

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ 20 AOÛT 1955 SKIKDA
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des Polymères

*SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'UNE
CHARGE INORGANIQUE À BASE DE
WOLLASTONITE POUR POLYMÈRES*

Soutenu le 26/06/2023

Réalisé par :

- *BRIGHET Abir*
- *YOUNES Ramzi*
- *BOUTELDJA Asma*

Encadré par :

- *Bouatrous Mehieddine*

Année Universitaire 2022- 2023

Remerciements

On dit souvent que le trajet est aussi important que la destination. Les années de l'étude en master nous ont permis de bien comprendre la signification de cette phrase toute simple. Ce parcours, en effet, ne s'est pas réalisé sans défis et sans soulever de nombreuses questions pour lesquelles les réponses nécessitent de longues heures d'étude.

Nous tenons à la fin de ce travail de Master à remercier Allah le tout puissant de nous avoir donné la foi et de nous avoir permis d'en arriver là.

*En premier lieu nous tenons à remercier le **docteur BOUA-TROUS**, notre encadreur avec qui nous avons eu le plaisir de mener tous nos travaux de mémoire pour son soutien, son effort et le temps qu'il a sacrifiés pour nous afin d'aboutir ce travail.*

*Nous tenons à remercier également les membres de **jury** qui nous ont fait un grand honneur en acceptant la valorisation de ce modeste travail.*

Nous souhaitons également faire part de nos reconnaissances à tous les enseignants qui nous ont éclairés la voie du savoir durant notre cycle.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à toutes celles et ceux qui nous ont apporté leur soutien, leur amitié ou leur expérience tout au long de ce travail de mémoire.

Dédicace Aïr

A mes très chers parents : honorables, aimables : vous représentez pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Vos prières et votre bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études. Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vous méritez pour tous les sacrifices que vous n'avez cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte. Vous avez fait plus qu'une mère et père puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études. Je vous dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, vous préserver et vous accorder santé, longue vie et bonheur.

A tous les membres de ma famille, petits et grands Veuillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon affection.

A l'espoir de ma vie et à mes chères amies et voisines.

A mes grands-parents et mes tantes et oncles

A tous je dédie ce modeste travail.

Dédicace

Je dédie mon diplôme et ma joie

*À mon très cher père ♥ **Djamel**♥*

*À ma très chère mère ♥ **Farida**♥*

*À ma chère sœur ♥ **Amina**♥*

*À mes chers frères ♥ **Tahar, Abdallah, Messaoud, Nidal**♥*

*À ma grande mère ♥ **Mimi**♥*

*À ma chère fiancée ♥ **Sara**♥*

*À l'encadreur, qui nous a beaucoup aidés ♥ **Mr Bouatrous**♥*

À tous les membres de ma famille.

*Je ne dois pas oublier mes amis, mes professeurs et tous ceux
qui m'ont soutenu et encouragé dans ma vie et m'ont donné un
coup de pouce.*

*Et à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la
réalisation de ce travail.*

Tous ceux que j'aime ♥

Ramzi♥ ... ♥ ... ♥

Dédicace

Je dédie mon diplôme et ma joie

*À mon très cher père ♥ **Daif**♥*

*À ma très chère mère ♥ **Hakima**♥*

*À ma chères sœurs ♥**Hala , Layla**♥*

*À mes chers frères ♥,**Faycal, Yacine, Nadir, Mahdi**♥*

*À mon fiancée ♥**Hani**♥*

*À l'encadreur, qui nous a beaucoup aidés ♥**Mr Bouatrous**♥*

À tous les membres de ma famille.

*Je ne dois pas oublier mes amis, mes professeurs et tous ceux
qui m'ont soutenu et encouragé dans ma vie et m'ont donné un
coup de pouce.*

ASMA♥

ع كان الهدف الأساسي من هذا العمل تصنيع مسحوق ولاستانيت (سيليكات الكالسيوم) قصد توجيهه للتطبيقات الصناعية كمواد مالئة (مدعمة) في البوليمرات. حيث قمنا بتحضير مسحوق ولاستانيت عن طريق المعالجة الحرارية لمركب C-S-H الذي تم تحضيره بدوره بواسطة طريقة الترسيب في الوسط المائي. والتي من خلالها، تم الحصول على سيليكات الكالسيوم عالية النقاء (ولاستانيت). بعد ذلك، تم تمييز هذه المادة من وجهة نظر فيزيائية كيميائية على غرار:

SEM / EDX، TEM XRD

الكلمات المفتاحية: ولاستانيت ، C-S-H ، مضافات البوليمر ، سيليكات الكالسيوم

Fr L'objectif de ce travail a été la synthèse d'une poudre de wollastonite (silicate de calcium) pour des applications industrielles comme charge dans les polymères. Nous avons synthétisé une poudre de wollastonite par la calcination d'un C-S-H obtenue à son tour par une méthode de précipitation aqueuse. D'où, un métasilicate de calcium (wollastonite) de haute pureté a été obtenu. Par la suite, ce matériau a été caractérisé d'un point de vue physicochimique (DRX, TEM, SEM/EDX).

Mots clés : *Wollastonite, C-S-H, Charge polymère, silicate de calcium*

En The aim of this work was the synthesis of a wollastonite powder (calcium silicate) as filler in polymers for industrial applications. We had synthesized a wollastonite powder by the calcination of a calcium silicate hydrated (C-S-H) obtained by an aqueous precipitation method. Hence, a high purity calcium metasilicate (wollastonite) was obtained. Subsequently, this material was characterized from a physicochemical point of view (XRD, TEM, SEM/EDX).

Keywords: *Wollastonite, C-S-H, Polymer filler, calcium silicate*

Remerciement	
Dédicace	
Résumé	
Liste des Figure	
Liste des Tableaux	
Introduction Générale	01

Chapitre 1

I.1. Introduction	03
I.2 .Définition du polymère	03
I.3. Degré de polymérisation(DPn) des polymères	03
I.4. La masse molaire des polymères	04
I.5. Classification des polymères	05
I.5.1. classification selon leurs origines	05
I.5.2. Classification selon la structure des polymères	05
I.5.3. Selon les propriétés thermiques et mécaniques des polymères	07
I.6. Mode d'élaboration des polymères	08
I.7 .Transformation des polymères Les thermoplastiques	11
I.7.1. Quelques technique de transformation des polymères	11
I.7.1.1. Injection par moulage	11
I.7.1.2. Injection soufflage	12
I.7.1.3. I' extrusion	12
I.7.1.4. Thermoformage	13
I.7.1.5. Le calandrage	14
I.8. Les renforts (charges) des polymères	14
I.8.1. Polymère renforcé en verre	16
I.8.2. Polymère renforcé en carbone	17
I.8.3. Les polymères renforcés en carbone de calcium(CaCo3)	18
I.8.4. Les polymères renforcés en talc	18
I.8.5. Les polymères renforcés en mica	18

Chapitre 2

II.1. La Wollastonite	20
II .2 .Structure cristallographique de la wollastonite	20
II .2.1. Cristallographie	20
II .2.2.Polymorphes	22

II .2.3. Chimiquement	25
II.2.4. Production	26
II.2.5. Consommation	26
II. Synthèse	28
II .1. Méthodes à haute température en phase solide	28
II .2. Méthodes de synthèse par la méthode hydrothermale	30
II .3. Méthodes de synthèse sol gel	30
II.4. Méthodes de synthèse par la méthode de microémulsions	31
II .5. Méthodes de synthèse par combustion en solution	33
II .6. Méthodes de synthèse par la précipitation chimique	33
II .7. Méthodes de synthèse par la méthode de précipitation	34

Chapitre 3

III. Synthèse de la wollastonite	35
III.1. Mode opératoire	35
III.2. Inventaire	35
III.3. Déroulement du protocole de la méthode	37
III.3.1. Mise en solution des réactifs	38
III.3.2. Synthèse	39
III.3.3. Maturation du produit	39
III.3.4. Filtration de la poudre synthétisée via le système de Büchner	39
III.3.5. Elimination des sels et résidus par lavage	41
III.3.6. Séchage et stockage des poudres	42
III.3.7. Calcination des poudres	43

Chapitre 4

IV. Techniques de caractérisations structurales	44
IV.1. Diffraction des Rayons X (DRX)	44
IV.1.1. Principe	44
IV.1.2. Mesure et appareillage	45
IV.1.3. Identification structurale	46
IV.1.4. Indexation et détermination des paramètres de maille	47
IV.1.5. Taille des cristallites	48
IV.2 .Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	48
IV.2.1. Principe du MEB	48
IV.2.2. Appareillage et préparation des échantillons	50

IV.3. Microscopie Électronique en Transmission (MET)	50
IV.4. Préparation des échantillons	51
V.5. Résultats et discussion	54
V.5.1. Introduction	54
V.5.2. Analyse structurale par la diffraction des rayons X (DRX)	55
V.5.3. Morphologie par microscopie électronique	56
V.5.4. Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS)	60
Conclusion Générale	64
BIBLIOGRAPHIE		

Chapitre 1

Figure I.1: Modèle schématique de la synthèse d'un polymère	03
Figure I.2: Distribution des masses molaires dans un polymère	05
Figure I.3 : Homopolymère polystyrène	06
Figure I.4: Polymère linéaire	06
Figure I.5: Schémas d'une structure moléculaire	07
Figure I.6 : Principaux groupes des polymères	08
Figure I.7 : Schéma d'une presse a injection par moulage	11
Figure I.8 : Schéma d'une injection soufflage	12
Figure I.9: I' extrusion	12
Figure I.10 : Thermoformage	13
Figure I.11 : Calandrage	14
Figure: I.12 Particules de talc : structure atomique et observation au MEB	18

Chapitre 2

Figure II.1 : Disposition des tétraèdres dans une chaîne de Wollastonite	21
Figure II.2 : Structures cristallines de : (a) wollastonite:(b) parawollastonite le long de l'axe c	22
Figure II.3 : Diffractogramme (XRD) : (a) Référence de Pseudowollastonite (b) référence de wollastonite-2M (JCPDS 43-1460) (c) Référence de Wollastonite-A1	25
Figure 0.4 : Diagramme de phase du système CaO-SiO ₂	29

Chapitre 3

Figure III.1: Les réactifs utilisés lors de ce travail	36
Figure III.2 : Equipements utilisés a)Agitateur/plaque chauffante b) dispositif de synthèse c) Etuve électrique	37
Figure III.3 : Equipements utilisés plaque chauffante b) Balance anaclitique	38
FigureIII.4 : a) L'entonnoir Bucher b) pH-mètre c) pate de C-S-H brute	41
FigureIII.5: b) Poudre C-S-H après séchage c) Echantillon témoins du milieu réactionnel	42
FigureIII.6 : a) Procédure de séchage dans l'étuve b)C-S-H après séchage	43
FigureIII.7: a) Four à moufle b) creuset dans le moufl c Wollastonite	43

Chapitre 4

Figure IV.1 : Principe du diffractomètre de poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano	45
---	-------	----

Figure IV.2 : Photographie du diffractomètre Panalytical X'Pert PRO MPD utilisé pour l'enregistrement des diagrammes RX	46
Figure IV.3 : Diffractogramme expérimental DRX d'une poudre de Wollastonite	47
Figure IV. 4: Schéma de principe du microscope électronique à balayage	49
Figure IV.5 : Chambre de métallisation sous vide Quorum model Q150T ES	52
Figure IV.6: Grilles en cuivre pour TEM	52
Figure IV.7 : Microscopie électronique en transmission (Tecnai 10 TEM)	53
Figure IV.8 : Microscopie électronique à balayage JEOL JSM 7400F	53
Figure 09 : Schéma de la colonne d'un microscope électronique en transmission	54
Figure V. 1: Diffractogramme XRD du matériau synthétisé	56
Figure V.2: Images montrant l'allure de la poudre après calcination à 1000°C	58
Figure V.3: Images SEM montrant la poudre après calcination à 1000°C	58
Figure V.4: Images TEM montrant la poudre après calcination à 1000°C	59
Figure V.5 : Cartographie élémentaire EDS d'une zone (poudre wollastonite)	62
Figure V.6: Spectre EDS d'un point sélectionné (poudre wollastonite)	63

Chapitre 1

Tableau I.1 Classification des charges	15
Tableau I.2 Charges les plus utilisées	16

Chapitre 2

Tableau II.1 Production Mondiale de la wollastonite	28
--	-------	----

Chapitre 3

Tableau III-1 Résultat d'analyse du Silicate de sodium liquide	36
---	-------	----

Introduction Générale

Les polymères renforcés en wollastonite sont des composites dans lesquels des particules de wollastonite sont incorporées dans une matrice polymère pour améliorer les propriétés mécaniques et thermiques du matériau final. La wollastonite est un minéral naturel composé principalement de silicate de calcium (CaSiO_3). Elle se présente sous forme de fibres ou de particules allongées, ce qui en fait un renfort efficace pour les polymères.

Les polymères renforcés en wollastonite sont utilisés dans diverses applications telles que l'automobile, l'aérospatiale, les dispositifs médicaux, les produits de construction, les revêtements, les pièces d'usure, les isolants et bien d'autres.

L'ajout de wollastonite dans les polymères peut apporter plusieurs avantages :

- Renforcement mécanique

Les particules de wollastonite agissent comme des renforts, améliorant la résistance à la traction, la rigidité et la résistance aux chocs des polymères. Elles réduisent la déformation et la fissuration, augmentant ainsi la résistance mécanique globale.

La wollastonite présente une dureté élevée et une résistance à l'usure, ce qui peut contribuer à améliorer la résistance à l'abrasion des polymères. Cela les rend des candidats pour les applications où la résistance à l'usure est importante, telles que les revêtements et les pièces sujettes à l'usure

- Stabilité dimensionnelle

La wollastonite présente une faible expansion thermique, ce qui peut aider à réduire les déformations dimensionnelles des polymères exposés à des variations de température. Cela contribue à maintenir les dimensions et les formes des pièces en polymère renforcé en wollastonite plus stables.

- Résistance à la chaleur

La wollastonite a une bonne stabilité thermique et peut améliorer la résistance à la chaleur des polymères. Les polymères renforcés en wollastonite conservent leurs propriétés mécaniques à des températures plus élevées que les polymères non renforcés.

- Propriétés ignifuges

En raison de sa composition chimique, la wollastonite a des propriétés ignifuges intrinsèques. L'ajout de wollastonite dans les polymères peut contribuer à améliorer leur résistance au feu et leur comportement de retardement de flamme.

- Amélioration des propriétés barrières

Les particules de wollastonite peuvent améliorer les propriétés barrières des polymères en limitant la migration des gaz, des liquides et des substances chimiques à travers la matrice polymère. Cela peut être avantageux dans des applications nécessitant une protection contre l'humidité, les gaz ou les produits chimiques.

- Réduction du retrait

L'ajout de wollastonite peut aider à réduire le retrait des polymères pendant le processus de polymérisation ou de refroidissement, ce qui contribue à améliorer la stabilité dimensionnelle des pièces moulées.

Les composites polymère/wollastonite peuvent être fabriqués par différentes techniques telles que le mélange à l'état fondu, l'extrusion, le moulage par injection ou la compression. Les conditions de traitement et la dispersion des particules de wollastonite dans la matrice polymère peuvent influencer largement les propriétés finales du composite.

Il est important de noter que les performances d'un polymère renforcé en wollastonite dépendent de plusieurs facteurs, tels que la quantité de wollastonite ajoutée, la distribution des particules, l'adhésion entre la matrice polymère et la wollastonite, ainsi que les caractéristiques du polymère de base.

D'un point de vue pratique, la conversion des C-S-H (calcium silicate hydrate) en wollastonite peut être réalisée par des traitements thermiques appropriés.

