcium (Ca) et phosphore (P) restant de la solution «S.B.F»[52]. Au cours du temps, les deux mécanismes de précipitation et de dissolution interviennent simultanément mais le premier mécanisme demeure prédominant sur le second. Ce mécanisme met en évidence la formation à la surface des matériaux, de grains micrométriques d'apatite carbonatée peu cristallisée et déficiente en calcium. Quant à la concentration du « S.B.F» en silicium (Si), elle ne cesse pas d'augmenter en fonction du temps. Ce dernier (Si) ne semble donc pas précipiter avec

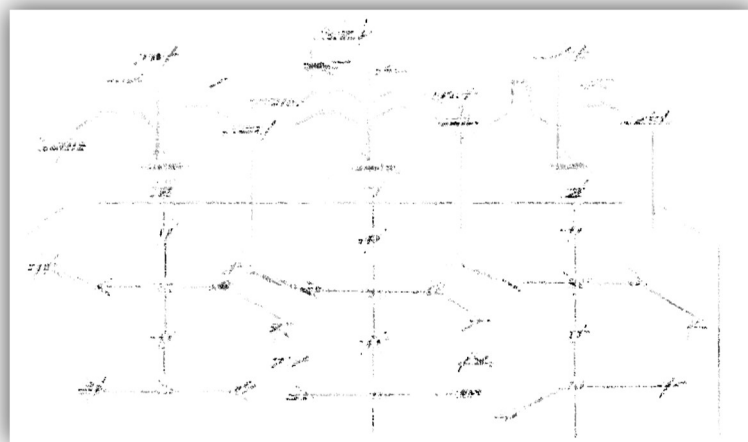
les ions calcium (Ca) et phosphore(P) pour former des grains d'apatite silicatés (le silicium arraché n'entre pas en réactions).

En pratique, la présence du silicium que ce soit au biomatériau ou dans le milieu physiologique «S.B.F» à un effet bénéfique sur la bioactivité de la B-Wollastonite, car ce bienfait a déjà été mise en évidence par des chercheurs[4].

Il est reporté que l'arrachement du silicium (Si) à partir des biomatériaux silicatés favorise la nucléation d'apatite carbonatée[15]. Cette remarque expliquerait la dépendance de la concentration atomique du pic XPS (C1s) caractérisant le groupement carbonate (C-O) en fonction du temps d'immersion en «S.B.F». Elle se traduit par la présence d'une densité plus importante sous forme de grains sphériques d'apatite observée par SEM à la surface contenant du silicium (EDS Figure V-7). Cependant, une publication récente a remise en question ces conclusions[13].

A partir de 3 jours d'immersion, la consommation des ions phosphore et calcium ralentit d'où la cinétique de dissolution est limitée par la diffusion et cette cinétique diminue avec la formation d'une couche d'apatite en surface[19]. Au fur et à mesure que la couche d'apatite se forme elle devienne épaisse avec le temps, ce qui ralentisse la dissolution et la biodégradation du biomatériau  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub>. Par conséquence et suite à cette formation (HA) ; le phénomène de précipitation d'apatite à la surface du biomatériau devient lourd, provoquant une diminution de la consommation en ions phosphore et calcium.

En effet, pour cette étude, le milieu physiologique «S.B.F» n'est pas une solution sursaturée, il est de plus renouvelé régulièrement. C'est pour cette raison que le milieu environnant n'atteint donc pas la saturation nécessaire pour précipiter une couche d'apatite comme le confirment les observations SEM Figure V-6. Enfin, nous pouvons résumer le processus dans la Figure V-19.



*Figure V-19 Le mécanisme de formation de phase de type HCA sur la surface du biomatériau*

## Conclusion générale

Le but de cette recherche a été le développement d'une nouvelle méthode de synthèse, pour l'obtention d'un biomatériau à base de Wollastonite. Cette méthode est une combinaison entre la sonochimie et la précipitation aqueuse en présence d'une gaze rare. D'où, cette méthode a été testée, paramétrée et puis validée en termes de qualité et efficacité. Nous avons pu synthétiser un biomatériau (wollastonite) de haute pureté en deux étapes. Dans un premier temps un a été synthétisé puis calciné à diverses températures ( ~1300°C). Par la suite des analyses physico-chimiques (XPS, XRD, SEM/EDS, TEM, ATR-FTIR, BET...etc.) ont été menées pour évaluer les éventuels changements après les traitements thermiques. Des poudres de haute pureté de  $\beta$ -Wollastonite ont été obtenues ( °C). Et pour juger la potentialité du biomatériau de synthèse ( $\beta$ -Wollastonite) autant que biomatériaux (biocéramiques). Des tests standards « *In Vitro* » dans un milieu physiologique connu sous le nom « S.B. F » ont été effectués, durant des intervalles temporels différant (01~15 jours). Alors que des analyses de surface (XRD, SEM/EDS et XPS) ont été effectuées, pour juger l'aptitude du matériau comme biocéramique via le suivie de la formation ou de la couche d'hydroxyapatite sur la surface du matériau en question. Les résultats des analyses (EDS, XPS et XRD) montrent que le matériau ( $\text{CaSiO}_3$ ) est doté d'une bonne bioactivité. Dou ce dernier peut être utilisé dans le domaine.





## Référence bibliographique

- [1] J.O. Hollinger, J. Brekke, E. Gruskin, D. Lee, Role of bone substitutes, *Clin. Orthop. Relat. Res.* 324 (1996) 55–65.
- [2] A. Ramé, S. Théron, *Anatomie et physiologie*, Elsevier Masson, 2006. <https://books.google.dz/books?id=vXvwwAEACAAJ>.
- [3] L.C.S. Gundersen, J. Belnap, M. Goldhaber, A. Goldstein, P.J. Haeussler, S.E. Ingebritsen, J.W. Jones, G.S. Plumlee, E.R. Thieler, R.S. Thompson, *Geology for a changing world 2010-2020: Implementing the US Geological Survey science strategy*, US Department of the Interior, US Geological Survey, 2011.
- [4] D. William Alexander, A.H. Robert, Z. J. J.S. Huebner, *Rock-Forming Minerals: Single chain Silicates.*, 2nd ed., Geological Society of London, 1997, 1997. <https://b-ok.africa/ireader/1258851>.
- [5] T. Yamanaka, H. Mori, The structure and polytypes of  $\alpha$ -CaSiO<sub>3</sub> (pseudowollastonite), *Acta Crystallogr. Sect. B.* 37 (1981) 1010–1017. <https://doi.org/https://doi.org/10.1107/S0567740881004962>.
- [6] M.M. Obeid, Crystallization of synthetic wollastonite prepared from local raw materials, *Int. J. Mater. Chem.* 4 (2014) 79–87. <https://doi.org/10.5923/j.ijmc.20140404.01>.
- [7] R. Morsy, R. Abuelkhair, T. Elnimr, Synthesis of Microcrystalline Wollastonite Bioceramics and Evolution of Bioactivity, *Silicon.* 9 (2017) 489–493. <https://doi.org/10.1007/s12633-014-9243-x>.
- [8] R. Morsy, R. Abuelkhair, T. Elnimr, Synthesis and *in vitro* bioactivity mechanism of synthetic  $\alpha$ -wollastonite and  $\beta$ -wollastonite bioceramics, *J. Ceram. Sci. Technol.* 7 (2016) 65–70. <https://doi.org/10.4416/JCST2015-00028>.
- [9] H. Ismail, R. Shamsudin, M.A.A. Hamid, R. Awang, Characteristics of  $\beta$  -wollastonite derived from rice straw ash and limestone, *J. Aust. Ceram. Soc.* 52 (2016) 163–174.
- [10] E.T. Rodriguez, K. Garbev, D. Merz, L. Black, I.G. Richardson, Thermal stability of CSH phases and applicability of Richardson and Groves' and Richardson C-(A)-SH (I) models to synthetic CSH, *Cem. Concr. Res.* 93 (2017) 45–56.
- [11] N.I. Demidenko, L.I. Podzorova, V.S. Rozanova, V.A. Skorokhodov, V. Ya Shevchenko, V.Y. Shevchenko, Wollastonite as a new kind of natural material (a review), *Glas. Ceram.* 58 (2001) 308–311. <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1013931009149> (accessed January 19, 2022).
- [12] W. Deposits, Wollastonite – A Versatile Industrial Mineral, *Ind. Miner. United States.* (1828). <https://doi.org/10.3133/FS00201>.
- [13] Mindat.org database ( Hudson Institute of Mineralogy), Wollastonite, Database. (2022). <https://www.mindat.org/min-4323.html> (accessed January 21, 2022).
- [14] Wikipedia®, Wollastonite — Wikipédia, Wollastonite. (2021). <https://fr.wikipedia.org/wiki/Wollastonite> (accessed January 22, 2022).
- [15] J.W. Anthony, R.A. Bideaux, K.W. Bladh, M.C. Nichols, *Handbook of mineralogy, mineralogical society of America, Revised 20*, Mineralogical Society of America, 2001. <http://www.handbookofmineralogy.org/>.
- [16] J.S. Huebner, *Rock-Forming Minerals*, second ed, Geological Society of London, 1997, 1982. <https://doi.org/10.1086/628736>.
- [17] J. Goodier, *Dictionary of Ceramic Science and Engineering*, Ref. Rev. (2014).
- [18] R.L. Virta, B.S. Van, Wollastonite – A Versatile Industrial Mineral, *Ind. Miner. United States.* (2011) 1–2. <https://pubs.usgs.gov/fs/fs-0002-01/fs-0002-01.pdf>.
- [19] Wollastonite-1A: Mineral information, data and localities., (n.d.). <https://www.mindat.org/min-7369.html> (accessed January 23, 2022).
- [20] --, Wollastonite-2M: Mineral information, data and localities., (n.d.). <https://www.mindat.org/min-4306.html> (accessed January 23, 2022).
- [21] L.N. Warr, Pseudowollastonite: In IMA–CNMNC approved mineral symbols, *Mineral. Mag.* 85 (2021) 291–320. <https://doi.org/10.1180/MGM.2021.43>.
- [22] D. Whitney, B.E.-A. mineralogist, undefined 2010, Abbreviations for names of rock-forming minerals, *Pubs.Geoscienceworld.Org.* (n.d.). <https://pubs.geoscienceworld.org/ammin/article-lookup/95/1/185> (accessed January 12, 2022).
- [23] H. Fattah, Wollastonite: new aspects promise growth, *Ind. Miner.* (1994) 21–43.
- [24] R.W. (Institute of G.S.-G.B. Andrews, Wollastonite, 1970th ed., HM Stationery Office, London, 1970. <https://books.google.dz/books?id=0tMJAQAIAAJ>.
- [25] R.R. Bauer, J.R. Copeland, K. Santini, Wollastonite, *Ind. Miner. Rocks.* (1994) 1119–1128.
- [26] Pseudowollastonite, (2022). <https://www.mindat.org/photo-867149.html> (accessed February 15, 2022).
- [27] mindat-wollastonite crystals-1, (n.d.). <https://www.mindat.org/photo-9362.html> (accessed February 15, 2022).
- [28] S. Milani, D. Comboni, P. Lotti, P. Fumagalli, L. Ziberna, J. Maurice, M. Hanfland, M. Merlini, Crystal