Dans ce travail ; des C-S-H sont préparés par précipitation aqueuse à partir de solutions contenant des sources de silice et de calcium. Ensuite le C-S-H est d'abord séché pour éliminer l'eau et obtenir une poudre blanche solide. Puis cette dernière (poudre) est ensuite soumise à un traitement thermique contrôlé. Le traitement thermique peut être réalisé dans un four à des températures spécifiques. Pendant le traitement thermique, le C-S-H subit une déshydratation et un réarrangement de sa structure cristalline, conduisant à la formation de wollastonite (CaSiO_3). Il convient de noter que la conversion des C-S-H en wollastonite dépend de plusieurs paramètres, tels que la température, la durée du traitement thermique et les conditions environnementales.

CHAPITRE

01

Généralités sur les polymères

I.1. Introduction

Les matériaux polymères sont généralement utilisés pour leurs propriétés mécaniques particulières et leur aptitude à être mis en œuvre. Ces qualités sont étroitement liées à leur structure et il est possible, à partir d'une structure moléculaire donnée, d'imaginer la morphologie qui en découle et les propriétés qui s'y rattachent. Ce chapitre est pour objet une présentation des principales générales sur les polymères (FLORY, 1953).

I.2. Définition du polymère

Le mot polymère d'origine Grec polus-meros, est composé de deux mots, « polus » qui veut dire plusieurs et « méros » qui veut dire partie est par définition une macromolécule organique ou inorganique constituée de l'enchaînement répété d'un même motif. Les monomères sont liés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Les polymères peuvent être constitués d'un seul motif ou d'un seul monomère dans ce cas on parle d'un homopolymère. Dans le cas où il y a deux monomères différents on parle d'un copolymère (WOJTKOWIAK & CHABANEL, 1977).

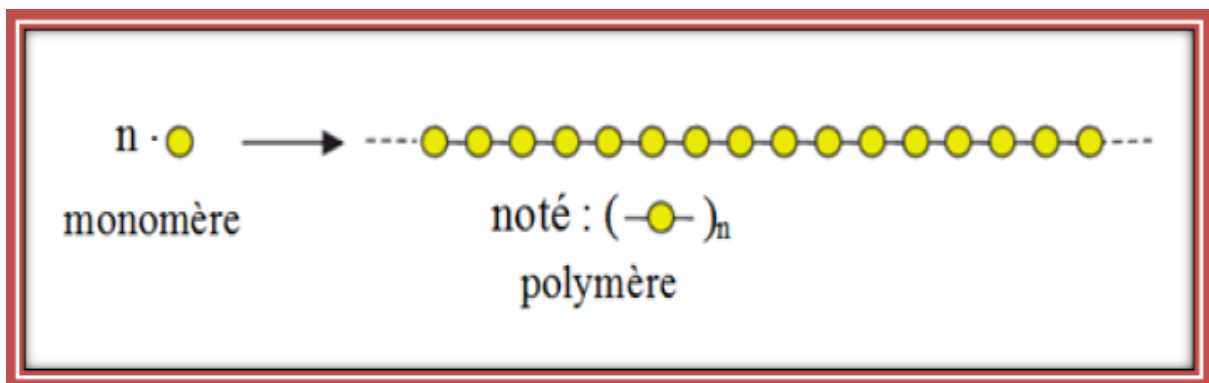


Figure I.1: Modèle schématique de la synthèse d'un polymère.(FLORY, 1953)

I.3. Degré de polymérisation(DPn) des polymères

La polymérisation des monomères ne conduit pas forcément à un produit unique, c'est-à-dire que la valeur de « n » n'est pas connue a priori. Ainsi la masse molaire d'un polymère n'est pas unique et elle dépend de la valeur de « n ». Pour rendre compte de cette dispersion de masse molaire moléculaire, on définit le nombre moyen de motifs par chaîne qu'on appelle degré de polymérisation : soit M la masse molaire du polymère et M₀ la masse molaire du monomère, alors le degré de polymérisation est : $DP_n = \frac{M}{M_0}$ (FEID, 2016).

I.4. La masse molaire des polymères

Les polymères à très longues chaînes ont une masse molaire extrêmement élevée durant la polymérisation, les macromolécules synthétisées à partir de molécules plus petites forment des chaînes dont la longueur et la masse molaire sont variables. C'est pourquoi on donne généralement la masse molaire moyenne que l'on détermine en mesurant diverses propriétés physiques telles que la viscosité et la pression osmotique.

On définit la masse molaire moyenne de plusieurs façons. Pour obtenir la masse molaire moyenne en nombre M_n . On répartit les chaînes en une série de plages de masses molaires, puis on détermine la proportion numérique des chaînes faisant partie de chaque plage.

L'expression mathématique de la masse molaire moyenne en nombre est de :

$$M_n = \sum X_i M_i$$

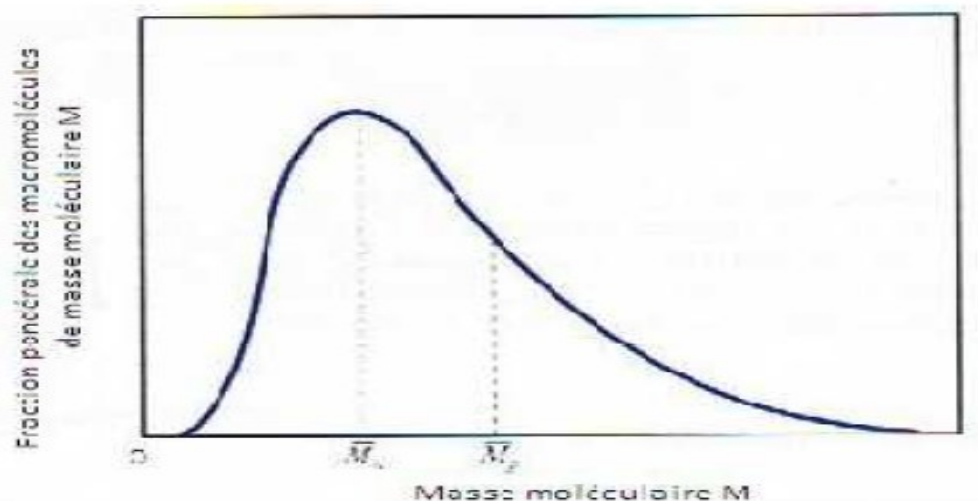
Dans laquelle M_i représente la masse molaire moyenne de la plage de masses molaires n_i , et x_i proportion des chaînes faisant partie de cette plage.

La masse molaire moyenne en masse M_m repose sur la proportion massique des molécules faisant partie de diverses plages de masses molaires, on la calcule à l'aide de l'équation suivante :

$$M_m = \sum f_i M_i$$

Ou ici aussi, M_i est la masse molaire moyenne d'une plage de masses molaires, alors que f_i représente la proportion massique de molécules faisant partie de cette plage (FEID, 2016).

La *figure 1.2* ci-dessous représente la distribution des masses molaires dans un polymère (BAÏLON & DORLOT, 2000).



La Figure I.2 : Distribution des masses molaires dans un polymère. (BAÏLON & DORLOT, 2000)

I.5. Classification des polymères

Il est possible de classer les polymères selon différents critères; leurs structures, leurs propriétés thermiques et mécaniques, leurs morphologies...

I.5.1. classification selon leurs origines

On distingue:

- **polymères naturels** : sont obtenus à partir de sources végétales ou animales, ils sont sous forme de fibres végétales comme: le bois, le papier, le coton, le latex....
Ou animale comme le cuir, la soie et le laine.
- **polymères artificiels** : sont des dérivés des polymères naturels (caoutchouc réticulé par soufre).
- **polymères synthétiques** : sont entièrement fabriqués par l'homme à partir de molécules monomères qui n'existent pas dans la nature. Les structures réalisées par la synthèse (polymérisation) sont souvent proches de celles des polymères naturels (PVC, PE ...) (JOUENNE, 2005).

I.5.2. Classification selon la structure des polymères

La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères.

a) Les homopolymères

Sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité, ces homopolymères sont des longues chaînes formées par la répétition d'un monomère (JOUENNE, 2005).

Exemple : le polystyrène.

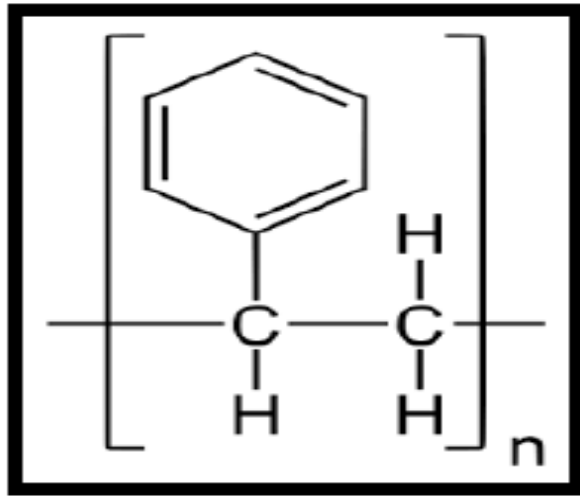


Figure I.3 : Homopolymère polystyrène.(JOUENNE, 2005)

b) Les copolymères :

Est un polymère qui comporte des motifs monomères de deux ou plus sortes différentes.(FEID, 2016) sont des polymères qui possèdent plusieurs unités, comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles, citons le mode statistique, alterné, séquencé et greffé.

On distingue les polymères : Linéaires, Ramifiés, Réticulés.

c) Polymères linéaires

Sont essentiellement obtenus par des techniques de polymérisation en chaîne ou par étapes.

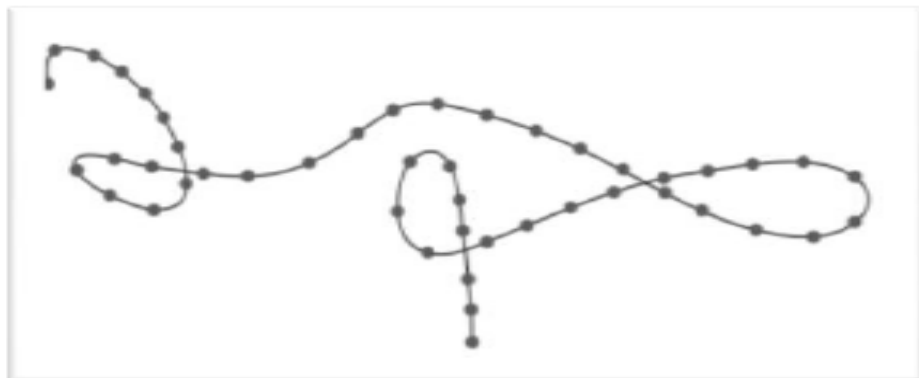


Figure I.4: Polymère linéaire (Berkouk, 2019)

d) Polymères ramifiés

Des chaînes homos polymériques ou Co polymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires(GUENNOUN & KACEL, 2021).

e) Polymères réticulés :

La réticulation correspond à la formation de différentes liaisons chimiques (polymérisation par condensation ou addition), et conduit à la formation d'un réseau(GUENNOUN & KACEL, 2021).

La figure I.5 : représente les schémas d'une structure moléculaire : a) linéaire, b) ramifiée, c) a liaisons transversales, d) réticulée (tridimensionnelle). Chaque cercle représente un monomère.

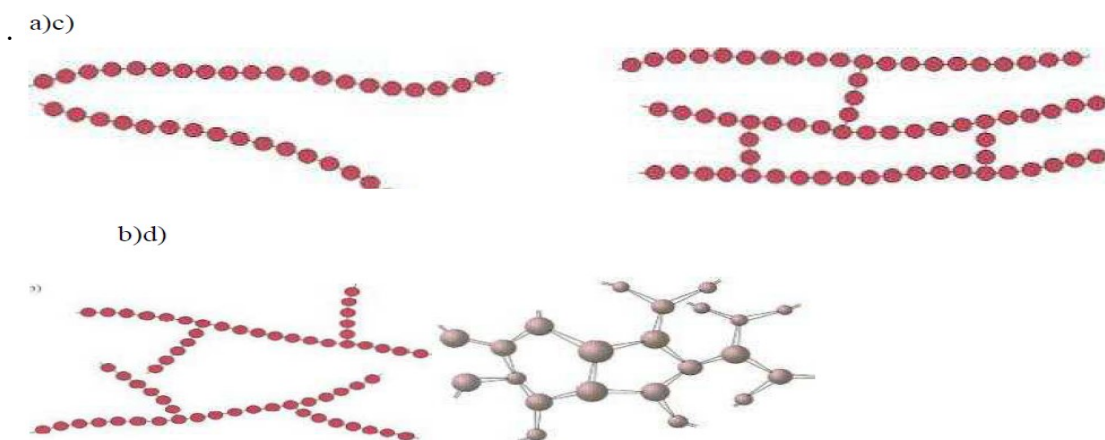


Figure I.5: Schémas d'une structure moléculaire. (FEID, 2016)

I.5.3. Selon les propriétés thermiques et mécaniques des polymères

Il existe deux grandes familles de polymères, les thermoplastiques et les thermodurcissables. Mais on retrouve aussi des élastomères qui sont des polymères présentant des propriétés élastiques, obtenues après réticulation. Ils supportent de très grandes déformations avant rupture et sont déformables de manière réversible (FEID, 2016).

Chapitre I : Généralités sur les polymères

a) Les thermoplastiques : Dérivés des polymères linéaires ou légèrement ramifiés se ramollissent lorsqu'on les chauffe au-dessus d'une certaine température, mais qui redeviennent solide en dessous. Cette matière conserve de façon réversible sa thermo plasticité initiale. Exemple : PE, PVC, PP, PC, PMMA (RICHETON, 2005).

b) Les polymères thermodurcissables :

Les résines thermodurcissables sont des matières plastiques qui, au cours de leur mise en œuvre, subissent une transformation irréversible : d'un état généralement liquide ou pâteux, elles passent, par un traitement approprié (action de chaleur, ou d'un agent chimique durcisseur) à un état solide permanent. Ce traitement s'appelle polymérisation ou réticulation (durcissement) (RIETSCH & BOUETTE, 1990).

Exemple : résines phénol/formol ; bakélite, galalithe...

c) Les élastomères : sont des polymères qui ont des propriétés élastiques réversibles.

Dans les propriétés mécaniques les polymères possèdent aussi des propriétés physiques (l'effet de la densité, la température de fusion, et la température vitreuse qui sont modifié par l'architecture moléculaire) (NADJARI, 2021).

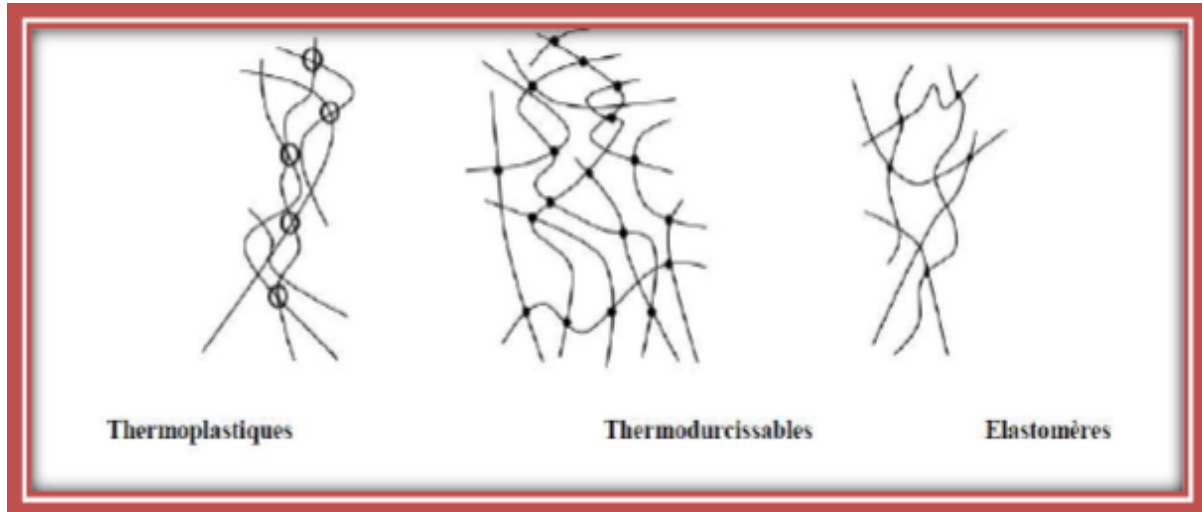


Figure I.6 : Principaux groupes des polymères (REZZOUG, 2017)

I.6. Mode d'élaboration des polymères

La chimie des polymères se base essentiellement sur trois procédés d'élaboration qui sont :

➤ La Polymérisation

On appelle polymérisation la réaction chimique qui permet d'assembler entre eux les différents monomères par le biais de liaisons covalentes (mise en commun d'électrons des atomes constitutifs de la molécule) et transformer les bases liquides ou gazeuses des matières premières en plastomères. Il en existe deux types principaux : la polymérisation par étapes, polymérisation en chaîne.