- Structure Evolution of CaSiO<sub>3</sub> Polymorphs at Earth's Mantle Pressures, *Miner.* 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/min11060652>.
- [29] D.A. Jefferson, J.M. Thomas, D.J. Smith, R.A. Camps, C.J.D. Catto, J.R.A. Cleaver, Individual silicate chains in wollastonite by high resolution electron microscopy, *Nature*. 281 (1979) 51–52.
- [30] F.J. TROJER, The crystal structure of parawollastonite, *Zeitschrift Für Krist. - Cryst. Mater.* 127 (1968) 291–308. <https://doi.org/10.1524/ZKRI.1968.127.16.291/HTML>.
- [31] G. Schiavinato, Il giacimento a wollastonite ed altri minerali di contatto presso Alpe Bazena (Adamello Meridionale)., (1945).
- [32] E. Allen, W. White, F.W.-A.J. of Science, U. 1906, ART. VI.--On Wollastonite and Pseudo-Wollastonite.--Polymorphic Forms of Calcium Metasilicate, *Am. J. Sci.* 21 (1906) 89. <https://search.proquest.com/openview/49009433e44c4f16a51b72b75049a067/1?pq-origsite=gscholar&cbl=42176> (accessed January 15, 2022).
- [33] C.T. Prewitt, Structures and crystal chemistry of wollastonite and pectolite, (1962).
- [34] M.A. Pecoek, On wollastonite and parawollastonite, *Am. J. Sci.* 5 (1935) 495–529.
- [35] T.-I. Ito, X-ray studies on polymorphism: being a collection of papers concerning submicroscopic twinning in crystals with appendices, Maruzen, 1950.
- [36] H.-R. Wenk, Polymorphism of wollastonite, *Contrib. to Mineral. Petrol.* 22 (1969) 238–247. <https://doi.org/10.1007/BF00387956>.
- [37] J.L. Hutchison, A.C. McLaren, Two-dimensional lattice images of stacking disorder in wollastonite, *Contrib. to Mineral. Petrol.* 55 (1976) 303–309.
- [38] C. Henmi, A. Kawahara, K. Henmi, I. Kusachi, Y. Takeuchi, The 3T, 4T and 5T polytypes of wollastonite from Kushiro, Hiroshima Prefecture, Japan, *Am. Mineral.* 68 (1983) 156–163.
- [39] R. Virta, M. Blackwell, Wollastonite-Annual Review-1994 Mineral Industry Surveys, U.S. Geol. Surv. (U.S. Bureau Mines Prior to 1996). (1995).
- [40] G.C. Hawley, Wollastonite, *Min. Eng.* 62 (2010) 84–86.
- [41] I. Kotsis, A.B.-C. International, undefined 1989, Synthesis of wollastonite, Elsevier. (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0272884289900187> (accessed January 12, 2022).
- [42] K.-F. Hesse, Refinement of the crystal structure of wollastonite-2M (parawollastonite), *Zeitschrift Für Krist. - Cryst. Mater.* 168 (1984) 93–98. <https://doi.org/10.1524/ZKRI.1984.168.14.93/HTML>.
- [43] B. PHILLIPS, A. MUAN, Phase Equilibria in the System CaO-Iron Oxide-SiO<sub>2</sub>, in *Air, J. Am. Ceram. Soc.* 42 (1959) 413–423. <https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1959.TB12966.X>.
- [44] L. V Morais, A.T. Fonseca, Kinetics of isothermal solid state reaction of β-wollastonite synthesis from natural raw materials, *Br. Ceram. Trans.* 96 (1997) 61–65.
- [45] Y. V. Seryotkin, E. V. Sokol, S.N. Kokh, Natural pseudowollastonite: Crystal structure, associated minerals, and geological context, *Lithos.* 134–135 (2012) 75–90. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2011.12.010>.
- [46] F. Stoppa, V. V. Sharygin, Melilitolite intrusion and pelite digestion by high temperature kamafugitic magma at Colle Fabbri, Spoleto, Italy, *Lithos.* 112 (2009) 306–320. <https://doi.org/10.1016/J.LITHOS.2009.03.001>.
- [47] H. Yang, C.T. Prewitt, On the crystal structure of pseudowollastonite (CaSiO<sub>3</sub>), *Am. Mineral.* 84 (1999) 929–932. <https://doi.org/10.2138/am-1999-5-628>.
- [48] J. Ingrin, TEM imaging of polytypism in pseudowollastonite, *Phys. Chem. Miner.* 20 (1993) 56–62. <https://doi.org/10.1007/BF00202250>.
- [49] R.L. Bates, P.W. Harben, Geology of the Nonmetallics, *Met. Bull. Inc.* (1984) 202–215.
- [50] P.A. Ciullo, S. Robinson, WOLLASTONITE A Versatile Functional Filler., *Paint Coatings Ind.* 18 (2002) 50–53.
- [51] J.T.- Nature, undefined 1958, Crystal structure of β-wollastonite, *Nature.Com.* (n.d.). <https://www.nature.com/articles/1821012a0> (accessed January 12, 2022).
- [52] M. Barnick, Barnick, Max, Strukturuntersuchung des natürlichen Wollastonits, *NW.* 23 (1935) 770–771. <https://doi.org/10.1007/BF01495977>.
- [53] Stefan Schorn and other authors, Mineralienatlas Lexikon - β-Wollastonite (english Version), Database. (2022). <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?lang=en&language=english&mineral=β-Wollastonite> (accessed January 23, 2022).
- [54] T. Feininger, An introduction to the rock-forming minerals, (2013). <https://pubs.geoscienceworld.org/canmin/article-abstract/51/4/663/127513> (accessed January 12, 2022).
- [55] ©NYCO-2022, Physical Properties of Wollastonite , Fact. Data Sheet. (2022). <http://imerys-additivesformetallurgy.com/wp-content/uploads/Physical-Properties-Overview.pdf> (accessed January 20, 2022).
- [56] Pseudowollastonite R080145 - RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry, (n.d.).

- <https://rruff.info/pseudowollastonite/R080145> (accessed January 24, 2022).
- [57] Wollastonite R040131 - RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry, (n.d.). <https://rruff.info/wollastonite/display=default/R040131> (accessed January 12, 2022).
- [58] Wollastonite Ca[SiO<sub>3</sub>], in: *An Introd. to Rock-Forming Miner.*, Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2013. <https://doi.org/10.1180/DHZ.20>.
- [59] L. Elevatorski, E.A. & Roe, Wollastonite, in: *Society of Mining Engineers New York (Ed.), Ind. Miner. Rocks*, 5th Ed, Society of Mining Engineers (January 1, 1983), New York, 1983: pp. 1383–1390.
- [60] W.H. Organization, Silica, Some Silicates, Coal Dust and Para-Aramid Fibrils, International Agency for Research on Cancer, 1997. <https://books.google.dz/books?id=GJ5FwgEACAAJ>.
- [61] L. Cemic, *Thermodynamics in Mineral Sciences: An Introduction*, Springer Berlin Heidelberg, 2005. <https://books.google.dz/books?id=Cyq7H0k-VEIC>.
- [62] V.A. Tyulnin, V.R. Tkach, V.I. Eirikh, N.P. Starodubtsev, Wollastonite is a unique multi-purpose mineral raw material, Publishing House “Ore and Metals,” 2003.
- [63] R. Bolger, WOLLASTONITE- QUALITY REMAINS THE KEY ASPECT, *Ind. Miner.* (1998) 41–43.
- [64] V.D. Gladun, L.A. Bashaeva, Synthetic wollastonite for aviation and space technology, in: *Eng. Phys. Probl. Aviat. Sp. Technol.*, Egorievsk.-Moscow, Russia, 1995: p. 23.
- [65] Relationship between wollastonite properties and uses., (n.d.). <http://www.jxxtxc.com/en/nc/58.html> (accessed January 25, 2022).
- [66] K. HAYASHI, M. FUKUI, I. UEI, Dielectric Properties of Wollastonite and Pseudo-wollastonite, *J. Ceram. Assoc. Japan.* 89 (1981) 165–170. [https://doi.org/10.2109/jcersj1950.89.1028\\_165](https://doi.org/10.2109/jcersj1950.89.1028_165).
- [67] N.A.B. Zulkifli, M.A. Johar, O.M.F. Marwah, M.H.I. Ibrahim, Review on Advances of Functional Material for Additive Manufacturing, in: *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, IOP Publishing, 2017: p. 12177.
- [68] R. Jagadeesh, V. Soundara, V. Mohanalakshmi, A. Sasikumar, Civil engineering application and earlier research on wollastonite—a review, *J Emerg Technol Innov Res.* 4 (2017) 47–49.
- [69] M. Bouatrous, F. Bouzerara, A.K. Bhakta, F. Delobel, J. Delhalle, Z. Mekhalif, A modified wet chemical synthesis of Wollastonite ceramic nanopowders and their characterizations, *Ceram. Int.* 46 (2020) 12618–12625. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2020.02.026>.
- [70] H. Wollaston, I. The, I. Also, *Iarc Monographs Volume 68*, 1986 (1994) 283–305.
- [71] W.A. Deer, R.A. Howie, J. Zussman, *An introduction to the rock-forming minerals*. Second edition, *An Introd. to Rock-Forming Miner.* Second Ed. (1992). [https://books.google.com/books/about/An\\_Introduction\\_to\\_the\\_Rock\\_forming\\_Mine.html?hl=fr&id=6q9aAAAYAAJ](https://books.google.com/books/about/An_Introduction_to_the_Rock_forming_Mine.html?hl=fr&id=6q9aAAAYAAJ) (accessed January 15, 2022).
- [72] G. NYAD, *Fibres de Wollastonite (FT 313)*, 2016. [https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX\\_313](https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_313).
- [73] L.D. Maxim, E.E. McConnell, A Review of the Toxicology and Epidemiology of Wollastonite, *Inhal. Toxicol.* 17 (2005) 451–466. <https://doi.org/10.1080/08958370591002030>.
- [74] L.D. Maxim, R. Niebo, M.J. Utell, E.E. McConnell, S. Larosa, A.M. Segrave, Wollastonite toxicity: an update., *Inhal. Toxicol.* 26 (2014) 95–112. <https://doi.org/10.3109/08958378.2013.857372>.
- [75] © Imerys 2022, Wollastonite | ©Imerys 2022, WOLLASTONITE. (2022). <https://www.imerys.com/fr/mineraux/wollastonite> (accessed January 20, 2022).
- [76] T. Power, WOLLASTONITE- PERFORMANCE FILLER POTENTIAL, *IND. MINER.* *Ind. Miner.* (1986) 19.
- [77] R.L. Virta, *Minerals Yearbook*, volume I, Metals and Minerals, in: 2010 Bureau of Mines (Ed.), *Miner. Yearb. Met. Miner.*, 2010th ed., U.S. Geological Survey, Reston, VA, 2010: p. Wollastonite.
- [78] C.C. (U. S.G.S. Kenneth, WOLLASTONITE ADVANCE RELEASE, *USGS-2017 Miner. Yearb.* (2020) 3. <https://prd-wret.s3-us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/atoms/files/myb1-2017-wolla.pdf>.
- [79] I.B.O.F. MINES, *Indian Minerals Yearbook 2016*, Gov. India Minist. Mines Nagpur. 13 (2018) 1–17.
- [80] S.G. Mexicano, *Anuario estadístico de la minería mexicana 2015*. Edición 2016, (2016).
- [81] K. Pauwels, J. Silva-Risso, S. Srinivasan, D.M. Hanssens, New products, sales promotions, and firm value: The case of the automobile industry, in: *Long-Term Impact Mark. A Compend.*, World Scientific, 2018: pp. 287–324.
- [82] T. V. Vakalova, V.M. Pogrebenkov, N.P. Karionova, Solid-phase synthesis of wollastonite in natural and technogenic siliceous stock mixtures with varying levels of calcium carbonate component, *Ceram. Int.* 42 (2016) 16453–16462. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2016.06.060>.
- [83] E.K. Papynov, O.O. Shichalin, V.Y. Mayorov, E.B. Modin, A.S. Portnyagin, E.A. Gridasova, I.G. Agafonova, A.E. Zakirova, I.G. Tananaev, V.A. Avramenko, Sol-gel and SPS combined synthesis of highly porous wollastonite ceramic materials with immobilized Au-NPs, *Ceram. Int.* 43 (2017) 8509–8516. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.207>.

- [84] F.H.G. Leite, T.F. Almeida, R.T. Faria, J.N.F. Holanda, Synthesis and characterization of calcium silicate insulating material using avian eggshell waste, *Ceram. Int.* 43 (2017) 4674–4679. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.146>.
- [85] S. Vichaphund, M. Kitiwan, D. Atong, P. Thavorniti, Microwave synthesis of wollastonite powder from eggshells, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 2435–2440. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.02.026>.
- [86] O.P. Tzvetanova, Y., M. Kadyiski, Parawollastonite (wollastonite-2M polytype) from the skarns in Zvezdel pluton, Eastern Rhodopes a single crystal study, *Bulg. Chem.* 44 (2012) 131–136. [http://www.bcc.bas.bg/BCC\\_Volumes/Volume\\_44\\_Special\\_2012/Volume\\_44\\_Special\\_2012\\_PDF/BCC-44-Special\\_Issue-18.pdf](http://www.bcc.bas.bg/BCC_Volumes/Volume_44_Special_2012/Volume_44_Special_2012_PDF/BCC-44-Special_Issue-18.pdf).
- [87] K. Ouzegane, S. Fourcade, J.-R. Kienast, M. Javoy, New carbonatite complexes in the Archaean In'Ouzzal nucleus (Ahaggar, Algeria): mineralogical and geochemical data, *Contrib. to Mineral. Petrol.* 98 (1988) 277–292. <https://doi.org/10.1007/BF00375179>.
- [88] S. FOURCADE, J.-R. KIENAST, K. OUZEGANE, Metasomatic effects related to channelled fluid streaming through deep crust: fenites and associated carbonatites (In Ouzzal Proterozoic granulites, Hoggar, Algeria), *J. Metamorph. Geol.* 14 (1996) 763–781. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.1996.00055.x>.
- [89] C.J. Allègre, R. Caby, Chronologie absolue du Précambrien de l'Ahaggar occidental, *CR Acad. Sci. Paris.* 275 (1972) 2095–2098.
- [90] J. Bernard-Griffiths, J.-J. Peucat, S. Fourcade, J.-R. Kienast, K. Ouzegane, Origin and evolution of 2 Ga old carbonatite complex (Ihouhaouene, Ahaggar, Algeria): Nd and Sr isotopic evidence, *Contrib. to Mineral. Petrol.* 100 (1988) 339–348. <https://doi.org/10.1007/BF00379743>.
- [91] J. CARPENA, J.-R. KIENAST, K. OUZEGANE, C. JEHANNO, Evidence of the contrasted fission-track clock behavior of the apatites from In Ouzzal carbonatites (northwest Hoggar): The low-temperature thermal history of an Archean basement, *GSA Bull.* 100 (1988) 1237–1243. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1988\)100<1237:EOTCFT>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1988)100<1237:EOTCFT>2.3.CO;2).
- [92] S.B. Yarusova, P.S. Gordienko, Y.C. Sharma, A. V. Perfilov, A. V. Kozin, Industrial waste as raw material for producing synthetic wollastonite in Russia, *Int. J. Environ. Sci. Dev.* 8 (2017) 1. <https://doi.org/10.18178/ijesd.2017.8.1.910>.
- [93] Composition chimique de la croûte terrestre, (n.d.). <https://www.lenntech.fr/francais/data-perio/taux-elements-crouete-terrestre.htm> (accessed February 10, 2022).
- [94] A. V.P, P. A.D, N.A. Filkin, *Special engineering geology( textbook)*, 7th ed., Infra-M, 2016.
- [95] J. Bébien, A. Dimo-Lahitte, P. Vergély, D. Insergueix-Filippi, L. Dupeyrat, Albanian ophiolites. I- Magmatic and metamorphic processes associated with the initiation of a subduction, *Ofioliti.* 25 (2000) 39–45.
- [96] J.W. Valley, Polymetamorphism in the Adirondacks: wollastonite at contacts of shallowly intruded anorthosite, in: *Deep Proterozoic Crust North Atl. Prov.*, Springer, 1985; pp. 217–236.
- [97] G. Shtrubel, Z. Tsimmer, *Mineralogical dictionary*, Nedra, Moscow. (1987).
- [98] J. Pamić, Eoalpine to Neoalpine magmatic and metamorphic processes in the northwestern Vardar Zone, the easternmost Periadriatic Zone and the southwestern Pannonian Basin, *Tectonophysics.* 226 (1993) 503–518.
- [99] D.S. Belyankin, *Physico-chemical systems of silicate technology*, 2nd ed., Promstroyizdat (Moscow), 1954.
- [100] G. V Kukolev, *Chemistry of Silicon and Physical Chemistry of Silicates* [in Russian], (1966).
- [101] J.H. Welch, W. Gutt, Tricalcium silicate and its stability within the system CaO-SiO<sub>2</sub>, *J. Am. Ceram. Soc.* 42 (1959) 11–15.
- [102] E.T. Kaiser, The 1984 Nobel Prize in Chemistry, *Science* (80-. ). 226 (1984) 1151–1153.
- [103] P. Yu.M, *Pyrogenic synthesis of silicates*, M. Nedra, Moscow, 1992.
- [104] F.P. Glasser, Thermodynamics of silicates1, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 41 (1985) 455–456.
- [105] J.D. Shaw, J.D. Shaw, *Method of producing wollastonite & ceramic bodies containing wollastonite*, 5,393,472, 1995.
- [106] M. Regueiro y González-Barros, J. García-Ten, A. Alonso-Jiménez, Synthesis of wollastonite from diatomite-rich marls and its potential ceramic uses, *Boletín La Soc. Española Cerámica y Vidr.* (2021). <https://doi.org/10.1016/J.BSECV.2021.05.002>.
- [107] G.A. Khater, B.S. Nabawy, A.A. El-Kheshen, M. Abdel-Baki, M.M. Farag, A.G.A. Elsatar, Preparation and characterization of low-cost wollastonite and gehlenite ceramics based on industrial wastes, *Constr. Build. Mater.* 310 (2021) 125214. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2021.125214>.
- [108] S.S. Owoeeye, S.M. Abegunde, D.O. Folorusno, B.O. Adigun, U. Kingsley, Microstructure, phase and physical evaluation of non-bioactive wollastonite glass – Ceramic prepared from waste glass by sintering method, *Open Ceram.* 5 (2021) 100062. <https://doi.org/10.1016/J.OCERAM.2021.100062>.