Le premier type de réaction est appelé polymérisation par étape où la croissance des macromolécules est le résultat de réactions chimiques classiques entre le groupement fonctionnels réactifs des monomères. Une réaction de polycondensation avec libération d'un sous-produit de la réaction (souvent de...) est une Réaction de polymérisation par étape (FEID, 2016).

➤ La Polycondensation

La structure de certains monomères peut présenter ce qu'on appelle en chimie des groupes fonctionnels, c'est-à-dire un atome, ou un groupe d'atomes, dont les restent similaires au sein de composés différents, et peuvent réagir ensemble. Les monomères présentant des groupes fonctionnels réagissent entre eux de manière aléatoire, à l'aide d'un catalyseur chimique (un acide, par exemple) et d'une série d'étapes de condensation, qui se chargent d'éliminer les molécules indésirables, comme celles de l'eau. Les monomères forment alors de petites sections de chaînes qui vont progressivement s'associer, tronçon par tronçon, se transformer en dimères (une molécule ne comportant que deux sous-unités), en trimères, en oligomères, et enfin en polymères artificiels à chaîne longue (ou polymères séquencés). La masse molaire (ou quantité de matière) augmente donc au cours du temps de réaction, et réduit par capillarité la concentration en monomères. Les polycondensats (polymères obtenus par polycondensation) ne représentent aujourd'hui que 10% de la production mondiale de matières plastiques, mais le cumul de de leurs qualités (polyvalence, haute-résistance thermique ou chimique, haute ténacité de la fibre etc.) font d'eux des polymères particulièrement nobles, qui figurent après utilisation parmi les déchets recyclables.

Sont ainsi synthétisées par ce type de réaction - également utilisée en fin de cycle pour la valorisation des déchets plastiques - les familles de matériaux solides suivantes : les fibres polyamides (comme le nylon ou le kevlar), les polyesters (comme le tergal), les polyuréthanes (utilisés pour faire de la mousse isolante) ou certaines résines, comme celles qui composent le formica (PANICO, RICHER, & RIGAUDY, 1996).

Chapitre I : Généralités sur les polymères

Le deuxième type de réaction est appelé **polymérisation en chaîne** et résulte de la formation d'un centre actif A^* qui fixe de façon successive les molécules de monomère :



Le polymère obtenu présente un degré de polymérisation $n+1$.

Une **réaction de polyaddition** sans libération de sous-produit est une réaction de Polymérisation en chaîne. Dans ce cas, le mécanisme implique généralement l'ouverture d'une double liaison ($C=C$, par exemple) ou l'ouverture d'un cycle (FEID, 2016).

➤ La polyaddition

La polyaddition est une réaction qui permet de relier consécutivement les monomères, par additions successives et contrôlées, sur une extrémité de la chaîne macromoléculaire. La nature du monomère situé à cette extrémité détermine également le nom de la réaction. S'il s'agit d'un radical chimique (c'est-à-dire avec un ou plusieurs électrons non reliés sur sa couche externe), la polyaddition est aussi appelée polymérisation radicalaire. A contrario, si cette extrémité est ionique, on parle de polymérisation anionique ou cationique. La polyaddition se divise en trois phases majeures :

- La phase d'amorçage, au cours de laquelle un activateur chimique se lie à un monomère, et forme un centre actif qui définit le point de départ de la polymérisation.
- La phase de propagation, qui voit le monomère activé se mettre en relation avec le dernier monomère récupéré en fin de chaîne, et augmenter progressivement la masse du polymère en formation (qui possède ici la même structure que les monomères, puisqu'aucune molécule n'est éliminée durant le processus).
- La phase de terminaison, durant laquelle un agent chimique permet au polymère de désactiver le monomère situé à l'extrémité de la chaîne moléculaire.
- Plus de 90% de la production mondiale de matières plastiques s'effectue avec des composés issus d'une polyaddition. Au sein de cette vaste famille de polymères, on distingue notamment le polyéthylène (que l'on retrouve dans les matériaux recyclables comme les films protecteurs, les emballages alimentaires ou certains isolants,), le polystyrène (bien connu, il est semi-rigide, peut servir à fabriquer par exemple des jouets ou des pots de yaourts, et figure parmi les déchets recyclables traités par Paprec group) ; le polychlorure de vinyle (bouteilles, encadrements de portes ou de fenêtres), le poly-acétate de vinyle, qui peut servir à fabriquer du vernis ou de la peinture, et le polypropylène (produit en film ou en

pièces, on le trouve dans l'habitacle de nos automobiles, mais aussi dans les emballages alimentaires.

Il existe d'ailleurs plusieurs grades de polypropylène, comme le PP « injection », qui figure parmi les plastiques recyclables facilement, ou le PP « film », qui intègre plus difficilement le cycle de recyclage des plastiques (PANICO, RICHER, & RIGAUDY, 1996).

I.7 Transformation des polymères Les thermoplastiques

Sont transformées couramment par les procédés suivants :

- Injection, injection-soufflage
- Extrusion
- Calandrage
- Thermoformage recyclage des plastiques (BEKHTAOUI & AIT SAADI, 2021)

I.7.1. Quelques technique de transformation des polymères

Les techniques de transformation des plastiques dépendent de la nature des p régulièrement utilisées pour la fabrication des pièces et des objets en polymère. Les principaux procédés de fabrication industrielle sont : l'injection par moulage, l'injection soufflage, l'extrusion, le thermoformage, le calandrage, le roto moulage.

I.7.1.1. Injection par moulage

La matière plastique sous forme de granulés, est versée dans une trémie pour alimenter une vis sans fin logée dans un tube chauffé. Elle y est comprimée, malaxée et chauffée.

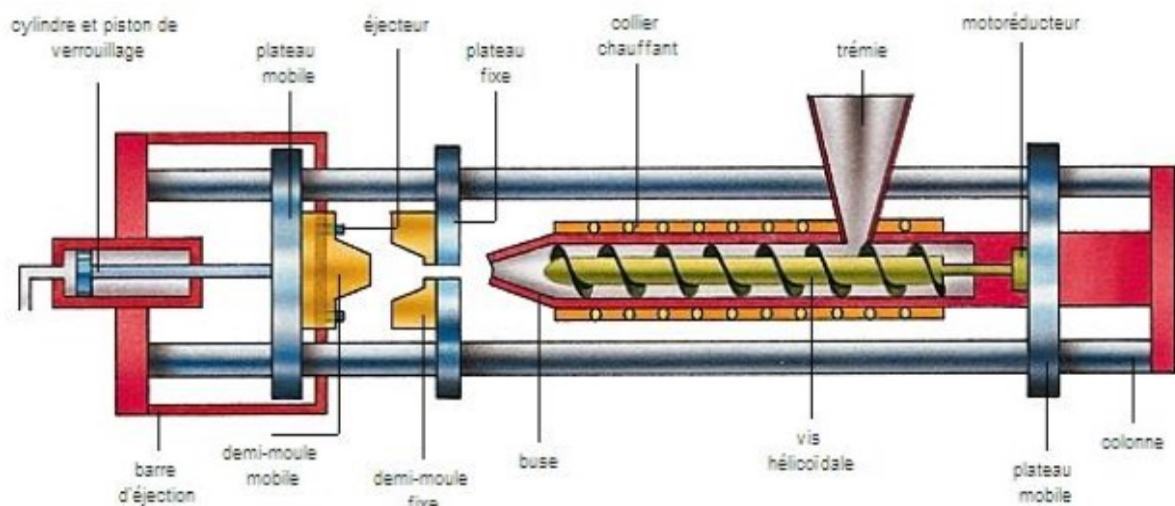


Figure I.7 : Schéma d'une presse à injection par moulage (BEKHTAOUI & AIT SAADI, 2021)

I.7.1.2. Injection soufflage

L'injection soufflage est un procédé de transformation des thermoplastiques, qui consiste à combiner la technique d'injection avec celle du soufflage pour obtenir des cols ou bagues parfaitement définis avec des pas de vis précis et est, en général, utilisée jusqu'à des contenances de 30L, et aussi la fabrication de corps creux en deux étapes, sans utilisation de noyau.

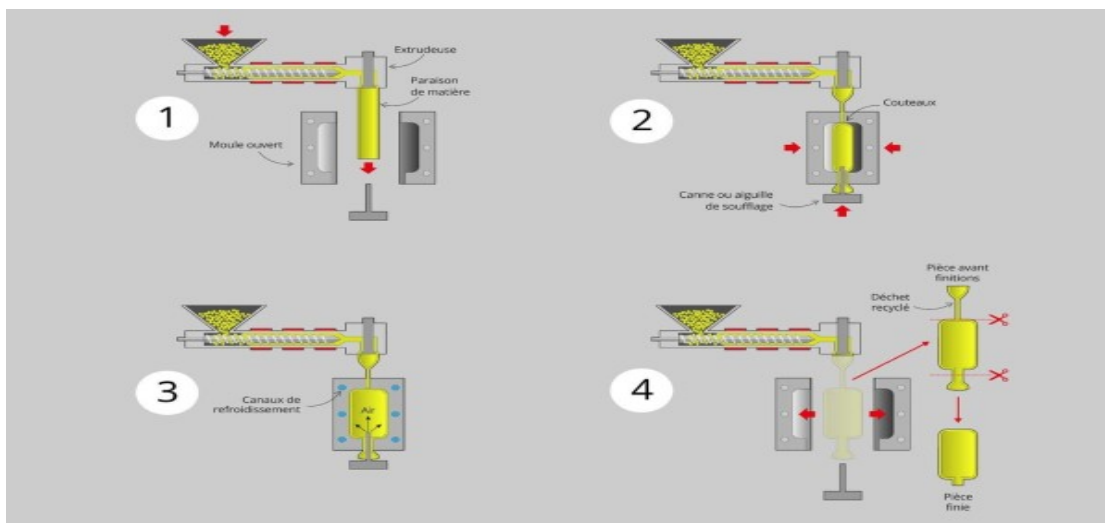


Figure I.8 : Schéma d'une injection soufflage (BEKHTAOUI & AIT SAADI, 2021)

I.7.1.3. L'extrusion

L'extrusion est une technique de transformation des matières thermoplastiques permettant d'obtenir des produits longs : profilés, films, tuyaux, joints d'étanchéité, câbles etc. Le matériau polymère qui sort d'une extrudeuse est appelé "extrudât".

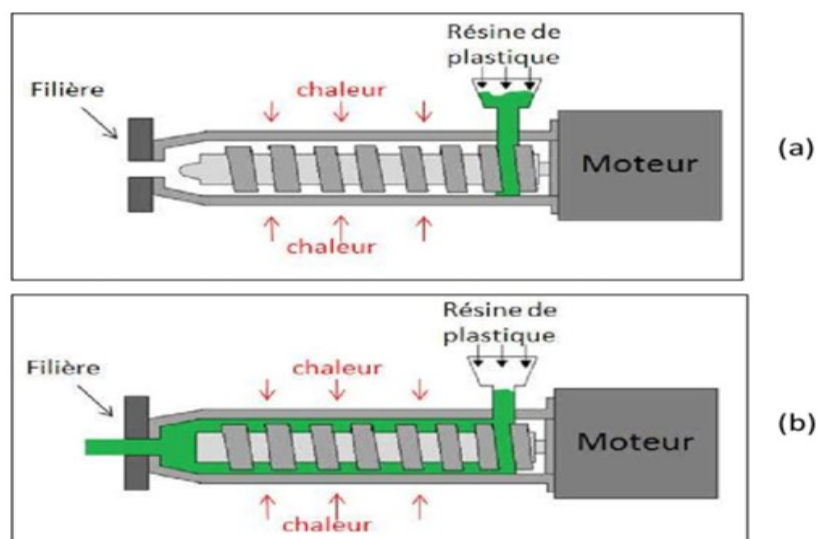


Figure I.9 : l' extrusion (BEKHTAOUI & AIT SAADI, 2021)

I.7.1.4. Thermoformage

C'est un procédé de seconde transformation (sous vide le plus souvent, ou sous pression) ; La matière arrive sous forme de plaques, feuilles, tubes ou profilés, puis est ramollie par chauffage avant d'être mise en forme par application sur un moule géométrique simple (à profiter de cette ductilité pour le mettre en forme avec un moule). Cette technique est utilisée pour produire toutes sortes d'objets aux formes creuses, comme les pots de yaourts ou le nez du TGV.

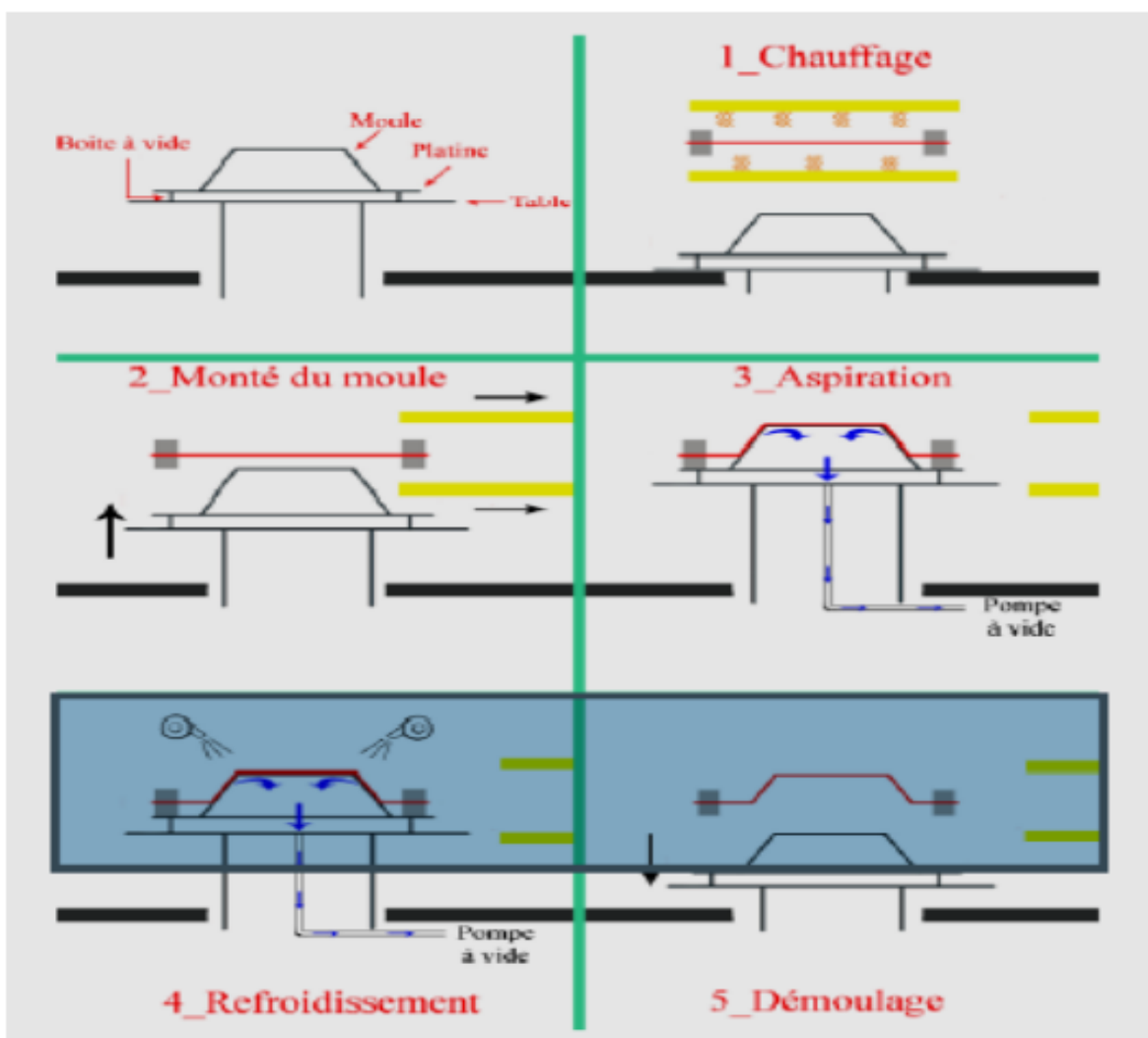


Figure I.10: Thermoformage (FEID, 2016)

I.7.1.5. Le calandrage

Équivalent du laminage pour les matières plastiques, est une opération qui consiste à faire passer un matériau entre deux cylindres pour le lisser ou le lustrer (le rendre brillant), ou pour produire un film ou une feuille. Des matériaux de plus faible épaisseur (produits semi-finis, feuilles, plaques, films, crêpes) peuvent être obtenus par calandrage d'un système thermoplastique ou élastomère entre des cylindres éventuellement chauffants.