- [109] P.N. De Aza, Z.B. Luklinska, M.R. Anseau, F. Guitian, S. De Aza, Bioactivity of pseudowollastonite in human saliva., *J. Dent.* 27 (1999) 107–113. [https://doi.org/10.1016/s0300-5712\(98\)00029-3](https://doi.org/10.1016/s0300-5712(98)00029-3).
- [110] D. Mardina, D. Asmi, M. Badaruddin, A.Z. Syahrial, Preparation of Synthetic  $\beta$ -Wollastonite Produced from Amorphous SiO<sub>2</sub> Bamboo Leaf Ash and Meretix meretix Shell, *Mater. Sci. Forum.* 1029 (2021) 167–173. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1029.167>.
- [111] S.C. Lyell, *A manual of elementary geology*, 1853.
- [112] A.A. Eliseev, A. V Lukashin, *Functional nanomaterials*, Moscow, Phymathlit. (2010).
- [113] B.K. Kenzhaliyev, T.Y. Surkova, B.E. Abdikerim, A.N. Berkinbayeva, Y.B. Abikak, D.M. Yessimova, Research on sorption properties of phosphoric production slag-waste, *Metalurgija.* 61 (2022) 209–212.
- [114] N. Zulumyan, A. Mirgorodski, A. Isahakyan, H. Beglaryan, A. Gabrielyan, A. Terzyan, A low-temperature method of the  $\beta$ -wollastonite synthesis, *J. Therm. Anal. Calorim.* 122 (2015) 97–104. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4752-4>.
- [115] V.S. Gorshkov, V.G. Savel'ev, N.F. Fedorov, *Physical chemistry of silicates and other high-melting compounds*, Vyss. Shkola, Moscow. (1988) 344–346.
- [116] A. L.V, *Synthesis and physico-chemical properties of ksonotlite and wollastonite*, Russian Academy of Sciences, 2003.
- [117] D. Gladun, L.V. Akatieva, A.I. Khol'kin, *Synthetic calcium silicates*, IRISBUK .Moscow, Moscow, 2011.
- [118] N. V Belov, *Essays on structural mineralogy*. Nedra, Moscow, (1976).
- [119] F. Liebau, *Structural chemistry of silicates: structure, bonding, and classification*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [120] N.S. Kurnakov, *Introduction to Physicochemical Analysis*, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, Moscow. (1940).
- [121] V. V Ilyukhin, V.A. Kuznetsov, A.N. Lobachev, V.S. Bakshutov, *Calcium Hydrosilicates. Synthesis of Single Crystals and Crystal Chemistry*, (1979).
- [122] G.O. Grigoryan, A.B. Muradyan, K.G. Grigoryan, *Wollastonite. Obtaining and Application*, *Arm. Khim. Zh.* 43 (1990) 296–315.
- [123] G.A. Chinner, *Physical Geochemistry*, *Nature.* 201 (1964) 1255–1256.
- [124] E. Spudulis, V. ŠAVAREIKA, A. ŠPOKAUSKAS, Influence of hydrothermal synthesis condition on xonotlite crystal morphology, *Mater. Sci.* 19 (2013) 190–196.
- [125] F. Liu, L.K. Zeng, J.X. Cao, B. Zhu, A. Yuan, Hydrothermal Synthesis of Xonotlite Fibers and Investigation on their Thermal Property, *Adv. Mater. Res.* 105–106 (2010) 841–843. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.105-106.841>.
- [126] J. Cao, F. Liu, Q. Lin, Y. Zhang, Hydrothermal synthesis of xonotlite from carbide slag, *Prog. Nat. Sci.* 18 (2008) 1147–1153. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.01.036>.
- [127] X. Li, J. Chang, A novel hydrothermal route to the synthesis of xonotlite nanofibers and investigation on their bioactivity, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 4944–4947.
- [128] N.B. Milestone, G.K. Ahari, Hydrothermal processing of xonotlite based compositions, *Adv. Appl. Ceram.* 106 (2007) 302–308. <https://doi.org/10.1179/174367607X228124>.
- [129] A. Yazdani, H.R. Rezaie, H. Ghassai, Investigation of hydrothermal synthesis of wollastonite using silica and nano silica at different pressures, *J. Ceram. Process. Res.* 11 (2010) 348–353.
- [130] H. Wu, J. Yang, H.W. Ma, M.W. Wang, Preparation of acicular wollastonite using hydrothermal and calcining methods, *Integr. Ferroelectr.* 146 (2013) 144–153. <https://doi.org/10.1080/10584587.2013.789777>.
- [131] A. Yazdani, H.R. Rezaie, H. Ghassai, M. Mahmoudian, The effect of processing parameters on the hydrothermal synthesis of wollastonite at low pressure, *J. Ceram. Process. Res.* 14 (2013) 12–16.
- [132] H. Ismail, R. Shamsudin, M.A. Abdul Hamid, Effect of autoclaving and sintering on the formation of  $\beta$ -wollastonite, *Mater. Sci. Eng. C.* 58 (2016) 1077–1081. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.09.030>.
- [133] J.X. Chan, J.F. Wong, A. Hassan, N.K. Shrivastava, Z. Mohamad, N. Othman, Green hydrothermal synthesis of high aspect ratio wollastonite nanofibers: Effects of reaction medium, temperature and time, *Ceram. Int.* 46 (2020) 22624–22634. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.025>.
- [134] K. Lin, J. Chang, G. Chen, M. Ruan, C. Ning, A simple method to synthesise single-crystalline  $\beta$ -wollastonite nanowires, *J. Cryst. Growth.* 300 (2007) 267–271. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.11.215>.
- [135] E. Ogur, R. Botti, M. Bortolotti, P. Colombo, C. Vakifahmetoglu, Synthesis and additive manufacturing of calcium silicate hydrate scaffolds, *J. Mater. Res. Technol.* 11 (2021) 1142–1151. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.01.090>.
- [136] J.J. Ebelmen, *Sur les éthers siliciques*, *CR Acad. Sci.* 19 (1844) 398–400.
- [137] Ebelmen, *Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers*, 1846.
- [138] O.A. Shilova, Silicate nanosized films prepared by the sol-gel method for use in planar technology for

- fabricating semiconductor gas sensors, *Glas. Phys. Chem.* 31 (2005) 201–218.
- [139] A.I. Maksimov, V.A. Moshnikov, Y.M. Tairov, O.A. Shilova, *Fundamentals of Sol-gel technology of nanocomposites*, St-Petersbg. Electrotech. Univ. (2007).
- [140] H. Dislich, Sol-Gel 1984→ 2004 (?), *J. Non. Cryst. Solids.* 73 (1985) 599–612.
- [141] M.G. Voronkov, *Chemistry of Organosilicon Compounds in the Work of Russian and Soviet Scientists [in Russian]*, (1952).
- [142] A.I. Borisenko, L. V Nikolaeva, *Thin-Layer Glass Enamel and Glass Ceramic Coatings*, (1970).
- [143] H. Wang, Q. Zhang, H. Yang, H. Sun, Synthesis and microwave dielectric properties of CaSiO<sub>3</sub> nanopowder by the sol-gel process, *Ceram. Int.* 34 (2008) 1405–1408. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.05.001>.
- [144] E.K. Papynov, O.O. Shichalin, V.I. Apanasevich, N.G. Plekhova, I.Y. Buravlev, S. V. Zinoviev, V.Y. Mayorov, A.N. Fedorets, E.B. Merkulov, D.K. Shlyk, V.A. Nepomnyushchaya, Z.E. Kornakova, I.S. Afonin, I.O. Evdokimov, O. V. Korshunova, Synthetic nanostructured wollastonite: Composition, structure and “in vitro” biocompatibility investigation, *Ceram. Int.* 47 (2021) 22487–22496. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2021.04.258>.
- [145] R.G. Ribas, T.M.B. Campos, V.M. Schatkoski, B.R.C. de Menezes, T.L. do A. Montanheiro, G.P. Thim,  $\alpha$ -wollastonite crystallization at low temperature, *Ceram. Int.* 46 (2020) 6575–6580. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2019.11.143>.
- [146] K. Lin, J. Chang, J. Lu, Synthesis of wollastonite nanowires via hydrothermal microemulsion methods, *Mater. Lett.* 60 (2006) 3007–3010. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.02.034>.
- [147] A. Imhof, D.J. Pine, Ordered macroporous materials by emulsion templating, *Nature.* 389 (1997) 948–951.
- [148] O. V Mikhailov, A.I. Khamitova, Mild template synthesis in the Co II-dithiooxamide-glyoxal system in cobalt (II) hexacyanoferrate (II) gelatin-immobilized matrices, *Russ. Chem. Bull.* 48 (1999) 1975–1981.
- [149] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024–6036.
- [150] Y.D. Tretyakov, Self-organisation processes in the chemistry of materials, *Russ. Chem. Rev.* 72 (2003) 651–679.
- [151] V. Rotello, *Nanoparticles: building blocks for nanotechnology*, Springer Science & Business Media, 2004.
- [152] В.А. Авраменко, С.Ю. Братская, О.В. Войтенко, А.В. Голуб, Е.В. Каплун, В.Г. Курявый, И.В. Лукиничук, В.Ю. Майоров, Е.Б. Модин, И.А. Ткаченко, Темплатный синтез новых сорбентов и катализаторов на основе эмульсий типа «ядро-оболочка», *Вестник Инженерной Школы Дальневосточного Федерального Университета.* (2010) 81–98.
- [153] V.A. Avramenko, S.Y. Bratskaya, A.M. Egorin, S.A. Tsaryov, V.I. Sergienko, Colloid-stable nanosized selective sorbents for decontamination of bulk materials, in: *Dokl. Chem.*, Springer, 2008: pp. 251–254.
- [154] X.H. Huang, J. Chang, Synthesis of nanocrystalline wollastonite powders by citrate-nitrate gel combustion method, *Mater. Chem. Phys.* 115 (2009) 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.11.066>.
- [155] I.V. de S.R. Nascimento, W.T. Barbosa, R.G. Carrodeguas, M.V.L. Fook, M.A. Rodríguez, Synthesis of Wollastonite Powders by Combustion Method: Role of Amount of Fuel, *Int. J. Chem. Eng.* 2018 (2018) 1–8. <https://doi.org/10.1155/2018/6213568>.
- [156] R.P.S. Chakradhar, B.M. Nagabhushana, G.T. Chandrappa, K.P. Ramesh, J.L. Rao, Solution combustion derived nanocrystalline macroporous wollastonite ceramics, *Mater. Chem. Phys.* 95 (2006) 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.06.002>.
- [157] L.K. Wang, D.A. Vaccari, Y. Li, N.K. Shammass, Chemical precipitation, in: *Physicochem. Treat. Process.*, Springer, 2005: pp. 141–197.
- [158] M. Khabooshani, A.S.-M. Mesgar, Z. Mohammadi, A. Zarei, Synthesis and Characterization of Nano-Wollastonite with Mixed Morphology, in: *7th Int. Conf. Mater. Metall. Eng. (IMat 2018)*, Tehran, Iran, 2018.
- [159] A.M.M. Amin, A.A.M. El-Amir, G. Karunakaran, D. Kuznetsov, E.M.M. Ewais, In-vitro evaluation of wollastonite nanopowder produced by a facile process using cheap precursors for biomedical applications, *Ceram. Int.* 47 (2021) 18684–18692. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2021.03.201>.
- [160] X. Li, J. Chang, Synthesis of Wollastonite Single Crystal Nanowires by a Novel Hydrothermal Route, *Chem. Lett.* 33 (2004) 1458–1459. <https://doi.org/10.1246/cl.2004.1458>.
- [161] P. DYu, *Structural mineralogy of silicates and their synthetic analogs*, Nedra, Moscow (in Russ. (1986).
- [162] A. V Manankov, I.A. Rakhmanova, The conceptual phase of the life cycle of an innovative material-synthetic wollastonite, *Bull. TSU.* 368 (2013) 108–114.
- [163] V.D. Gladun, L. V Akateva, N.N. Andreeva, A.I. Kholkin, The obtaining and use of synthetic