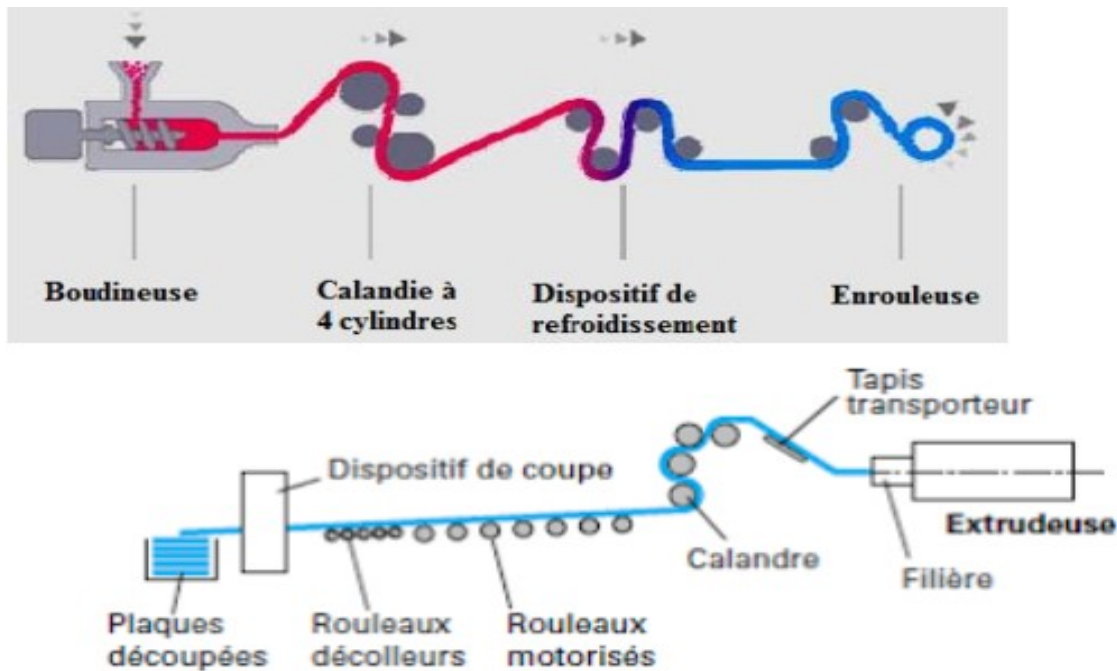


Figure I.11 : Le calandrage. (BEKHTAOUI & AIT SAADI, 2021)

I.8. Les renforts (charges) des polymères

On désigne sous le nom général de charge toute substance inerte, minérale ou végétale qui est ajoutée à un polymère de base, permet de modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, d'améliorer l'aspect de surface ou bien, simplement, de réduire le prix de revient du matériau transformé.

A l'inverse des matières thermoplastiques, les matières thermodurcissables ont toujours contenu des charges de nature et de forme variées, à des taux souvent élevés pouvant atteindre 60 % en masse, dépassant ce pourcentage le composite arrive à saturation.

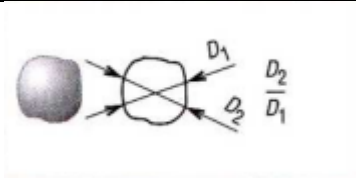
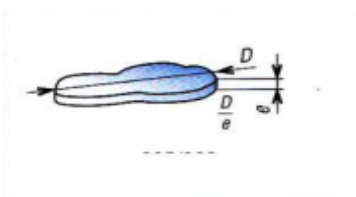
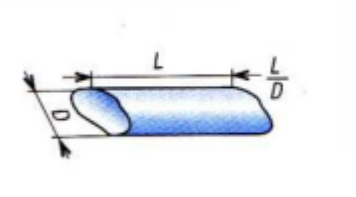
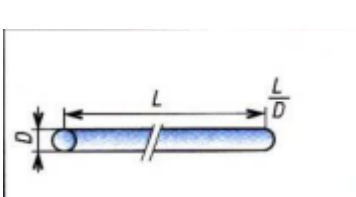
Pour un matériau donné, le choix d'une charge est déterminé en fonction des modifications recherchées pour l'objet fini. Mais, d'une manière générale, les substances utilisables

Chapitre I : Généralités sur les polymères

comme charges des matières plastiques devront d'abord satisfaire à un certain nombre d'exigences:

- Compatibilité avec la résine de base ;
- Mouillabilité ;
- Uniformité de qualité et de granulométrie ;
- Faible action abrasive (BAÏLON & DORLOT, 2000)

Tableau I.1 Classification des charges (FEID, 2016)

Nature	Géométrie	Rapport De forme	exemples
Granulaire Ou sphérique		1	Billes de verre, CaCO ₃ Noir de carbone
Lamellaire		10 30-40	talc mica
Aciculaire (aiguilles)		10-20 10-100	wollastonite fibres courtes ($L < 2mm$)
Fibrillaires		100-infini	fibres longues ($L \geq 2mm$) verre, carbone, kevlar

Chapitre I : Généralités sur les polymères

Le **tableau I.2** nous donne quelques propriétés des charges les plus couramment utilisées (FEID, 2016).

Tableau I.2 Charges les plus utilisées.(FEID, 2016)

Renforts	Masse volumique g/cm ³	Résistance traction N/mm ²	Allongement traction A%	Module traction N/mm ²	Indice de couts en masse
-Kevlar 29	1,44	2 700	4	60 000	-
-Kevlar 49	1,45	2 700	2,1	130 000	12
-Verre E	2,60	3 400	2,6	73 000	1
-Verre R	2,53	4 400	4	96 000	4
-Carbone haut module	1,95	2 200	0,6	400 000	100
-Carbone haut résistance	1,90	2900	1,2	250 000	65
-Bore	2,6	3 200	0,9	400 000	500
-Acier	7,9	2 900	1,9	200 000	
-Mica (paillettes)	2,9	300	-	172 000	-

I.8.1. Polymère renforcé en verre

Le verre sous forme filée présente une excellente résistance mécanique ainsi qu'une remarquable inertie chimique, tenue thermique et isolation électrique. Les fils de verre sont désignés comme suit (NF ISO 6355) Le verre se représente sous forme de : -billes améliorant la coulabilité de résines et la résistance en compression. -fibres broyées sous forme de nodules ou poudres fines pour le renforcement de polymère injectable, de résine de coulée, de prémix (longueur inférieur a 300 µm). -mat : produit constitué de filaments, de fibre discontinue ou de file de base, coupée ou non, L'épaisseur est toujours faible, a la mise en œuvre de libérer les fibres pour une mise en forme. Ces mats permettent un renforcement multidirectionnel et un bon aspect de surface (FEID, 2016).

I.8.2. Polymère renforcé en carbone

Le carbone est utilisé dans les polymères sous trois formes très différentes :

- les fibres de carbone
- le noir de carbone
- le graphite

a) Fibres de carbone

Les fibres de carbone sont élaborées à partir d'un polymère de base appelé précurseurs, se présentant lui-même sous forme de fibres orientées et réticulées. Le plus utilisé de ces précurseurs est le Poly Acrylonitrile (PAN). Les fibres de carbone possèdent de très bonnes caractéristiques mécaniques d'autant plus que leur masse volumique est faible (généralement inférieure à 2000Kg/m³). En outre, il faut noter que les fibres de carbone ont une excellente tenue en température en atmosphère non oxydante. Il est important de noter que les fibres de carbone sont sensibles à l'oxygène dès 400°C (pour des applications en atmosphère oxydante, dans le domaine spatial, ces matériaux sont revêtus d'une couche protectrice anti-oxydante). Les fibres de carbone présentent une mauvaise résistance aux chocs. Le prix de ces fibres est relativement élevé, d'ailleurs, elles sont réservées principalement pour les utiliser dans des applications structurales (METTOUCHI, 2018).

b) Noir de carbone

Le noir de carbone est utilisé depuis très longtemps dans l'industrie des plastiques, à la fois comme colorant, pigment, barrière anti-UV, antioxydant.

Le noir de carbone améliore la résistance à la chaleur du polyéthylène réticulé par irradiation et celle du PVC. La conductivité thermique augmente avec le taux de charges, indépendamment de la taille des particules. Par contre, la conductivité électrique des matériaux chargés augmente avec le taux de carbone et avec la finesse des particules (BENDIFALLAH, 2012).

c) Graphite

Pour des applications réclamant un bon frottement et une usure limitée (palier, coussinet...), on utilise le graphite comme renfort des polymères possédant déjà de bonnes propriétés (polyamide, polyoxyméthylène) NF T 51-143. On réalise ainsi des pièces autolubrifiantes.

I.8.3. Polymères renforcés en carbonate de calcium (CaCO_3)

Le carbonate de calcium (craie) est le plus utilisé(en tonnage) des minéraux dans l'industrie plastique. Il permet de réduire les couts en réduisant le contenu en polymère par piece.de forme granulaire il permet aussi de réduire les retraits et le vieillissement UV ; par contre, la sensibilité à la rayure des pièces est visiblement accentuée. On l'utilise dans les polyoléfines pour la fabrication de mobilier de jardin (FEID, 2016).

I.8.4. Polymères renforcés en talc

Le talc est un phyllo silicate naturel de magnésium, $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, de structure orthorhombique se présentant sous la forme de minuscules paillettes blanches qui peuvent s'agglomérer en amas. Il provient du métamorphisme des roches basiques et ultrabasiques.

Ce minéral possède de bonnes propriétés de clivage, une nature chimique inerte, une faible conductivité thermique et électrique et une dureté de 1,0 sur l'échelle deMohs. En général, les particules ont la forme de palettes(PONÇOT, 2009).

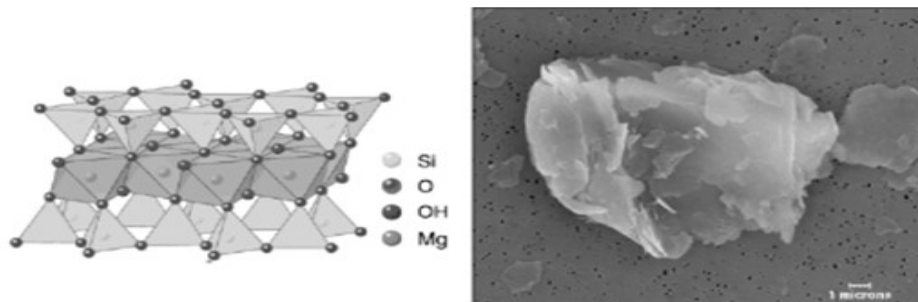


Figure I.12 : Particules de talc : structure atomique et observation au MEB (Foster et Wernett, 2005) (PONÇOT, 2009).

I.8.5. Les polymères renforcés en mica

Les propriétés du mica en font aujourd'hui un agent de renforcement très économiques ;

- structure lamellaire (renforcement bidirectionnel)
- excellente isolation électrique
- grande rigidité mécanique
- excellente tenue thermique
- propriétés anti ultraviolets

Chapitre I : Généralités sur les polymères

Déjà utilisé dans des résines thermodurcissable pour assurer une tenue en température et une meilleure stabilité dimensionnelle, les micas (granulométrie de 20 à 450 μm) trouvent des applications dans les thermoplastiques injectés :

- polypropylène (pièces automobiles, électroménager)
- polyamides
- polyesters thermoplastiques.

Le mica muscovite français présente l'avantage d'être blanc et de permettre des tons pastels pour les pièces, alors que la suzorite brune (Amérique du nord) ne permet que les teintes foncées (FEID, 2016).

CHAPITRE

II

Matériau de l'étude

II.1. La Wollastonite

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^{ème} siècle(1822), elle été renommé « wollastonite » en l'honneur du chimiste et philosophe anglais William Hyde Wollaston (DEER, HOWIE, & ZUSSMAN, 1997). Cependant cette dernière dénomination est restée rien qu'une curiosité scientifique, jusqu'à le commencement des premières utilisations au XX^{ème} 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(DEER, HOWIE, & ZUSSMAN, 1997)(DEPOSITS.W, 1828). 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 (H₂O)(DEER, HOWIE, & ZUSSMAN, 1997)(mindat, 2022). 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 peut être aussi obtenue par plusieurs techniques.

II .2.Structure cristallographique de la wollastonite

II .2.1.Cristallographie

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 CaSiO₃ ; d'où cette dernière peut contenir des éléments impureté mineurs comme l'aluminium (Al), le fer (Fe), le manganèse (Mn), le magnésium (Mg), le sodium (Na), le potassium(K), le soufre (s) et de l'humidité (H₂O). Il est bien connu que les silicates sont des minéraux remarquables constitués essentiellement de tétraèdres (SiO₄) écrites par convention [SiO₄] et d'autres éléments comme l'aluminium, magnésium, fer, calcium, potassium, sodium ...etc. Ces tétraèdres sont composés des ions Si⁴⁺ et O²⁻, ou le Si⁴⁺ est entouré de 4 oxygènes

Chapitre II : Matériau de l'étude

O^{2-} voisins qui l'entoure, on dit que le silicium est en position tétra-coordonné et que sa coordination par rapport à l'oxygène est IV, on écrit Si^{IV} . Il y a donc 4 charges négatives à neutraliser soit par polymérisation de polyèdres identiques, soit par combinaison avec un cation (Ca^{2+} K^+ , Mg^{2+} ... etc.), pour assurer l'équilibre de charge électrique des minéraux (Electroneutralité). A leurs tours ces tétraèdres (SiO_4) peuvent s'associer en longueur (en chaîne) via des enchaînements covalents :

$[-Si-O-Si-O-Si-O-Si]$, 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 phyllo silicates, 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 (MILANI, 2021). Par ailleurs, les inosilicates sont des minéraux de la famille des silicates dont les groupes $(SiO_3)^{2-}$ sont organisés en chaînes (alternées) ou en rubans (chaîne simple). Formellement, la wollastonite $CaSiO_3$ est un inosilicate 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.