- wollastonite from natural and man-made materials, *Chem. Technol.* (2004) 4–11.
- [164] A.I. Khol'kin, V.D. Gladun, L. V Akat'eva, Physicochemical analysis as the methodological basis of mineral processing and inorganic synthesis, *Theor. Found. Chem. Eng.* 46 (2012) 515–527.
- [165] G.M. Azarov, E. V. Maiorova, M.A. Oborina, A. V. Belyakov, Wollastonite raw materials and their applications (a review), *Glas. Ceram.* 52 (1995) 237–240. <https://doi.org/10.1007/BF00681090>.
- [166] V.D. Gladun, L.A. Bashaeva, N.N. Andreeva, Research and development of composite materials on the basis of wollastonite for multi-purpose products., *MSTU "Stankin."* 76 (1995).
- [167] S.B. Yarusova, Synthesis of Calcium Silicates in Multi-Component Systems and their Physical and Chemical Properties, in: *Ext. Abstr. Cand. Sci. Diss.*, 2010.
- [168] P.N. De Aza, A.H. De Aza, P. Pena, S. De Aza, Bioactive glasses and glass-ceramics, *Boletin-Sociedad Esp. Ceram. Y Vidr.* 46 (2007) 45.
- [169] P. BABAIEVSKY, Fillers for polymeric composite materials., *Chemistry (Easton)*. 736 (1981).
- [170] FILLERS FOR POLYMERS: properties and functions, (n.d.).  
[http://www.newchemistry.ru/letter.php?n\\_id=1697](http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=1697) (accessed January 28, 2022).
- [171] V.D. Gladun, L. V Akatyeva, N.N. Andreyeva, A.I. Kholkin, Obtaining and application of synthetic wollastonite from natural and industrial row, *Chem. Technol.* 9 (2004) 4–11.
- [172] E.C. Martinez, Reinforced polymer compositions having excellent distinctness of image, (1989).
- [173] J. Saito, Teruo (Kusatsu, J. Hayashida, Haruo (Osaka, J. Hieda, Kazuo (Nishinomiya, Aromatic polysulfone resin composition, 4820761, 1988.
- [174] L. Jingjiang, W. Xiufen, G. Qipeng, The  $\beta$ -crystalline form of wollastonite-filled polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.* 41 (1990) 2829–2835.
- [175] A.A. Berlin, Modern polymer composite materials, *Sorosovskij Obraz. Zhurnal.* (1995) 57–65.
- [176] T. Imai, F. Sawa, T. Nakano, T. Ozaki, T. Shimizu, M. Kozako, T. Tanaka, Effects of nano-and micro-filler mixture on electrical insulation properties of epoxy based composites, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 13 (2006) 319–326.
- [177] G.-W. Lee, M. Park, J. Kim, J.I. Lee, H.G. Yoon, Enhanced thermal conductivity of polymer composites filled with hybrid filler, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 37 (2006) 727–734.
- [178] N.S. Negmatov, U.M. Ibadullaev, Use of High-Quality Finely Comminuted Wollastonite as a Filler for Rubber Mixes, *Int. Polym. Sci. Technol.* 29 (2002) 23–25.
- [179] H. Dvir, M. Gottlieb, S. Daren, E. Tartakovsky, Optimization of a flame-retarded polypropylene composite, *Compos. Sci. Technol.* 63 (2003) 1865–1875.
- [180] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J.-M. Lopez-Cuesta, P. Dubois, New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 63 (2009) 100–125.
- [181] R. Zhou, X. Lai, H. Li, S. Tang, X. Zeng, Enhancement of wollastonite on flame retardancy and mechanical properties of PP/IFR composite, *Polym. Compos.* 35 (2014) 158–166.
- [182] S. Shokoohi, A. Arefazar, R. Khosrokhavar, Silane coupling agents in polymer-based reinforced composites: a review, *J. Reinf. Plast. Compos.* 27 (2008) 473–485.
- [183] I. V Pishch, Synthesis of diopside-containing ceramic pigments, *Steklo i Keramika*, [N-No. 3] Pp. 22 (1981).
- [184] I. V Pishch, G.B. Boronina, Pigments based on anorthite, *Glas. Ceram.* 39 (1982) 301–303.
- [185] N.A. Sirazhiddinov, N.N. Akramova, F.I. Velikanova, Ceramic pigments based on silicates of chain structures, *Steklo Keram.* (1992) 26.
- [186] P. I. V, B. K. E, Synthesis of cobalt-containing pigments with pyroxene structure, *Steklo, Sitaly Silikaty.* 13 (1984) 100–102.
- [187] R.B. Ladoo, Wollastonite-A New Industrial Mineral, *Engineering Min.* 12 (1950) 19.
- [188] M. Jackson, Guidelines to Formulation of Water-Borne Epoxy Primers: an Evaluation of Anti-Corrosive Pigments, *J. Prot. Coatings Linings.* 7 (1990) 54–64.
- [189] V. V Nazarenko, Anisotropic silicate fillers: special properties in coatings and coats, *LAKOKRASOCHNYE Mater. I IKH Primen.* 1 (2008) 25.
- [190] R.L. Virta, D. Revette, Wollastonite, *Min. Eng.* 58 (2006) 61–62.
- [191] C.H. Hare, S.T. Wright, An Examination of the Contribution of Functional Extender Pigments to Inhibitive Epoxy Metal Primers, *Priv. Publ. Clive H Hare.* (1983).
- [192] C. V Hare, The evolution of calcium metasilicate in paint and coatings, *Mod. Paint Coatings.* 83 (1993) 32.
- [193] C.H. Hare, Mechanisms of corrosion protection with surface-treated..., *Paint Coatings Ind.* 14 (1998) 74–82.
- [194] X. Feng, Study and Application of the Xonotlite Based Calcium Silicate Material, *Shenzhen Univ. J.* (2000).
- [195] S.K. Chakravorty, D. Chattopadhyay, Low-loss ceramics from wollastonite, *Trans. Indian Ceram. Soc.*

- 43 (1984) 165–169.
- [196] Y.D. Tretyakov, *Ceramics in the past, present and future*, *Soros Educ. Journal–Chemistry*. 6 (1998) 53–54.
- [197] E.A. Bykov, T.E. Samsonova, *Use of modern materials from GEOKOM Co. for production of ceramic ware*, *Glas. Ceram.* 63 (2006) 311–314.
- [198] K. Goto, H. Shin, H. Ishida, Y. Goto, A. Iwahashi, *Sintered ceramic body with excellent refractories (heat resistance) and machinability and method of manufacture of the same*, (1990).
- [199] L.M. Saltevskaia, Z.A. Livson, M.I. Ryschenko, *Synthesis of wollastonite and its use in ceramic bodies*, *Glas. Ceram.* 31 (1974) 114–117.
- [200] M.K. Gal'perina, N.S. Lykhina, N.P. Tarantul, *Facing tiles based on synthetic wollastonite*, *Glas. Ceram.* 37 (1980) 497–499.
- [201] M.K. Gal'perina, N.P. Tarantul, E.M. Khechumyan, *Using wollastonite synthesized from phosphogypsum for ceramic tile production*, *Glas. Ceram.* 40 (1983) 421–424.
- [202] M.I. Bariz, V.F. Pavlov, I.Y. Bushmina, A.G. Kozlova, F.S. Pares, *Tile bodies containing synthetic wollastonite*, *Glas. Ceram.* 41 (1984) 138–141.
- [203] M.K. Gal'perina, N.P. Tarantul, Y.E. Zaslavskaya, T.F. Kolesnikova, *Unbeneficiated wollastonite rocks for ceramic tile production*, *Glas. Ceram.* 44 (1987) 424–427.
- [204] E. Tasci, *The use of synthetic wollastonite in wall tile glazes*, *J. Aust. Ceram. Soc.* 50 (2014) 43–51.
- [205] T. Manfredini, M. Hanuskova, *Natural Raw Materials in “ Traditional ” Ceramic Manufacturing*, *J. Univ. Chem. Technol. Metall.* 47 (2012) 465–470. <http://dl.uctm.edu/journal/node/j2012-4/16-Manfredini-465-470.pdf>.
- [206] T.K. Dan, K. Jayachandran, *Development of wollastonite-based porcelains for low firing temperature*, *Res. Ind.* 31 (1986) 218–225.
- [207] V.L. Balkevich, A.Y. Kogos, A.B. Kliger, *Sintering of ceramic masses [based on clay] with natural and synthetic wollastonite*, *Steklo i Keramika*, [No. 1] Pp. 19 (1988).
- [208] V.Z. Abdrakhimov, *Phase composition of facing tiles based on production scrap*, *Glas. Ceram.* 47 (1990) 361–363.
- [209] B.Z. Chistyakov, *Prospects for the Use of Wollastonite*, (1982).
- [210] N.P. Bogoroditskii, N.L. Polyakova, A.M. Éidel'kind, V.G. Prokhvatilov, V.P. Petrova, *Wollastonite as a raw material for the ceramic industry*, *Glas. Ceram.* 16 (1959) 621–627.
- [211] S. C.H, *mémento roches et minéraux industriels-wollastonite*, Orléans- France, 1991.
- [212] V.M. Pogrebenkov, E.D. Mel'nik, V.I. Vereshchagin, *Use of Siberian mineral raw materials for production of self-glazing ceramic tile*, *Steklo i Keramika*. (1997) 38–40.
- [213] V.S. Bessmertnyi, M. V Seroshtan, A.A. Lyashko, V.P. Krokhin, N.M. Parshin, *Glazed wall ceramics with improved physicomechanical and decorative properties*, *Glas. Ceram.* 57 (2000) 169–171.
- [214] A.P. Merkin, N.A. Nikolaenko, *Decoration of self-glazing ceramic tiles*, *Glas. Ceram.* 48 (1991) 257–260.
- [215] J. Archez, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, J.-F. Caron, S. Rossignol, *Influence of the wollastonite and glass fibers on geopolymer composites workability and mechanical properties*, *Constr. Build. Mater.* 257 (2020) 119511.
- [216] A.H. Karle, V.B. Tungikar, *Optimization of wollastonite reinforced epoxy composites*, *Mater. Today Proc.* 45 (2021) 5153–5157.
- [217] M. Abdel Wahab, I. Abdel Latif, M. Kohail, A. Almasry, *The use of Wollastonite to enhance the mechanical properties of mortar mixes*, *Constr. Build. Mater.* 152 (2017) 304–309. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.005>.
- [218] A.M. Soliman, M.L. Nehdi, *Effects of shrinkage reducing admixture and wollastonite microfiber on early-age behavior of ultra-high performance concrete*, *Cem. Concr. Compos.* 46 (2014) 81–89.
- [219] R. Fediuk, A. Smoliakov, N. Stoyushko, *Increase in composite binder activity*, in: *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, IOP Publishing, 2016: p. 12042.
- [220] N.A. Nair, V. Sairam, *Research initiatives on the influence of wollastonite in cement-based construction material-A review*, *J. Clean. Prod.* 283 (2021) 124665.
- [221] @IMA-NA, *What is Wollastonite? - Industrial Minerals Association - North America*, (2019). [https://www.ima-na.org/page/what\\_is\\_wollastonite](https://www.ima-na.org/page/what_is_wollastonite) (accessed February 6, 2022).
- [222] S.K. Saxena, M. Kumar, D.S. Chundawat, N.B. Singh, *Utilization of wollastonite in cement manufacturing*, *Mater. Today Proc.* 29 (2020) 733–737.
- [223] N.M.P. Low, J.J. Beaudoin, *The effect of wollastonite micro-fibre aspect ratio on reinforcement of Portland cement-based binders*, *Cem. Concr. Res.* 23 (1993) 1467–1479.
- [224] N.M.P. Low, J.J. Beaudoin, *The flexural toughness and ductility of portland cement-based binders reinforced with wollastonite micro-fibres*, *Cem. Concr. Res.* 24 (1994) 250–258.
- [225] V.I. LOGANINA, *Influence of a filler based on calcium hydrosilicates on the processes of hardening of*