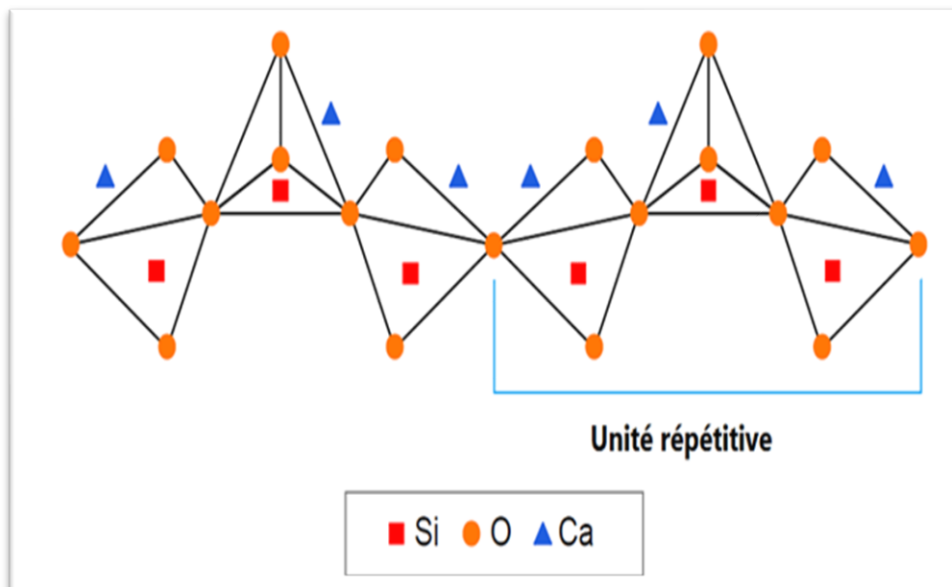


Figure II.1 : Disposition des tétraèdres dans une chaîne de wollastonite (CIULLO & ROBINSON, 2002)

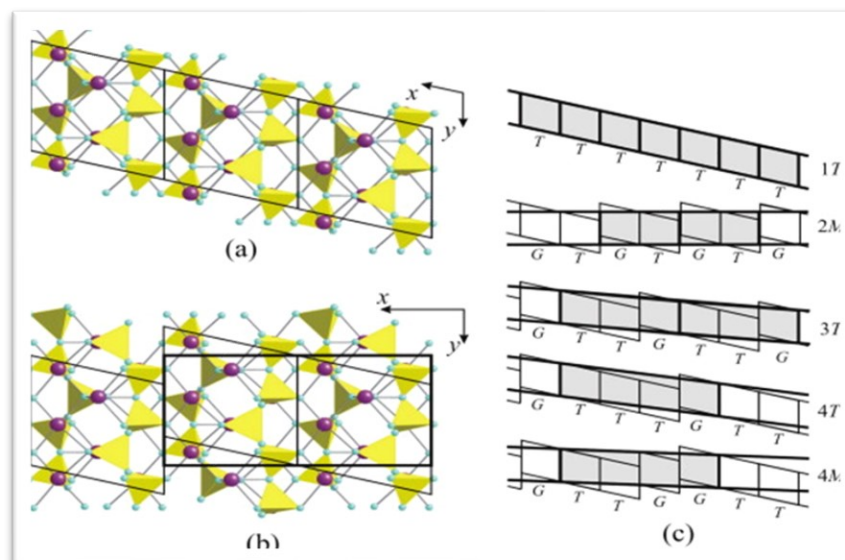


Figure II.2 : Structures cristallines de : (a) wollastonite:(b) parawollastonite le long de l'axe c.

(c) les séquences d'empilement de (100) des polytypes de wollastonite (les lignes gras indiquent les cellules unitaires (HENMI, 1983).

II .2.2.Polymorphes

La wollastonite est une substance cristallographiquement polymorphique, dans son état naturel ; elle compte deux formes structurales polymorphique différentes :

La β -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 (MILANI, 2021). 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, Si_2O_7 , appariés à un tétraèdre de silicium, SiO_4 (**FigureII.2-a**). Alors, les chaînes sont liées par des cations de calcium (Ca), situés dans des polyèdres octaédriques déformés (**FigureII.2-b**). 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) triclinique et la wollastonite-2M (parawollastonite), qui appartient au système monoclinique(JEFFERSON, 1979). Quant au Parawollastonite; elle a une struc-

Chapitre II : Matériau de l'étude

ture 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 (TROJER, 1968)(SCHIAVINATO, 1946). Ces polytypes se trouvent généralement; dans les roches métamorphiques calcaireux (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 (ALLEN, WHITE, & WRIGHT, 1906). 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 (PREWITT, 1962).

La wollastonite 1T et la wollastonite-2M, en raison de leur faible différence structurale (PECOCK, 1935), 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*» (HENMI, 1983). 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)(VITTA, 1995). 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' α -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 tri silicate $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$.

D'autres noms incluent la wollastonite 7T, la α -Wollastonite et la cyclowollastonite (HAWLEY, 2010) la pseudo-wollastonite (KOTSIS & BALOGH, 1989). D'où la température de transition de la β -wollastonite à α -wollastonite a été signalée entre 1120°C et 1150°C (HESSE, 1984). 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).

Chapitre II : Matériau de l'étude

Les roches qui contiennent la Pseudowollastonite sont les roches métamorphiques de combustion, elles sont riches en Ca (para lavas 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 (STOPPA & SHARYGIN, 2009). La Pseudowollastonite a également été signalée comme une phase rare dans la mélilitolite dérivée du manteau de Colle Fabbri en Italie (YANG & PREWITT, 1999).

La Pseudowollastonite est un cyclo silicate caractérisé par une structure en couches. En effet, les couches d'anneaux ternaires, Si_3O_9 , sont perpendiculaires à l'axe c, et elles sont reliées par des couches de Ca-polyèdres octaédriques coordonnés (YANG & PREWITT, 1999). 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 (INGRIN, 1993), caractérisé par une structure à 4 couches, tandis que les expériences faites par (SERYOTKIN, SOKOL, & KOKH, 2012), 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 (DEER, HOWIE, & ZUSSMAN, 1997). Comme cela avait déjà été prédit expérimentalement (HUEBNER, 1982)(SERYOTKIN, SOKOL, & KOKH, 2012). La Pseudowollastonite naturelle est un composé stœchiométrique de formule CaSiO_3 ; tandis qu'elle peut incorporer jusqu'à 10% (molaire) de FeSiO_3 ou MgSiO_3 (SERYOTKIN, SOKOL, & KOKH, 2012).

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 $C2/c$ (DEPOSITS.W, 1828). 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).

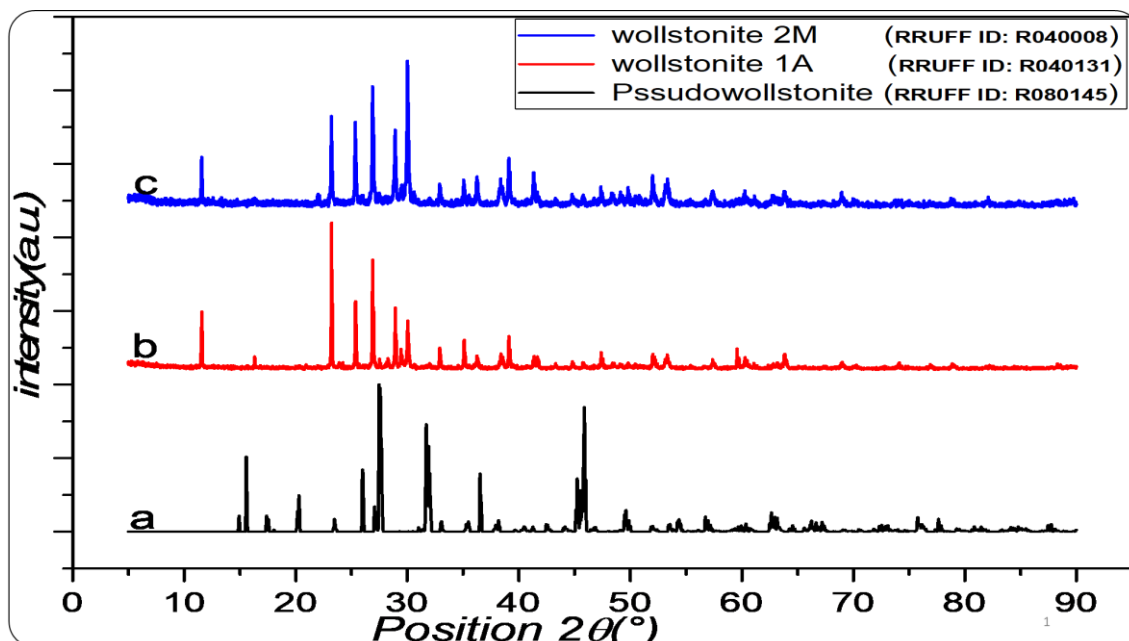


Figure0-3 : Diffractogramme (XRD) :
 (a) Référence de Pseudowollstonite (b) référence de wollstonite-2M
 (JCPDS 43-1460)
 (c) Référence de Wollstonite-A1 (DEER, HOWIE, & ZUSSMAN, 1997)(DEER, A, &
 ZUSSMAN.J, 2013)

II .2.3. Chimiquement

La wollastonite est un mono silicaté de calcium appartenant à la famille des inosilicates de formule CaSiO_3 (la teneur théorique en oxydes de calcium (CaO) et de 48.25% (en poids), tandis que la silice (SiO_2) est de 51.75% (en poids). Il s'agit d'un minéral primordial d'origine terrestre avec la formule chimique générale « CaSiO_3 » (ALLEN, WHITE, & WRIGHT, 1906)(HARBEN & BATES, 1984)(VIRTA & VAN GOSEN, 2001). 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 (DEPOSITS.W, 1828). 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 in silicates de la famille des peroxénoïdes. Elle a une formule empirique CaSiO_3 (la teneur théorique en oxydes de calcium (CaO) et de 48.25% (en poids), tandis que la silice (SiO_2) est de 51.75% (en poids)(BAUER, COPELAND, & and SANTINI, 1994). 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' α -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 appartenant sans fin constituées par des tétraèdres simples (silicium-oxygène), chacun ayant deux liaisons de pontes (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 sa chaîne.

II.2.4. 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 Wellsboro, NY, États-Unis. Depuis cette époque, la wollastonite s'est largement répandue, notamment dans les industries de la céramique (ANDREWS, 1970). 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 (VIRTA R. , 2010). Depuis 1960, cependant, les gisements de New York ont été exploités sous terre (ANDREWS, 1970). 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 (KENNETH, 2020). 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 (MINES, 2018).

II.2.5. 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 (MEXICANO, 2016). 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

Chapitre II : Matériau de l'étude

pour la production avec 160000 t de wollastonite raffinée en 2017 et 170000t en 2016(KENNETH, 2020), suivie par le Mexique avec une production de 88000t en 2017 et 64000 t en 2016(KENNETH, 2020), la Finlande avec environ 10000 t chaque année et le Canada avec 10000t en 2017 et environ 11000t en 2016(KENNETH, 2020). 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 (PAUWELS.K, SILVA-RISSO.J, SRINIVASAN.S, & and HANSSENS, 2018).

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 (KENNETH, 2020). 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 (KENNETH, 2020). 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(ORGANIZATION, 1997). 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 (Wollastonite — Wikipédia," Wollastonite, 2021).

Tableau I.1 Production Mondiale de la wollastonite (VAKALOVA, POGREBENKOV, & KARIONOVA, 2016)

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

II. Synthèse

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. Les gisements sont assez rares, de tel sort que même ceux qui sont très pauvres sont exploités, en outre, la wollastonite naturelle ne se trouve généralement que dans des conditions géologiques spécifiques (CARPÉNA, 1988). En général, dans l'industrie la wollastonite la plus largement utilisée est sous forme de poudres hautement dispersées ; 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.

II .1.Méthodes à haute température en phase solide

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.

Chapitre II : Matériau de l'étude

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 CaO-SiO₂ dans la plage de température de 0 à 2600°C (FILKIN, V.P, & A.D, 2016).

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** *Erreur ! Source du renvoi introuvable.II.4*, un schéma d'un diagramme de phase du système CaO-SiO₂ est présenté.

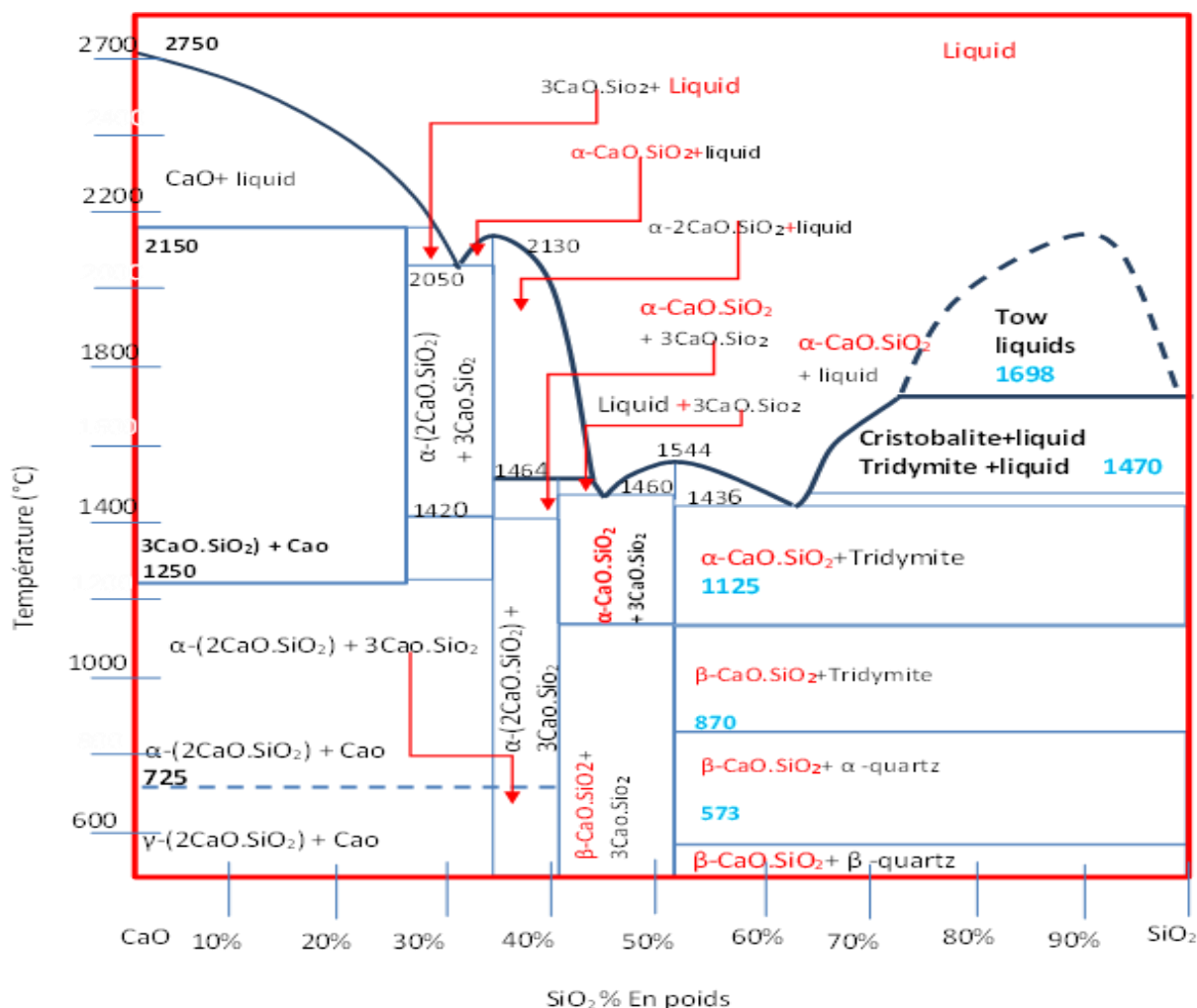


Figure II.4: Diagramme de phase du système CaO-SiO₂

(Expiré et redessiné depuis plusieurs références (TYULNIN, 2003)(BELYANKIN, LAPIN, & TOROPOV, 1954)(WELCH & GUTT, 1959))

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(KAISER, 1984). 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 (Yu.M, 1992). 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 (Yu.M, 1992):

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

II .2.Méthodes de synthèse par la méthode hydrothermale

Parmi les méthodes simples envisagées 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 (LYELL, 1853) 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.