- lime composites, *East. Eur. J. Adv. Technol.* 4 (2012) 30–33.
- [226] R. Kumar, Wollastonite Mineral Fibre in Manufacturing of an Economical Pavement Concrete, *Int. J. Civ. Eng. Technol.* (2016).
- [227] V.I. Loganina, L.V. Makarova, R.V. Tarasov, I.S. Pyshkina, Influence of the mode of synthesis of the filler on structure and properties of limy dry construction mixes, *Contemp. Eng. Sci.* 7 (2014) 1893–1897.
- [228] N. Shangina, Y. Pukhareno, A. Kharitonov, T. Kharitonova, Dry mixes for the restoration: basic principles of design, in: *MATEC Web Conf.*, EDP Sciences, 2017: p. 3021.
- [229] M. Abdel Wahab, I. Abdel Latif, M. Kohail, A. Almasry, M.A. Wahab, I.A. Latif, M. Kohail, A. Almasry, M. Abdel Wahab, I. Abdel Latif, M. Kohail, A. Almasry, The use of Wollastonite to enhance the mechanical properties of mortar mixes, *Constr. Build. Mater.* 152 (2017) 304–309. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.005>.
- [230] V.S. Rozanova, V.A. Skorohodov, A. V Dovbysh, N.I. Demidenko, Problems of lining materials in preparation and casting of lightweight alloys, *Probl. Metall. Light. Spec. Alloy.* (1991) 223–237.
- [231] T.K. Mukhopadhyay, C.S. Prasad, T.K. Dan, Study on improvement of thermo-mechanical properties of red clay wares with the addition of wollastonite, *Res. Ind.* 40 (1995) 306–310.
- [232] Infomine(market reasercher groupe), Wollastonite en Russie, dans la CEI et dans le monde : production, marché et prévisions (7e édition), (n.d.). [https://fr-infomine-ru.translate.google.com/research/9/58?\\_x\\_tr\\_sch=http&\\_x\\_tr\\_sl=ru&\\_x\\_tr\\_tl=fr&\\_x\\_tr\\_hl=fr&\\_x\\_tr\\_pto=sc](https://fr-infomine-ru.translate.google.com/research/9/58?_x_tr_sch=http&_x_tr_sl=ru&_x_tr_tl=fr&_x_tr_hl=fr&_x_tr_pto=sc) (accessed February 5, 2022).
- [233] D. V Rosato, An overview of composites, *Handb. Compos.* (1982) 1–14.
- [234] J.E. Schoutens, Introduction to metal/matrix composite materials, (1982).
- [235] J. Hemphill, Polyurea RRIM for Automotive Body Panels, *SAE Trans.* 97 (1988) 192–196. <http://www.jstor.org/stable/44468702>.
- [236] J.E. Kogel, N.C. Trivedi, J.M. Barker, S.T. Krukowski, *Industrial minerals & rocks: commodities, markets, and uses*, SME, 2006.
- [237] M. Santoso, J.N. Anderson, Fluoroelastomer-based friction material having improved frictional properties, (1985).
- [238] T. Singh, A. Patnaik, R. Chauhan, A. Rishiraj, Assessment of braking performance of lapinus–wollastonite fibre reinforced friction composite material, *J. King Saud Univ. - Eng. Sci.* 29 (2017) 183–190. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jksues.2015.06.002>.
- [239] T. Singh, A. Tiwari, A. Patnaik, R. Chauhan, S. Ali, Influence of wollastonite shape and amount on tribo-performance of non-asbestos organic brake friction composites, *Wear.* 386–387 (2017) 157–164. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.06.011>.
- [240] N.B. Muslim, A.F. Hamzah, A.E. Al-kawaz, A. Alkawaz, N. Bayan, Study of mechanical properties of wollastonite filled epoxy functionally graded composite, *Int. J. Mech. Eng. Technol.* 9 (2018) 669–677.
- [241] P. Szymański, D. Czarnecka-Komorowska, K. Gawdzińska, A. Trubas, E. Kostecka, A review of composite materials used in brake disc pad manufacturing process, *Compos. Theory Pract.* 20 (2020).
- [242] H. Wang, X. Wu, T. Li, X. Liu, P. Cong, Effect of the matrix resin structure on the mechanical properties and braking performance of organic brake pads, *J. Appl. Polym. Sci.* 126 (2012) 1746–1753.
- [243] G. Xian, R. Walter, F. Hauptert, Comparative study of the mechanical and wear performance of short carbon fibers and mineral particles (Wollastonite, CaSiO<sub>3</sub>) filled epoxy composites, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 44 (2006) 854–863.
- [244] B.P. Ravi, S.J.G. Krishna, M.R. Patil, P.S. Kumar, C. Rudrappa, P.C. Naganoor, Beneficiation of a wollastonite from Sirohi, Rajasthan, *Int. J. Innov. Sci. Eng. Technol.* 1 (2014) 450–453.
- [245] R. Rethon, *Fillers for polymer applications*, Springer, 2017.
- [246] H. Unal, A. Mimaroglu, M. Alkan, Mechanical properties and morphology of nylon-6 hybrid composites, *Polym. Int.* 53 (2004) 56–60.
- [247] B.W. Brown, Low-density RRIM using mineral fiber filler, (1993).
- [248] J.U. Zilles, Wollastonites 11, *Fill. Polym. Appl.* (2017) 203.
- [249] J.A. Conkling, *Pyrotechnics*, Kirk-Othmer *Encycl. Chem. Technol.* (2000). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/0471238961.1625181503151411.a01>.
- [250] Y.C. Sharma, G.S. Gupta, G. Prasad, D.C. Rupainwar, Use of wollastonite in the removal of Ni (II) from aqueous solutions, *Water. Air. Soil Pollut.* 49 (1990) 69–79.
- [251] K.K. Panday, G. Prasad, V.N. Singh, Use of wollastonite for the treatment of Cu(II) rich effluents, *Water. Air. Soil Pollut.* 27 (1986) 287–296. <https://doi.org/10.1007/BF00649410>.
- [252] W. Cao, L.L. Hench, Bioactive materials, *Ceram. Int.* 22 (1996) 493–507.
- [253] L.L. Hench, Bioceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 1705–1728. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02540.x>.
- [254] L.L. Hench, Bioceramics, a clinical success, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 77 (1998) 67–74.

- [255] L.L. Hench, Bioceramics: from concept to clinic, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 1487–1510.
- [256] B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons, *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine*, San Diego, Calif. (2004) 162–164.
- [257] L.L. Hench, Bioactive Glasses and Glass-Ceramics, *Mater. Sci. Forum.* 293 (1998) 37–64. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.293.37>.
- [258] L.-C. Gerhardt, A.R. Boccaccini, Bioactive glass and glass-ceramic scaffolds for bone tissue engineering, *Materials (Basel)*. 3 (2010) 3867–3910.
- [259] E. Yılmaz, F. Çalışkan, A new functional graded dental implant design with biocompatible and antibacterial properties, *Mater. Chem. Phys.* 277 (2022) 125481.
- [260] P. Li, F. Zhang, The electrochemistry of a glass surface and its application to bioactive glass in solution, *J. Non. Cryst. Solids.* 119 (1990) 112–118. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90247-J](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90247-J).
- [261] M. Palard, Synthèse et frittage d'hydroxyapatites phosphocalciques silicatées, (2007) 196. <https://doi.org/2007-72>.
- [262] C. Ohtsuki, T. Kokubo, T. Yamamuro, Mechanism of apatite formation on CaOSiO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses in a simulated body fluid, *J. Non. Cryst. Solids.* 143 (1992) 84–92. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80556-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80556-3).
- [263] L.L. Hench, J. Wilson, *An Introduction to Bioceramics*, An Introd. to Bioceram. (2012). <https://doi.org/10.1142/2028>.
- [264] X. Liu, C. Ding, Morphology of apatite formed on surface of wollastonite coating soaked in simulate body fluid, *Mater. Lett.* 57 (2002) 652–655. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00848-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00848-0).
- [265] T. Kokubo, S. Ito, M. Shigematsu, S. Sakka, T. Yamamuro, Mechanical properties of a new type of apatite-containing glass-ceramic for prosthetic application, *J. Mater. Sci.* 20 (1985) 2001–2004.
- [266] P.D. Sarkisov, N.Y. Mikhailenko, V.M. Khavala, Biological activity of glass-and siall-based materials, *Glas. Ceram.* 50 (1993) 372–379.
- [267] P.N. De Aza, F. Guitián, S. De Aza, Phase diagram of wollastonite—tricalcium phosphate, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 1653–1656.
- [268] V. V Shumkova, V.M. Pogrebenkov, A. V Karlov, V.V. Kozik, V.I. Vereshchagin, Hydroxyapatite-wollastonite bioceramics, *Glas. Ceram.* 57 (2000) 350–353.
- [269] M. Taczra, K. Choleva, W. Mosgava, Application of the sol–gel method to obtain glass-crystalline bioactive materials, in: *Proc. 17th Int. Congr. Glas.*, 1995: pp. 288–293.
- [270] H. Ohgushi, Y. Dohi, T. Yoshikawa, S. Tamai, S. Tabata, K. Okunaga, T. Shibuya, Osteogenic differentiation of cultured marrow stromal stem cells on the surface of bioactive glass ceramics, *J. Biomed. Mater. Res. An Off. J. Soc. Biomater. Japanese Soc. Biomater.* 32 (1996) 341–348.
- [271] I.M. Bendary, I.M. Garcia, F.M. Collares, A. Takimi, S.M.W. Samuel, V.C.B. Leitune, Wollastonite as filler of an experimental dental adhesive, *J. Dent.* 102 (2020) 103472.
- [272] T. Kokubo, M. Shigematsu, Y. Nagashima, M. Tashiro, T. Nakamura, T. Yamamuro, S. Higashi, Apatite-and wollastonite-containing glass-ceramics for prosthetic application, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* 60 (1982) 260–268.
- [273] M. Neo, T. Nakamura, C. Ohtsuki, T. Kokubo, T. Yamamuro, Apatite formation on three kinds of bioactive material at an early stage in vivo: a comparative study by transmission electron microscopy, *J. Biomed. Mater. Res.* 27 (1993) 999–1006.
- [274] P. Li, C. Ohtsuki, T. Kokubo, K. Nakanishi, N. Soga, T. Nakamura, T. Yamamuro, Process of formation of bone-like apatite layer on silica gel, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 4 (1993) 127–131.
- [275] T. Kokubo, A/W glass-ceramic: processing and properties, in: *An Introd. to Bioceram.*, World Scientific, 1993: pp. 75–88.
- [276] C. Loty, J. Sautier, H. Boulekbache, T. Kokubo, H. Kim, N. Forest, *In vitro* bone formation on a bone-like apatite layer prepared by a biomimetic process on a bioactive glass–ceramic, *J. Biomed. Mater. Res. An Off. J. Soc. Biomater. Japanese Soc. Biomater.* 49 (2000) 423–434.
- [277] Z. Jin, R. Wu, J. Shen, X. Yang, M. Shen, W. Xu, R. Huang, L. Zhang, G. Yang, C. Gao, Z. Gou, S. Xu, Nonstoichiometric wollastonite bioceramic scaffolds with core-shell pore struts and adjustable mechanical and biodegradable properties, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 88 (2018) 140–149. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2018.08.018>.
- [278] I.H.M. Aly, L. Abed Alrahim Mohammed, S. Al-Meer, K. Elsaid, N.A.M. Barakat, Preparation and characterization of wollastonite/titanium oxide nanofiber bioceramic composite as a future implant material, *Ceram. Int.* 42 (2016) 11525–11534. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.060>.
- [279] Z. Tatli, O. Bretcanu, F. Çalışkan, K. Dalgarno, Fabrication of porous apatite-wollastonite glass ceramics using a two steps sintering process, *Mater. Today Commun.* 30 (2022) 103216.