II .3.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 (KENZHALIYEV, 2022). 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 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (EBELMEN J. J., 1844).

En 1846, *Ebelmen* a découvert la capacité du tétraéthoxysilane à s'hydrolyser (EBELMEN J. J., 1846).

Le tétraéthoxysilane est devenu le précurseur le plus largement utilisé pour la synthèse sol-gel (SHILOVA, 2005)(MAKSIMOV, 2007).

Des concepts tels que les procédés «sol-gel», la technologie «sol-gel» sont apparus bien plus tard que les premières études dans ce sens (SHILOVA, 2005)(MAKSIMOV, 2007). 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 (SHILOVA, 2005)(MAKSIMOV, 2007). 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 (ELISEEV & LUKASHIN, 2010). 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 (MAKSIMOV, 2007).

II.4.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 nano phase, est le haut degré de monodispersité des particules synthétisées, qui est nécessaire pour obtenir des matériaux aux caractéristiques fonctionnelles reproductibles (ELISEEV & LUKASHIN, 2010).

L'utilisation de microémulsions comme base pour la synthèse de matériaux inorganiques à structure poreuse ordonnée a une histoire assez longue (ELISEEV & LUKASHIN, 2010). 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 (ABPAMEHKO, 2010). Avramenko (AVAMENKO, BRATSKAYA, EGORIN, & TSARYOV, 2008) 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 (ELISEEV & LUKASHIN, 2010). 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 (ELISEEV & LUKASHIN, 2010).

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 (LIN, CHANG, & LU, 2006). 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 Na_2SiO_3 ont été utilisées. Une solution de microémulsion de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a été ajoutée à une solution de microémulsion Na_2SiO_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 nano fibres 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 β -wollastonite. Il été conclu que la microémulsion hydrothermale la méthode est une méthode efficace pour la préparation de nano fibres de tobermorite, et l'utilisation de microémulsions dans les systèmes réactionnels permet de contrôler la morphologie des nanostructures (LIN, CHANG, & LU, 2006). 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 (ABPAMEHKO, 2010).

II .5.Méthodes de synthèse par combustion en solution

Huang(HUANG, 2009) 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 m².g⁻¹. La taille moyenne des grains calculée à partir des mesures BET des poudres de calcination s'avère être de 50.7 nm.

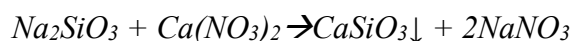
II .6.Méthodes de synthèse par la précipitation chimique

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(KENZHALIYEV, 2022) 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(WANG, VACCARI, LI, & SHAMMAS, 2005).

Lors de la précipitation d'hydrosilicates de calcium, une solution aqueuse de sels minéraux contenant des ions calcium (CaCl₂...etc.) et des ions silicate (Na₂SiO₃).

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 (WANG, VACCARI, LI, & SHAMMAS, 2005). 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 (KENZHALIYEV, 2022)(WANG, VACCARI, LI, & SHAMMAS, 2005). Du silicate de calcium a été synthétisé avec une morphologie mixte composée de nanoparticules et de nano fils 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* (KHABOOSHANI, MEHDI. MESGAR, MOHAMMADI, & ZAREI, 2019). Cette poudre nanométrique a été synthétisée depuis deux réactifs en solution avec une proportion stœchiométrique. La première est une solution de Na₂SiO₃ (50 ml), la deuxième est une solution de Ca(NO₃)₂.D'où, les deux solutions ont été préparées à une concentration de 0.5 mol.l⁻¹, Alors que 50 ml de Ca(NO₃)₂ a été titrée dans une solution de Na₂SiO₃ sous agitation, selon la formule chimique (MAKSIMOV, 2007):



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 (CaSiO_3).

II .7.Méthodes de synthèse par la méthode de coprécipitation

Amin (AMIN, 2021) a synthétisé une Nano poudre (76-150 nm) de β wollastonite (β - 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 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 égal à 10.8 et d'un rapport molaire CaSi 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 β - CaSiO_3 a été obtenue modifiée.

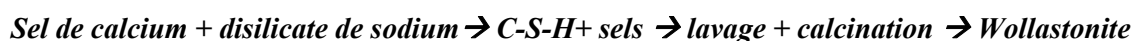
CHAPITRE

03

Synthèse de la wollastonite

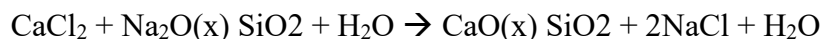
III. Synthèse de la wollastonite

Il est supposé hypothétiquement possible la synthèse des silicates de calcium 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 II.4*). Alors il est admissible de supposer les réactions suivantes :



III. 1. Mode opératoire

Nous avons utilisé la méthode de précipitation conventionnelle qui consiste à ajouter spontanément une solution bien stabilisée d'un sel de calcium (CaCl_2) - 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 ($\text{Na}_2\text{O}_2\text{SiO}_2$). La synthèse déroulera sous une agitation vigoureuse et sous une température constante ($30 \pm 2^\circ\text{C}$) comme il est indiqué sur la formule suivante :



III.2. Inventaire

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 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 2$. 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 II.2*. A cet égard, nous remercions le directeur de la société pour sa coopération.

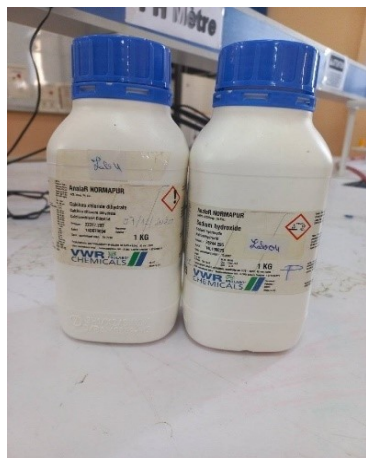
Chapitre III : Synthèse de la wollastonite

Tableau III-2 Résultat d'analyse du Silicate de sodium liquide

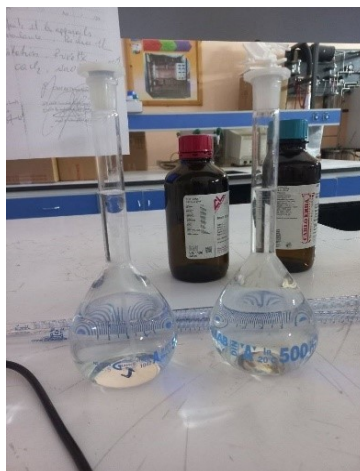
(a) AFRICAVER (b) D© PQ® corporation

N=°		
01	Na ₂ O (% en poids)	14.45
02	SiO ₂ (% en poids)	29.01
03	Densité en g/cm ³	1.52
04	Fraction solide totale	43.4%
05	R= SiO ₂ / Na ₂ O	2.00

- ✓ **Sels de calcium** : Le chlorure de calcium anhydre (CaCl₂, 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 (NaOH, 98%, pellets, Sigma Aldrich, USA) comme base forte, dans lequel les impuretés (Na₂CO₃ par exemple) ne dépassent pas les 1% d'après le Certificat d'analyse fournis.
- ✓ **Alcool Absolut**: Ethanol pure sans additives (CH₃CH₂OH ≥ 99.8%, Sigma Aldrich, USA).
- ✓ **Eau distillée**



a



b



c

Figure III.1: Réactifs utilisés lors de ce travail

- a) Sodium hydroxyde et chlorure de calcium b) Solution de NaOH c) disilicate de calcium

B. En termes d'équipement de laboratoire

- ✓ Bicher 2000 ml
- ✓ Cristalloir
- ✓ Plaque chauffante/agitateur de laboratoire
- ✓ Thermomètre

Chapitre III : Synthèse de la wollastonite

- ✓ Un barreau magnétique elliptique
- ✓ Un pH-mètre
- ✓ Ampoules à décanter
- ✓ Jeu de joints et bouchons coniques en caoutchouc
- ✓ Ballon Schlenk
- ✓ Entonnoir *Büchner*
- ✓ Une pompe à membrane
- ✓ Papier filtre en cellulose
- ✓ Bécher en verre Borosilicate
- ✓ Etuve.
- ✓ Four électrique à moufle 100°C~1100°C
- ✓ Mortier en porcelaine
- ✓ Tubes d'échantillon étanche en PET

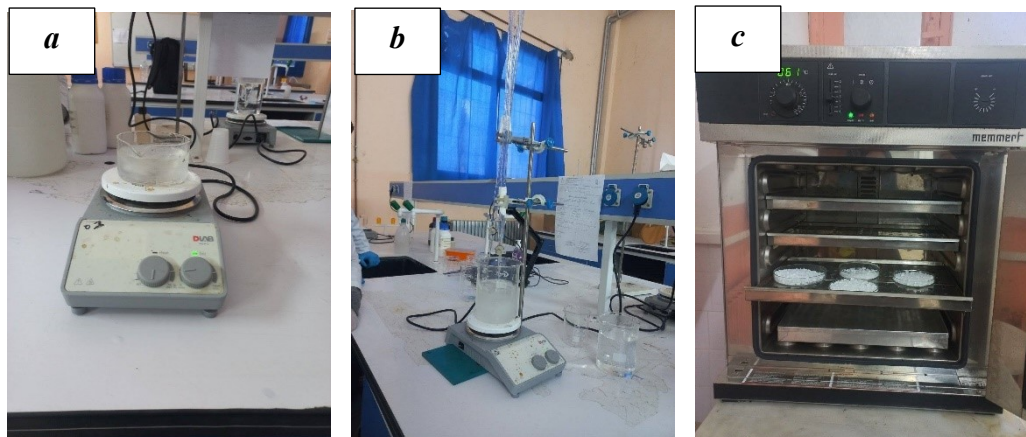


Figure III.2 : Equipements utilisés

a) Agitateur/plaque chauffante b) dispositif de synthèse c) Etuve électrique

III.3. Déroulement du protocole de la méthode

Afin de réaliser la synthèse, nous avons réalisés le montage exposé sure (*Figures III.1, figures III.2, Figures III.3*), dont l'objectif principal est de synthétiser un C-S-H, puis le l'élaver (dessalement), le sécher et finalement l'analyser par la diffraction de rayons X (XRD) afin de comparer ce dernier avec les références.

III.3.1. Mise en solution des réactifs

Pour la préparation des solutions homogènes et stable de NaOH et CaCl₂, ça ne pose pas un grand problème, car ses deux réactifs se dissous facilement dans l'eau distillée (1090 g·l⁻¹ et 745 g·l⁻¹ à 20°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 (±0.0001g) puis directement versées dans les fioles erlenmeyer rodés (équipés de robinets rodés), puis remplir avec un volume souhaité d'eau bi distillée déjà dégazée. Cela permet effectivement de conserver le rapport stœchiométrique au cours de la synthèse tout en facilitant leur introduction dans la réaction. 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 minimale et stable avec le temps. Il faut recourir à la dilution d'une quantité bien déterminée de verre liquide (Na₂O2SiO₂) dans une quantité réduite (1/4 de volume) d'eau distillée chaude tout en maintenant une forte agitation à une température constante (50°C).



Figure III.3 : Equipements utilisés a) plaque chauffante b) Balance anaclitique

III.3.2. Synthèse

Comme décrite précédemment, la méthode de précipitation en voie aqueuse consiste à ajouter spontanément une solution de sel de calcium (CaCl₂) comme source de calcium et une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) comme régulateur de pH en goutte à goutte, à une troisième solu-

tion homogène pré-stabilisée de disilicate de sodium ($\text{Na}_2\text{O}_2\text{SiO}_2$), sous 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, sont contrôlés durant le procédé.

Dans un premier temps, les trois solutions ; de chlorure de calcium (CaCl_2), d'hydroxyde de sodium (NaOH) et la solution homogène pré-stabilisée du disilicate de sodium ($\text{Na}_2\text{O}_2\text{SiO}_2$), sont portée à la température du réaction choisie ($50 \pm 2^\circ\text{C}$) dans un bain de marie sous une agitation forte.

Puis la solution de disilicate de sodium ($\text{Na}_2\text{O}_2\text{SiO}_2$) est versée en premier dans un bicher puis porté à une température de $50 \pm 2^\circ\text{C}$; à l'aide d'une plaque chauffante /agitateur de laboratoire reliée à un thermostat ; ce qui permet une régulation dynamique de la température ($50^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$). Le contenu du bicher est soumis en agitation magnétique (vigoureusement) via un barreau magnétique elliptique (revêtu de PTFE. Ensuite, une sonde d'un pH-mètre et un thermomètre sont est introduit dans le milieu réactionnel. Puis, les deux solutions (chlorure de calcium et l'hydroxyde de sodium) respectivement, sont introduites (titrées) en goutte à goutte avec une vitesse contrôlée. Alors que le pH est ajusté puis maintenu à sa valeur de consigne manuellement par l'ajout/ou non d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium (NaOH) au moyen du contrôle de la vitesse des gouttes.

III.3.3. La maturation du produit

Une fois l'ajout des réactifs terminé, le précipité en suspension est transféré ensuite dans un ballon Schlenk (500 ml), puis laissé mûré pour un temps donné ($12 :00^{\text{h}}$).

III.3.4. Filtration de la poudre synthétisée via le système de Büchner

La filtration a été réalisée 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 wattman) 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.

Chapitre III : Synthèse de la wollastonite

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 tout en menant le papier filtre soumis sous la pression du vide. Le produit 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 clair) 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.



Figure III.4 : a) L'entonnoir Büchner b) pH-mètre c) pate de C-S-H brute

III.3.5. 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.

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 (AgNO_3) pour confirmer l'absence ou la présence des chlorures. Car en présence d'une solution de nitrate d'argent, l'ion chlorure Cl^- forme un précipité blanc de chlorure d'argent (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



Figure III.5: a) Poudre C-S-H après séchage b) Echantillon témoins du milieu réactionnel

III.3.6. 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 pendant 12 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 (5 min), puis cette dernière est stockée dans des tubes 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 par la suite « poudres C-S-H ».



Figure III.6 : a) Procédure de séchage dans l'étuve b) C-S-H après séchage

III.3.7. Calcination des poudres

Les traitements thermiques ont été effectués sur la poudre dite brute (~100g) dans un four électrique à moufle programmable (**Figure III.7**) à 1000°C, sous air à pression ambiante. D'où la poudre C-S-H préalablement préparée est mise dans un creuset rectangulaire en alumine. Ce type d'équipement est généralement utilisé à l'échelle du laboratoire pour la calcination standard des poudres. 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) puis stockées.

C-S-H → *Traitement thermique* → *Wollastonite*



Figure III.7: a) Four à moufle b) creuset dans le moufle c) Wollastonite

CHAPITRE

04

Résultats et discussions

IV. Techniques de caractérisations structurales

IV.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

IV.1.1. Principe

Le phénomène de diffraction résulte de l'interaction d'une onde électromagnétique, telle que les Rayons X, avec le milieu périodique de la matière cristallisée. La diffraction des Rayons X d'échantillons pulvérulents (dite "diffraction X sur poudre") est utilisée couramment pour la caractérisation des solides. Le terme poudre signifie simplement que le faisceau X incident est envoyé sur un ensemble de cristallites, orientés aléatoirement, suffisamment nombreux pour que toutes les orientations soient réalisées.