- <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103216>.
- [280] E.K. Papynov, O.O. Shichalin, V.I. Apanasevich, I.S. Afonin, I.O. Evdokimov, V.Y. Mayorov, A.S. Portnyagin, I.G. Agafonova, Y.E. Skurikhina, M.A. Medkov, Synthetic CaSiO<sub>3</sub> sol-gel powder and SPS ceramic derivatives: “In vivo” toxicity assessment, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 29 (2019) 569–575. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2019.07.004>.
- [281] M. Magallanes-Perdomo, A.H. De Aza, A.Y. Mateus, S. Teixeira, F.J. Monteiro, S. De Aza, P. Pena, *In vitro* study of the proliferation and growth of human bone marrow cells on apatite-wollastonite-2M glass ceramics, *Acta Biomater.* 6 (2010) 2254–2263. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.12.027>.
- [282] U. ANJANEYULU, S. SASIKUMAR, Bioactive nanocrystalline wollastonite synthesized by sol-gel combustion method by using eggshell waste as calcium source, *Bull. Mater. Sci.* 37 (2014) 207–212. <https://doi.org/10.1007/s12034-014-0646-5>.
- [283] R. V NAUMAN, P. DEBYE, Light-scattering investigations of carefully filtered sodium silicate solutions., *J. Phys. Colloid Chem.* 55 (1951) 1–9. <https://doi.org/10.1021/j150484a001>.
- [284] D. Böschel, M. Janich, H. Roggendorf, Size distribution of colloidal silica in sodium silicate solutions investigated by dynamic light scattering and viscosity measurements, *J. Colloid Interface Sci.* 267 (2003) 360–368. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.07.016>.
- [285] U.S.I.C. Co, Ethyl Alcohol Handbook, U.S.I. Chemicals, 1981. [https://books.google.be/books?id=dr\\_SnQEACAAJ](https://books.google.be/books?id=dr_SnQEACAAJ).
- [286] E. Koller, Aide-mémoire de génie chimique - 4e éd., Dunod, 2013. <https://books.google.be/books?id=rR9CAQAAQBAJ>.
- [287] N. Board, Modern Technology of waste management : pollution control, Recycling, Treatment and Utilization, Asia Pacific Business Press, 2003. <https://books.google.be/books?id=O7SPDAAAQBAJ>.
- [288] V. Kanchanason, J. Plank, Role of pH on the structure, composition and morphology of C-S-H-PCE nanocomposites and their effect on early strength development of Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 102 (2017) 90–98. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.09.002>.
- [289] H. Matsuyama, J.F. Young, Effects of pH on precipitation of quasi-crystalline calcium silicate hydrate in aqueous solution, *Adv. Cem. Res.* 12 (2000) 29–33.
- [290] E. Ntalias, P.G. Koutsoukos, Spontaneous precipitation of calcium silicate hydrate in aqueous solutions, *Cryst. Res. Technol.* 45 (2010) 39–47. <https://doi.org/10.1002/crat.200900538>.
- [291] E. Gallucci, X. Zhang, K.L. Scrivener, Effect of temperature on the microstructure of calcium silicate hydrate (C-S-H), *Cem. Concr. Res.* 53 (2013) 185–195. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.06.008>.
- [292] R.J. Myers, E. L’Hôpital, J.L. Provis, B. Lothenbach, Effect of temperature and aluminium on calcium (alumino)silicate hydrate chemistry under equilibrium conditions, *Cem. Concr. Res.* 68 (2015) 83–93. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.10.015>.
- [293] S. Zhu, Y. Fang, Y. Guo, X. Ma, Preparation of nano-calcium silicate hydrate and its application in concrete, in: *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, IOP Publishing, 2019; p. 22052.
- [294] F.P. Capote, M.D.L. De Castro, Analytical applications of ultrasound, Elsevier, 2007.
- [295] J. Lee, Importance of sonication and solution conditions on the acoustic cavitation activity, *Handb. Ultrason. Sonochemistry.* (2016) 137–175.
- [296] T. Leong, M. Ashokkumar, S. Kentish, The fundamentals of power ultrasound-A review, (2011).
- [297] C. Cogné, S. Labouret, R. Peczalski, O. Louisnard, F. Baillon, F. Espitalier, Theoretical model of ice nucleation induced by acoustic cavitation. Part 1: Pressure and temperature profiles around a single bubble, *Ultrason. Sonochem.* 29 (2016) 447–454.
- [298] V.S. Nalajala, V.S. Moholkar, Investigations in the physical mechanism of sonocrystallization, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 345–355.
- [299] R. Jamshidi, D. Rossi, N. Saffari, A. Gavriilidis, L. Mazzei, Investigation of the effect of ultrasound parameters on continuous sonocrystallization in a millifluidic device, *Cryst. Growth Des.* 16 (2016) 4607–4619.
- [300] I. Houcine, E. Plasari, R. David, J. Villermaux, Influence of mixing characteristics on the quality and size of precipitated calcium oxalate in a pilot scale reactor, *Chem. Eng. Res. Des.* 75 (1997) 252–256.
- [301] M. Ashokkumar, J. Lee, S. Kentish, F. Grieser, Bubbles in an acoustic field: an overview, *Ultrason. Sonochem.* 14 (2007) 470–475.
- [302] R. Tronson, M. Ashokkumar, F. Grieser, Comparison of the effects of water-soluble solutes on multibubble sonoluminescence generated in aqueous solutions by 20-and 515-kHz pulsed ultrasound, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 11064–11068.
- [303] A. Brotchie, F. Grieser, M. Ashokkumar, Effect of power and frequency on bubble-size distributions in acoustic cavitation, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 84302.
- [304] S. Hatanaka, K. Yasui, T. Tuziuti, T. Kozuka, H. Mitome, Quenching mechanism of multibubble sonoluminescence at excessive sound pressure, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) 3856.

- [305] M. Ciobanu, E. Bobu, F. Ciolacu, In-situ cellulose fibres loading with calcium carbonate precipitated by different methods, *Cellul. Chem. Technol.* 44 (2010) 379.
- [306] Y.F. Houst, Le retrait de carbonatation, *Chantiers (Suisse)*. 20 (1989) 55–60.
- [307] G. Montes-Hernandez, R. Chiriac, F. Toche, F. Renard, Gas–solid carbonation of Ca (OH) 2 and CaO particles under non-isothermal and isothermal conditions by using a thermogravimetric analyzer: Implications for CO2 capture, *Int. J. Greenh. Gas Control*. 11 (2012) 172–180.
- [308] D. Snoeck, L. Velasco, A. Mignon, S. Van Vlierberghe, P. Dubruel, P. Lodewyckx, N. Belie, Effect of the drying technique on the sorption properties in cementitious materials, 2013.
- [309] A. Morandea, M. Thiéry, P. Dangla, Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties, *Cem. Concr. Res.* 56 (2014) 153–170. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.11.015>.
- [310] A.C. Courault, Simulation expérimentale des C–S–H dans les betons modernes: etude de la composition et des proprietes a l'équilibre dans des milieux complexes, Univ. Bourgogne, Dijon. (2000).
- [311] G.W. Groves, D.I. Rodway, I.G. Richardson, The carbonation of hardened cement pastes, *Adv. Cem. Res.* 3 (1990) 117–125. <https://doi.org/10.1680/adcr.1990.3.11.117>.
- [312] K. Suzuki, T. Nishikawa, S. Ito, Formation and carbonation of C-S-H in water, *Cem. Concr. Res.* 15 (1985) 213–224. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-8846\(85\)90032-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-8846(85)90032-8).
- [313] A.M. Dunster, An investigation of the carbonation of cement paste using trimethylsilylation, *Adv. Cem. Res.* 2 (1989) 99–106.
- [314] H.F.W. Taylor, Proposed structure for calcium silicate hydrate gel, *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (1986) 464–467.
- [315] E. Tajuelo Rodriguez, Relation between composition, structure and morphology in C-S-H, *Sch. Eng.* (2015). <http://etheses.whiterose.ac.uk/id/eprint/9292>.
- [316] E. Tajuelo Rodriguez, K. Garbev, D. Merz, L. Black, I.G. Richardson, Thermal stability of C-S-H phases and applicability of Richardson and Groves' and Richardson C-(A)-S-H(I) models to synthetic C-S-H, *Cem. Concr. Res.* 93 (2017) 45–56. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.12.005>.
- [317] K. Garbev, G. Beuchle, M. Bornefeld, L. Black, P. Stemmermann, G. Beuchle, P. Stemmermann, Cell Dimensions and Composition of Nanocrystalline Calcium Silicate Hydrate Solid Solutions. Part I: Synchrotron-Based X-Ray Diffraction, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 3015–3023. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02484.x>.
- [318] J. Haas, Etude expérimentale et modélisation thermodynamique du système CaO-SiO2-(Al2O3)-H2O, (2012).
- [319] X. Guo, Z. Wang, J. Wu, J. Wang, Y.-J.J. Zhu, T.-K.K. Sham, Imaging of drug loading distributions in individual microspheres of calcium silicate hydrate – an X-ray spectromicroscopy study, *Nanoscale*. 7 (2015) 6767–6773. <https://doi.org/10.1039/C4NR07471H>.
- [320] E. Tajuelo Rodriguez, I.G. Richardson, L. Black, E. Boehm-Courjault, A. Nonat, J. Skibsted, Composition, silicate anion structure and morphology of calcium silicate hydrates (C-S-H) synthesised by silica-lime reaction and by controlled hydration of tricalcium silicate (C3S), *Adv. Appl. Ceram.* 114 (2015) 362–371. <https://doi.org/10.1179/1743676115y.0000000038>.
- [321] P. Viseshchitra, Characterization of the 3D nanostructure of Calcium Silicate Hydrates by using Transmission Electron Microscope (TEM), University of California, Berkeley, 2021.
- [322] F. Méducin, B. Bresson, N. Lequeux, M. De Noirfontaine, H. Zanni, Calcium silicate hydrates investigated by solid-state high resolution 1H and 29Si nuclear magnetic resonance, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 631–638.
- [323] Y. He, L. Lu, L.J. Struble, J.L. Rapp, P. Mondal, S. Hu, Effect of calcium–silicon ratio on microstructure and nanostructure of calcium silicate hydrate synthesized by reaction of fumed silica and calcium oxide at room temperature, *Mater. Struct.* 47 (2014) 311–322. <https://doi.org/10.1617/s11527-013-0062-0>.
- [324] R. Shahsavari, Morphogenesis of Cement Hydrate: From Natural C-S-H to Synthetic C-S-H, in: S.H.H.E.-H.E.-D.M.S.E.-R.O.A. Rahman (Ed.), *IntechOpen, Rijeka*, 2018: p. Ch. 6. <https://doi.org/10.5772/intechopen.77723>.
- [325] N. Giraud, S. Bergdolt, F. Laye, P. Krolla, J. Lahann, P. Thissen, Dehydration and dehydroxylation of C-S-H phases synthesized on silicon wafers, *Appl. Surf. Sci.* 433 (2018) 589–595. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.039>.
- [326] P. Yu, R.J. Kirkpatrick, B. Poe, P.F. McMillan, X. Cong, Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 742–748. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01826.x>.
- [327] R. Khoshnazar, J.J. Beaudoin, L. Raki, R. Alizadeh, Characteristics and Engineering Performance of C-S-H/Aminobenzoic Acid Composite Systems, *J. Adv. Concr. Technol.* 13 (2015) 415–420. <https://doi.org/10.3151/jact.13.415>.
- [328] S. Shaw, S.M. Clark, C.M.B. Henderson, Hydrothermal formation of the calcium silicate hydrates,



- tobermorite ( $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) and xonotlite ( $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ ): An in situ synchrotron study, *Chem. Geol.* 167 (2000) 129–140. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00205-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00205-3).
- [329] A. Hartmann, D. Schulenberg, J.-C. Buhl, Investigation of the transition reaction of tobermorite to xonotlite under influence of additives, *Adv. Chem. Eng. Sci.* 5 (2015), Nr. 2. 5 (2015) 197–214.
- [330] X. Guo, J. Wu, Y.-M. Yiu, Y. Hu, Y.-J. Zhu, T.-K. Sham, Effects of polymer intercalation in calcium silicate hydrates on drug loading capacities and drug release kinetics: an X-ray absorption near edge structure study, *Can. J. Chem.* 95 (2017) 1122–1129.
- [331] N.Y. Mostafa, A.A. Shaltout, H. Omar, S.A. Abo-El-Enein, Hydrothermal synthesis and characterization of aluminium and sulfate substituted 1.1 nm tobermorites, *J. Alloys Compd.* 467 (2009) 332–337. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.11.130>.
- [332] A. Madadi, J. Wei, Characterization of Calcium Silicate Hydrate Gels with Different Calcium to Silica Ratios and Polymer Modifications, *Gels* . 8 (2022). <https://doi.org/10.3390/gels8020075>.
- [333] A. Hartmann, D. Schulenberg, J.-C. Buhl, Synthesis and Structural Characterization of CSH-Phases in the Range of  $C/S = 0.41 - 1.66$  at Temperatures of the Tobermorite Xonotlite Crossover, *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* 03 (2015) 39–55. <https://doi.org/10.4236/msce.2015.311006>.
- [334] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [335] M.-R. Babaa, Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono-et multiparois, (2004).
- [336] E.T. Stepkowska, J.M. Blanes, F. Franco, C. Real, J.L. Pérez-Rodríguez, Phase transformation on heating of an aged cement paste, *Thermochim. Acta.* 420 (2004) 79–87.
- [337] T. Kokubo, Protocol for preparing simulated body fluid (SBF), *Dep. Mater. Chem. Grad. Sch. Eng. Kyoto Univ. Japan.* (1990).
- [338] T. Kokubo, H. Takadama, How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?, *Biomaterials.* 27 (2006) 2907–2915. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017>.
- [339] C.D. Wagner, D.E. Passoja, H.F. Hillery, T.G. Kinisky, H.A. Six, W.T. Jansen, J.A. Taylor, Auger and photoelectron line energy relationships in aluminum–oxygen and silicon–oxygen compounds, *J. Vac. Sci. Technol.* 21 (1982) 933–944.
- [340] A.C. Using, W. Rose, L. Black, K. Garbev, I. Gee, Universities of Leeds, Sheffield and York Surface carbonation of synthetic C-S-H samples : A Comparison between Fresh and Aged C-S-H Using X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Concrete.* 38 (2008) 745–750. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.02.003>.
- [341] J.A. Taylor, G.M. Lancaster, A. Ignatiev, J.W. Rabalais, C.D. Wagner, D.E. Passoja, H.F. Hillery, T.G. Kinisky, H.A. Six, W.T. Jansen, J.A. Taylor, M.I. Sosulnikov, Y.A. Teterin, I. Sohn, D.J. Min, T.A. Clarke, E.N. Rizkalla, Interactions of ion beams with surfaces. Reactions of nitrogen with silicon and its oxides, *Chem. Phys. Lett.* 317 (1978) 1776–1784.
- [342] L. Black, K. Garbev, G. Beuchle, P. Stemmermann, D. Schild, X-ray photoelectron spectroscopic investigation of nanocrystalline calcium silicate hydrates synthesised by reactive milling, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 1023–1031. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.03.018>.

## Annexe

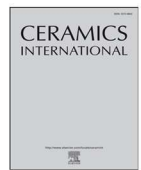
## • Travaux publiés

Ceramics International 46 (2020) 12618–12625



Contents lists available at ScienceDirect

Ceramics International

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/ceramint](http://www.elsevier.com/locate/ceramint)

## A modified wet chemical synthesis of Wollastonite ceramic nanopowders and their characterizations



Mehieddine Bouatrous<sup>a,b,\*</sup>, Ferhat Bouzerara<sup>c</sup>, Arvind K. Bhakta<sup>a</sup>, Florimond Delobel<sup>d</sup>, Joseph Delhalle<sup>a</sup>, Zineb Mekhalif<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Laboratory of Chemistry and Electrochemistry of Surfaces (CES), NISM, University of Namur, 61 Rue de Bruxelles, B-5000, Namur, Belgium

<sup>b</sup>Laboratoire d'étude des matériaux, Jijel University, 18000, Algeria

<sup>c</sup>Laboratory of Condensed Matter Physics and Nanomaterials, Jijel University, 18000, Algeria

<sup>d</sup>Belgian Ceramic Research Centre, Avenue Gouverneur Cornez, B-7000, Mons, Belgium

## ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Wollastonite  
Microstructure  
Ceramics  
  
Phase transformation  
Wet chemical synthesis  
  
Nanopowders

## ABSTRACT

A simple, cost effective, reproducible, eco-friendly and very efficient novel modified wet chemical synthesis of high purity Wollastonite ceramics nanopowders is developed. The precursors used to synthesize calcium silicate hydrate (C-S-H) in this work are calcium chloride and sodium-disilicate. The method utilizes moderate heat comparatively with the methods reported in the literature. The resulting powders were calcined at different temperatures, characterized by XRD, FTIR, SEM, TEM, EDX, TGA/DTA, and N<sub>2</sub> adsorption. XRD patterns for samples calcined show the formation of crystalline Wollastonite. Furthermore, XRD reveal that β-CaSiO<sub>3</sub> occurs at 800 °C, then at 1200 °C, it transforms completely to α-CaSiO<sub>3</sub>. The method is applicable for bulk synthesis at cheaper cost, which opens interesting perspectives for applications in the several industrial fields such as ceramics, paints, plastics, biomaterials, composites, to name few.

## 1. Introduction

Wollastonite is a calcium silicate mineral (CaSiO<sub>3</sub>) which can be natural or synthetic. The main components of Wollastonite are SiO<sub>2</sub> and CaO; the theoretical content of CaO is 48.25% while that of SiO<sub>2</sub> is 51.75%. The melting point of pure Wollastonite is 1540 °C [1,2]. It has two polymorphic forms, namely: α-CaSiO<sub>3</sub> (pseudo-Wollastonite) and β-CaSiO<sub>3</sub> [2]. They have identical chemical composition, stoichiometry but different crystalline structures [2,3].

Wollastonite is an interesting ceramic material, due to its unique properties such as high whiteness, low thermal expansion, low shrinkage, low dielectric constant, thermal stability and inertness [2,4]. Accordingly, it is useful in various fields including medical engineering, electronics, ceramics, chemicals, materials construction, polymers [4,5], tissue engineering, and bone-tissue-related applications [6].

Different procedures have been used to prepare Wollastonite ceramics. Previously, the synthesis of Wollastonite was achieved by solid state reaction of CaO and SiO<sub>2</sub> powders heated at elevated temperatures (above 1100 °C) and for long times [7], which causes sintering and aggregation of reactive particles. By contrast, wet chemical routes, such as sol-gel [8–10], co-precipitation [11,12], hydrothermal [13] and

solution combustion [14], remain the adequate techniques for the synthesis of high purity components, because they provide better homogeneity, composition control, and a lower processing temperature that in more reactive powders.

Kaili Lin et al. and Li Xiaoke et al. [15,16] have synthesized successfully Wollastonite by a hydrothermal micro-emulsion and hydrothermal methods respectively; this approach is considered as an effective, convenient and soft synthetic technology. Yusuke [17] have synthesized Wollastonite powders by firing (1400 °C) co-precipitated gel, obtained from Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and (TEOS) reagents. Hamisah et al. [18] and Shamsudin et al. [19] have synthesized α-Wollastonite and β-Wollastonite, respectively, from rice husk ash and limestone. However, the use of expensive and toxic raw materials and complicated processing technologies are not appropriate for commercial purposes. Nowadays, researchers are trying to find alternative processes with less expensive, non-toxic, and abundantly available raw materials. In a recent study, Nilormis [20] report the synthesis of 100% phase pure calcium silicate without using any surfactant or peptizer at low temperature.

In the present work, we report on the synthesis of β-Wollastonite and α-Wollastonite powders with high purity using abundant raw materials through a new modified wet chemistry route, using inexpensive

\* Corresponding author. Laboratory of Chemistry and Electrochemistry of Surfaces (CES), NISM, University of Namur, 61 Rue de Bruxelles, B-5000, Namur, Belgium.

E-mail address: [mehieddine.bouatrous@unamur.be](mailto:mehieddine.bouatrous@unamur.be) (M. Bouatrous).

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.026>

Received 16 December 2019; Received in revised form 30 January 2020; Accepted 3 February 2020

Available online 07 February 2020

0272-8842/© 2020 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.