Lorsqu'un rayon X monochromatique de longueur d'onde λ est envoyé sur un échantillon avec un angle d'incidence Θ , les plans réticulaires (hkl) du cristal, équidistants de d_{hkl} (distance inter réticulaire), vont se comporter comme des miroirs parallèles et réfléchir l'onde électromagnétique, induisant un phénomène de diffraction. L'intensité diffractée sera non nulle seulement si les contributions des plans successifs sont en phase (interférences constructives), c'est à-dire si la loi de Bragg est respectée :

$$2 d_{hkl} \sin\Theta = n \lambda \text{ (avec } n \text{ entier)Eq. IV-1}$$

Lorsque l'angle d'incidence Θ correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode des poudres fournit une liste des couples (Θ, I) et, la longueur d'onde étant connue, on peut convertir directement l'angle Θ en distance inter réticulaire :

$$d_{hkl} = \lambda / 2 \sin\Theta \text{ Eq. IV-2}$$

La **figure IV.1** présente le schéma du principe le plus courant, qui est un montage en réflexion dit de Bragg-Brentano. Le rayonnement incident est monochromatique. La source S est linéaire et perpendiculaire au plan d'incidence. Elle est placée sur le cercle (C) du diffractomètre. L'échantillon (E) est tel que son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre C et tourne autour de cet axe avec une vitesse ω réglable. La fenêtre F du compteur se déplace également sur le cercle (C), à une vitesse angulaire double, 2ω . Pour un angle d'incidence nul, S, F et C sont alignés. On réalise ainsi un balayage $(\theta, 2\theta)$.

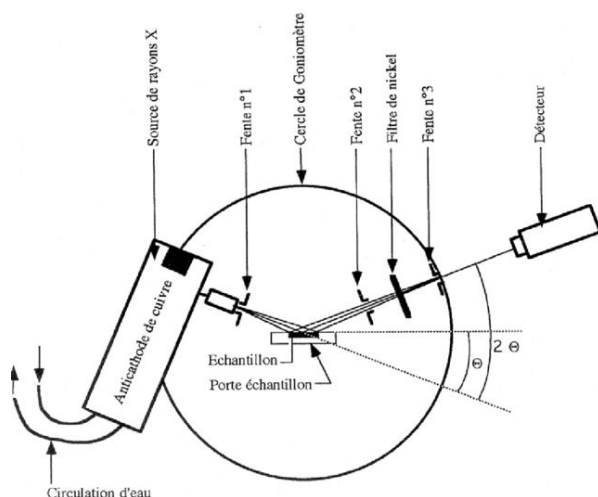


Figure IV.1 : Principe du diffractomètre de poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano (Ouzaout, 2007)

À tout moment, le plan de référence de l'échantillon (E) est tangent au cercle S C F. On obtient ainsi une focalisation approchée de Bragg-Brentano, dans la mesure où des rayons, de même longueur d'onde, mais légèrement divergents, issus de S, qui sont diffractés avec le même angle de Bragg par des cristallites légèrement désorientés (pour tenir compte de la variation d'incidence), atteignent simultanément le compteur.

IV.1.2. Mesure et appareillage

Les diffractogrammes des échantillons de poudres ont été enregistrés sur un diffractomètre « Panalytical X'Pert Pro MPD » (**Figure IV.1**) équipé d'un système goniométrique X'PERT et muni d'un monochromateur arrière permettant d'éliminer la raie K_{β} de l'anticathode de cuivre. La radiation émise correspond à la raie K_{α_1} du cuivre ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Les tubes sont alimentés par une tension de 40 kV et un courant de 30 mA. Les logiciels X'PERT - Data Collector et HighScore (Plus) – sont utilisés respectivement pour l'enregistrement et l'analyse des diagrammes de diffraction. Les enregistrements des diffractogrammes ont été effectués dans les conditions suivantes :

Balayage compris entre 10° et 80° en 2θ par pas de $0,02^{\circ}$ avec un temps de comptage de 0,5 seconde.

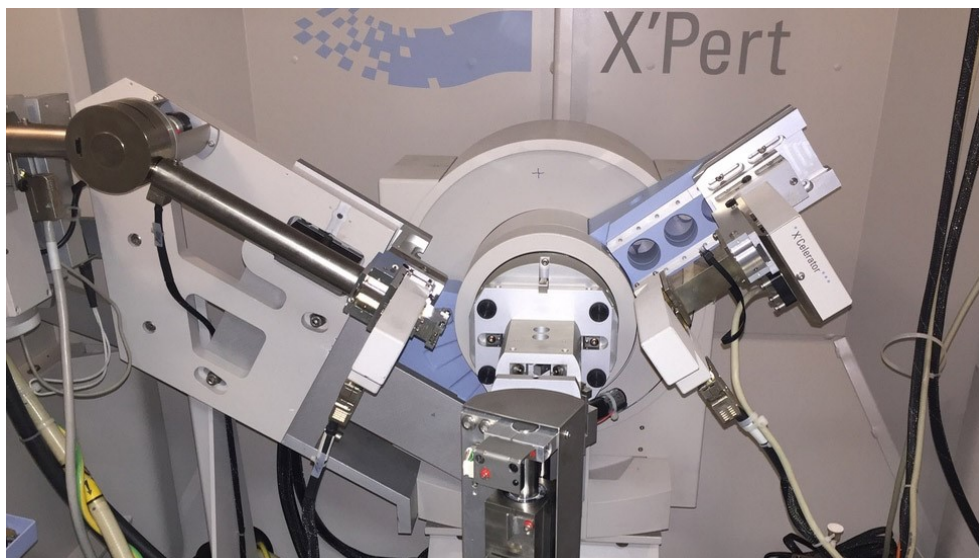


Figure IV.2 : Photographie du diffractomètre Panalytical X'Pert PRO MPD utilisé pour l'enregistrement des diagrammes RX.

IV.1.3. Identification structurale

L'application la plus fréquente de la méthode des poudres est l'identification de l'espèce cristalline étudiée, voire l'analyse qualitative des espèces cristallines présentes dans le matériau. Pour cela, il suffit de disposer des positions précises des pics et d'une estimation de leurs intensités relatives, fondée sur leur hauteur. La recherche des pics est effectuée automatiquement à partir des données mises en mémoire dans le ordinateur connecté au diffractomètre, par un logiciel (HighScore (Plus)) qui lisse le spectre, soustrait le fond continu, soustrait également la contribution de la radiation $K\alpha_2$ ($\lambda = 1,544390 \text{ \AA}$), quand celle-ci n'est pas éliminée par le monochromateur, et détermine, par dérivation du signal ainsi corrigé, la position des maxima d'intensité. Pour un matériau monophasé, la liste des couples $(dhkl, I)$ est caractéristique d'un composé cristallin donné. Plus précisément, la suite des distances inter réticulaires est spécifique du réseau et la suite des intensités dépend de la structure, c'est-à-dire aussi de la nature et de l'arrangement des atomes dans la maille.

Par comparaison avec une base de données (fichiers ASTM ou JCPDS-ICDD dans lesquels sont répertoriés tous les composés connus avec leurs caractéristiques), en utilisant pour un premier tri les raies les plus intenses, le logiciel identifie le composé concerné. En général, la composition chimique de l'échantillon n'est pas totalement inconnue, parfois on connaît le réseau cristallin, et on peut guider le ordinateur en lui indiquant les éléments identifiés ou les renseignements structuraux déjà connus.

Dans le cas d'un matériau multi phase, les diffractogrammes des différentes phases sont superposés, avec des intensités respectives qui dépendent des concentrations de chaque phase.

La superposition des diagrammes complique bien sûr l'indexation des pics et l'identification des composés. La connaissance d'une des phases en présence permet, après indexation de ses pics de diffraction, de les soustraire du diagramme global pour déterminer plus facilement les autres phases.

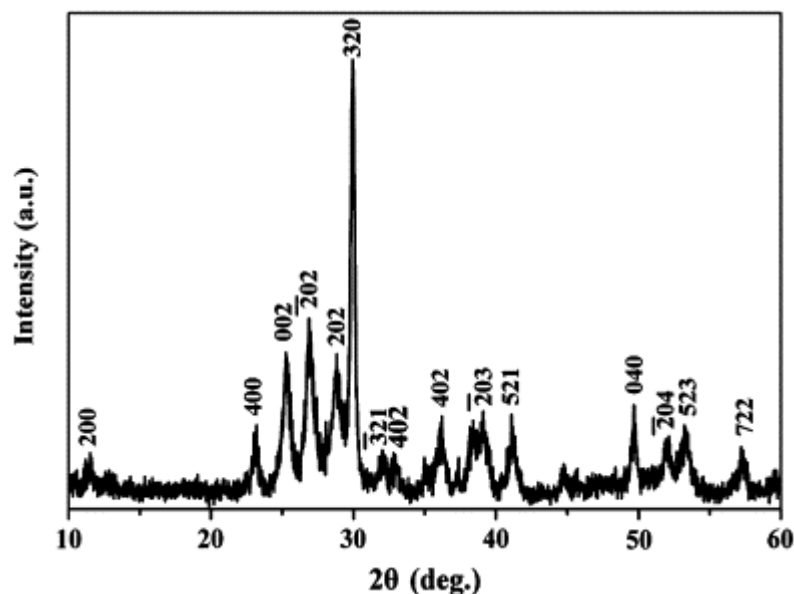


Figure IV.3 : Diffractogramme expérimental DRX d'une poudre de wollastonite [000]

Ref image: (LIN K. e., 2007)

IV.1.4. Indexation et détermination des paramètres de maille

L'indexation consiste à attribuer à chaque pic de diffraction les indices de Miller hkl correspondants. Ceci implique la connaissance de la maille cristallographique (e.g. cubique, hexagonale, quadratique...). En conséquence, il faut d'abord déterminer le système cristallin et ensuite définir les indices hkl . Cette recherche est réalisée, le plus souvent, à l'aide de programmes de calcul et d'algorithmes adaptés.

Il est toutefois important de connaître le principe et la procédure expérimentale de la méthode. Nous envisagerons, ici, le cas le plus simple d'un composé cristallisant dans une structure cubique.

Les plans inter réticulaires d'indices (h, k, l) diffractent les rayons X si la loi de Bragg (équation II.1-1) est vérifiée. Dans le cas d'un système cubique, la distance inter réticulaire s'écrit en fonction des indices (h, k, l) et du paramètre de maille a , selon l'expression :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Le paramètre de maille a peut donc être déduit de la position de chaque raie de diffraction par la relation :

$$a = (\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}) \left(\frac{\lambda}{2 \sin \theta} \right)$$

Pour le système cubique, où l'ordre des pics ne dépend pas du paramètre, il est possible de construire la suite des valeurs croissantes de $N = h^2 + k^2 + l^2$. Il n'y a pas de pic de diffraction pour toutes les combinaisons de nombres entiers h, k, l car certaines correspondent à un facteur de structure nul. Ces extinctions systématiques vont précisément permettre de déterminer les différents réseaux cubiques possibles (cubique simple, cubique centré, cubique à faces centrées et la structure diamant).

IV.1.5. Taille des cristallites

Il est possible d'approximer la taille des cristallites à partir du diagramme de diffraction, à condition qu'elle soit suffisamment petite, typiquement inférieure à 100nm. On utilisera la formule de Scherrer qui relie la largeur des pics de diffraction à la taille des cristallites selon :

$$D = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta}$$

Où $\Delta(2\theta)$ est la largeur à mi-hauteur des pics de Bragg (en radian)

D est la taille des cristallites

K est une constante voisine de l'unité.

IV.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

IV.2.1. Principe du MEB

Le microscope électronique à balayage est un outil d'observation qualitatif de la morphologie d'une poudre. Il apporte des informations sur la structure et la texture d'une poudre mais aussi sur la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats selon le grossissement choisi. Un faisceau très fin d'électrons, monocinétique, balaie la surface de l'échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons ; on peut ainsi comparer le MEB à un système de télévision en circuit fermé.

La *figure IV.4* représente le schéma de principe du microscope électronique à balayage qui compte quatre parties distinctes : un dispositif électronique qui produit un faisceau focali-

Chapitre IV : Résultats et discussions

se sur l'échantillon, un système porte-échantillon, un ensemble de détection de divers signaux qui seront utilisés pour faire l'image et une électronique de visualisation de l'image. Les signaux produits par les principales interactions électron-matière sont les suivants : - Les électrons rétrodiffusés, d'énergie comparable à celle des électrons incidents – les électrons secondaires, arrachés à la matière par les électrons incidents ou rétrodiffusés, d'énergie beaucoup plus faible. - Les électrons Auger, de très faible énergie, ne pouvant être étudiés que dans des conditions d'ultravide – les photons visibles (cathodoluminescence) spécifiques de certains matériaux ou impuretés. - Les photons X, donnant accès à l'analyse. Les clichés obtenus à partir des électrons secondaires sont plus sensibles à l'état de surface (topographie) de l'échantillon, tandis que ceux obtenus à partir des électrons rétrodiffusés sont plus sensibles aux contrastes chimiques (plus une région est claire, plus son numéro atomique moyen est élevé).

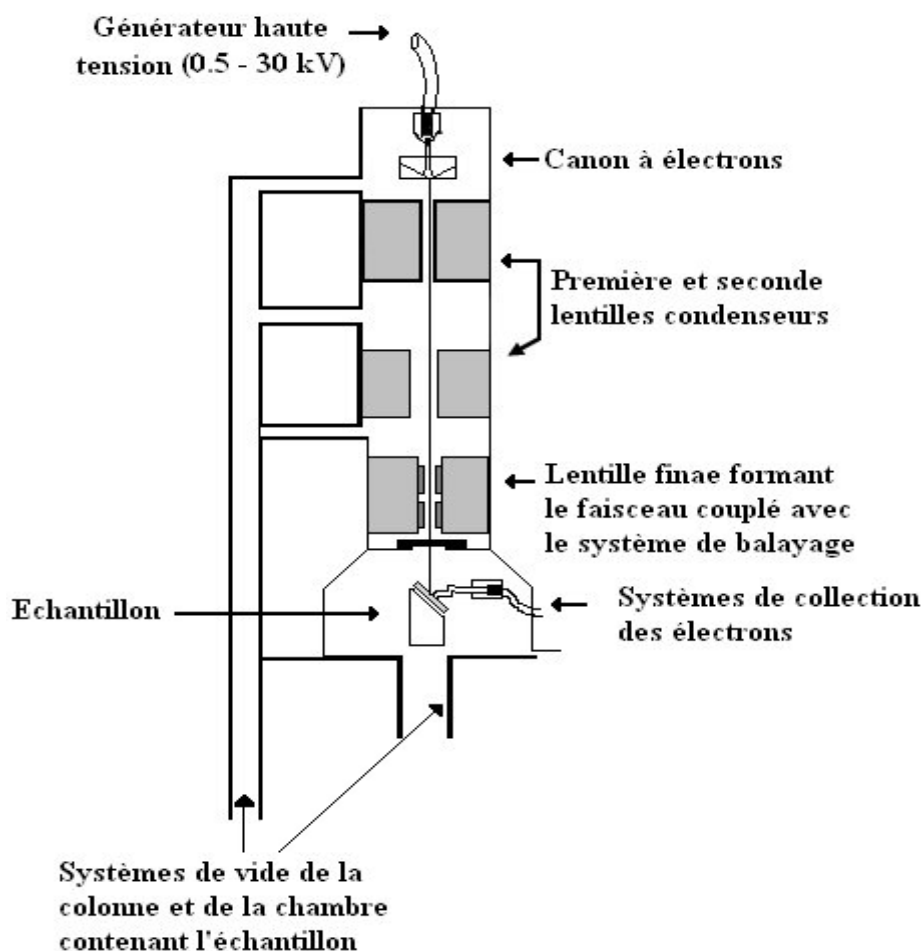


Figure IV. 4: Schéma de principe du microscope électronique à balayage (Ouzauit, 2007)

IV.2.2. Appareillage et préparation des échantillons

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 (LAGE) 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).

IV.3. Microscopie Électronique en Transmission (MET)

Si l'on veut obtenir de meilleures résolutions que celles données par la microscopie à balayage, il faut utiliser les électrons transmis, ou la microscopie électronique en transmission (MET ou TEM pour les Anglo-Saxons). Les conditions expérimentales sont alors nettement différentes : les tensions sont beaucoup plus importantes qu'en MEB (> 100 kV, couramment jusqu'à 300 kV, de 500 kV jusqu'à 3 MV), les courants beaucoup plus faibles, ce qui se traduit par une sonde beaucoup plus fine (quelques nm en mode nano sonde) (MONCEL, 1991). La résolution devient alors de l'ordre de grandeur des dimensions des atomes (0,2 nm point par point et même un peu moins pour les meilleurs microscopes), ce qui correspond à un grossissement maximal de plus d'un million. Le MET donne d'un objet mince, traversé par des électrons rapides, une image globale (KARLÍK, 2008). La colonne (*Figure IV.9*) est constituée d'un canon à électrons, d'un accélérateur, de lentilles magnétiques (2 ou 3) qui forment l'ensemble condenseur, d'une lentille objective, d'une ou deux lentilles intermédiaires, d'une lentille de projection (projecteur) et d'une chambre d'observation et d'enregistrement de l'image ou du diagramme de diffraction. L'intérieur de la colonne est sous un vide d'environ 10^{-3} à 10^{-5} Pa. Un vide plus propre et poussé est nécessaire autour du canon et aux alentours de l'échantillon, qui s'insère au milieu de la colonne, entre les pièces polaires de la lentille objectif.

L'appareil qui a été utilisé pour les mesures de nos échantillons est un TEM microscopie électronique en transmission (*Figure IV.7*) 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.4. Préparation des échantillons

En raison de la forte tendance à l'agglomération des cristaux C-S-H nanocristallines et leur relative métastabilité (caractères hydraté et nanocristallin), il est avéré difficile de trouver des conditions de dispersion satisfaisantes de telle poudre pour des observations microscopiques 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 aplatis soigneusement avec une spatule sur un filme adhésif double face en carbone, collés sur des plaques 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 constituant l'échantillon.

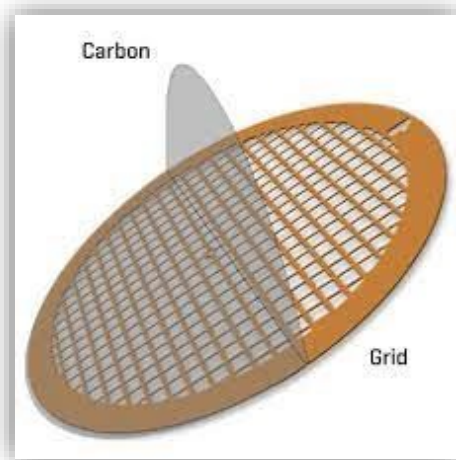
Étant donné la poudre de départ est isolante, et afin de limiter l'accumulation d'électrons à la surface de l'échantillon (effet de charge) et d'assurer la bonne conductibilité électronique, une métallisation par dépôt (sous vide) d'une couche d'or (Au) sur la surface est effectuée (15 nm). L'or est 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

Chapitre IV : Résultats et discussions

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.6**), puis la grille est laissée sécher pour 1 heure de temps.



Figure IV.5: *Chambre de métallisation sous vide Quorum model Q150T ES*



(a) Grilles en cuivre pour TEM

(b) Grille sur le porte échantillon TEM

Figure IV.6: *Grilles en cuivre pour TEM*

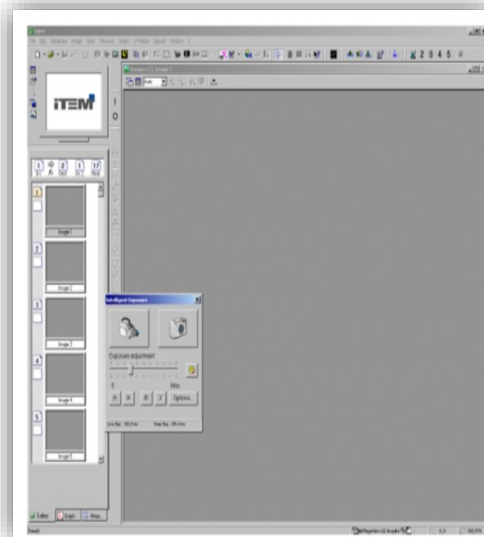


Figure 0.7: Microscopie électronique en transmission (Tecnai 10 TEM)



Figure 08: Microscopie électronique à balayage JEOL JSM 7400F

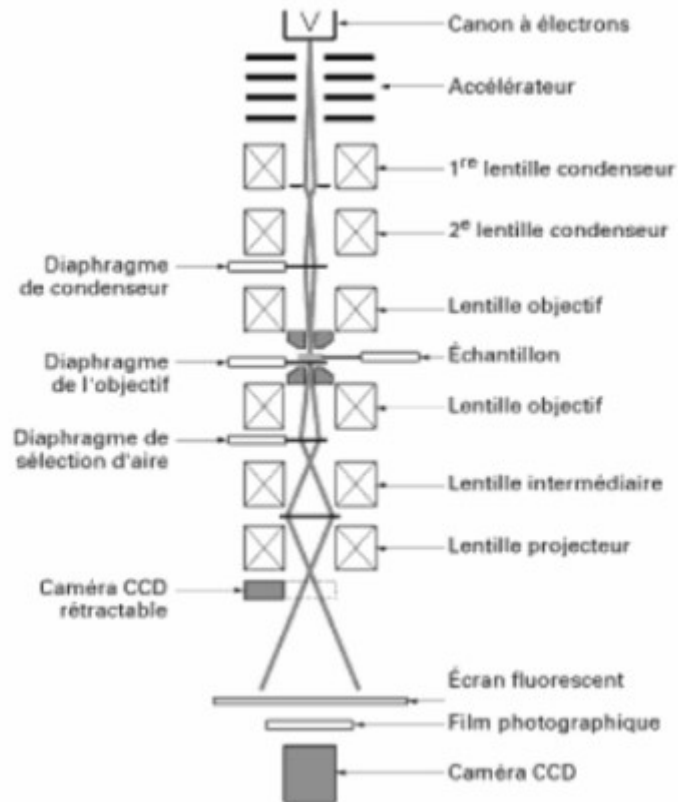


Figure IV.9 : Schéma de la colonne d'un microscope électronique en transmission
(Boudjelthia, 2012)

V.5. Résultats et discussion

V. 5 .1. Introduction

Il est important de noter que la conversion des C-S-H en wollastonite par calcination dépend de plusieurs paramètres, tels que la température, la durée de la calcination et les conditions atmosphériques. En pratique nous avons menés plusieurs essais expérimentaux pour déterminer les conditions optimales de calcination afin d'obtenir la conversion souhaitée. C'est grâce à la diffraction des rayons X, et à la microscopie électronique à balayage que nous avons pu évaluer les changements structuraux et les phases formées lors de la calcination.

Il convient également de noter que le traitement thermique peut être influencé par la composition des produits de départ, la présence d'autres phases, ainsi que par les conditions spécifiques de la calcination.

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

La *figure V.1* montre le diffractogramme des poudres calcinées à 1000°C, pour 2 heures de temps. Comme on a déjà évoqués précisément, la diffraction des rayons X (DRX) est une technique couramment utilisée pour l'analyse structurale des matériaux cristallins. Elle permet d'identifier et de caractériser la structure cristalline. Sur la figure les principaux pics de diffraction sont localisés à des positions 2θ caractéristiques, qui peuvent être utilisés pour déterminer la qualité de la phase wollastonite. D'où, l'angle 2θ correspond à l'angle de diffraction observé mesuré en degrés. En revanche, l'intensité du pic est relative à la quantité de rayonnement (quantité de phase) diffracté à cet angle spécifique. Une intensité élevée suggère une présence plus abondante de la phase en question. Alors que les indices de Miller (hkl) sont utilisés pour identifier les plans cristallins qui contribuent aux pics de diffraction. Ils sont relatifs aux arrangements atomiques spécifiques dans la structure cristalline de la wollastonite.

Sur la *figure V.1*, et d'après l'analyse XRD, et selon la carte JCPDS n° : 00-027-0088, le produit obtenu après calcination est une phase de « Wollastonite 2M », cristallisée dans un système *monoclinique*, appelée des fois « β -wollastonite ».

D'où le pic principal dont l'intensité relative maximale (100%) est à 2.97Å (29.99°). Il existe d'autres pics de diffraction, tels que (200), (400), (002), (410), (-202), (122), (003), (-203), (521), (040), (004) ;(-523) et (242) situés respectivement à $2\theta \sim 11.5^\circ$, $2\theta \sim$

Chapitre IV : Résultats et discussions

23.7°, 2θ~25.2°, 2θ~28.8°, 2θ~36.2°, 2θ~38.1°, 2θ~39.1°, 2θ~41.1°, 2θ~49.6°, 2θ~52.1°, 2θ~53.2° et 2θ~57,5°.

Donc, ce diffractogramme dévoile clairement la formation de la phase « β -wollastonite », c'est un méta silicate de calcium. C'est la seule phase cristalline présente, ce qui confirme la haute pureté du matériau de synthèse. Les pics sont bien résolus, ce qui indique une taille des cristallites de la wollastonite plus importante. Plus, la taille des grains augmente, plus la largeur des pics à mi-hauteur diminue (selon la loi de Scherrer).

Il est important de noter que les intensités relatives des pics de diffraction sont légèrement changées, en fonction de plusieurs facteurs, tels que la pureté de l'échantillon, la taille des cristaux. L'orientation cristalline et les conditions expérimentales.

En conclusion, l'analyse de la diffraction des rayons X est une technique puissante pour caractériser les phases cristallines. Elle permet la nature chimique des échantillons, les paramètres structuraux et de quantifier la phase wollastonite.

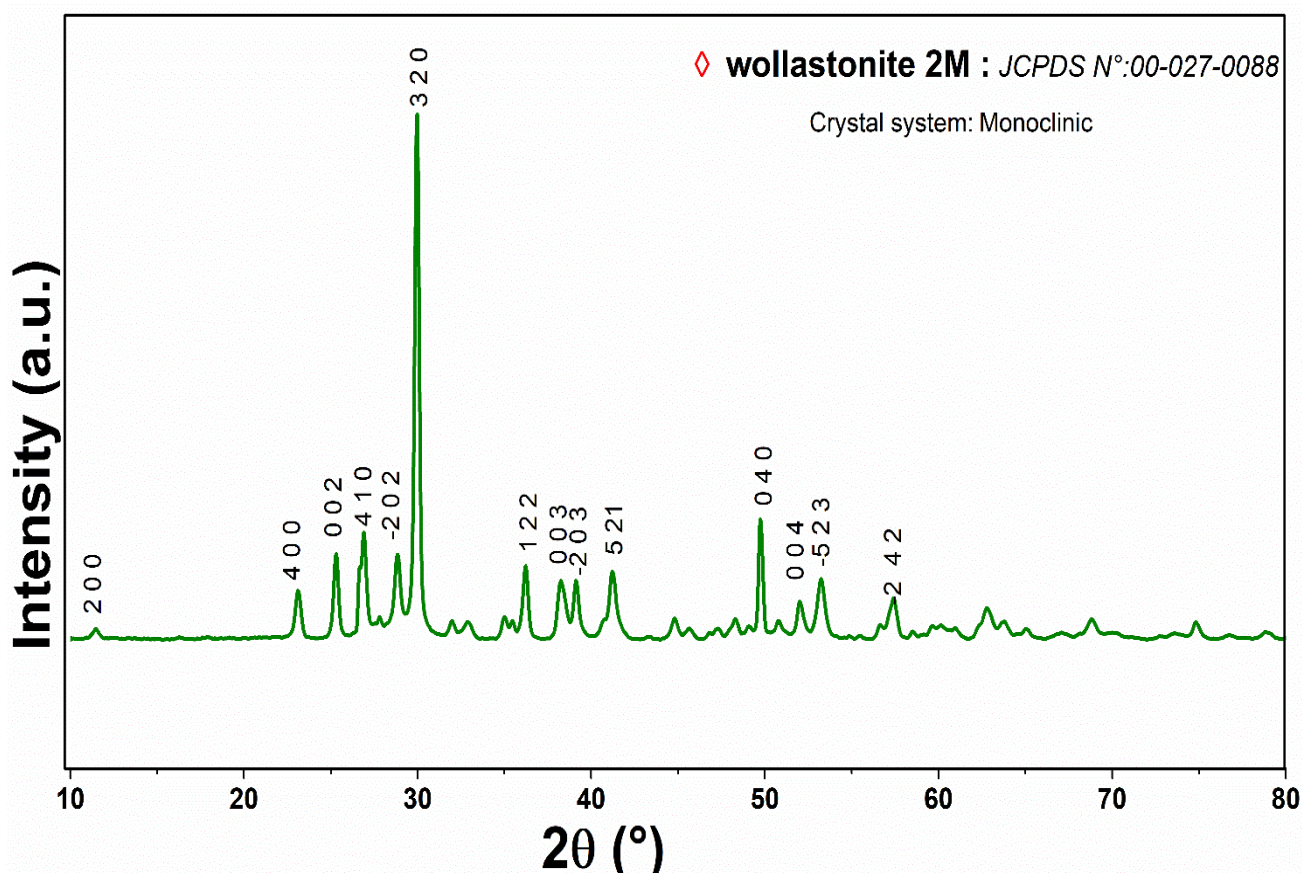


Figure V. 1 : Diffractogramme XRD du matériau synthétisé

V.5.3. La morphologie par microscopie électronique

A) microscope électronique à balayage (SEM)

Il est important de souligner que l'analyse de la diffraction des rayons X est généralement effectuée en conjonction avec d'autres techniques d'analyse, telles que la spectroscopie infrarouge, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS), pour une caractérisation plus complète des échantillons. Alors, la microscopie électronique à balayage (MEB) permet également d'observer la morphologie et la structure des cristaux de wollastonite à une échelle microscopique. Elle peut fournir des images détaillées de la taille, la forme et la distribution des particules de wollastonite, ce qui est très utile pour évaluer leur future dispersion et leur future intégration dans les matrices polymères.

L'observation SEM de la poudre après calcination à 1000°C (*Figure V.3*) montre que l'échantillon présente des nanostructures particulières avec une morphologie nodulaire agglomérées. Il est possible d'observer que les poudres sont structurées de manière submicroscopique. Caractérisée avec une forte présence de pores, c'est une caractéristique microstructurale des produits calciné, due à l'échappement d'un grand nombre de gaz lors des traitements thermique. Cependant, il n'est pas possible d'évaluer précisément leurs dimensions à partir des images SEM (*Figure V.3*), car il est très difficile d'observer des cristaux individuels à cause de l'agglomération. Ces détails (morphologie), sont essentielles pour comprendre la structure et les propriétés physiques de la poudre wollastonite, ainsi que pour évaluer sa future intégration dans les matériaux ciblés tel que les matériaux polymères.

Les image (*Figure V. 3 a et b*) révèlent une surface d'une rugosité très élevée formée par auto assemblage de nano feuilles lors de la calcination. Cette surface voilée à une morphologie « en écailles de poisson ». D'où les feuilles s'empilent pour former une microstructure désordonnée, hautement agglomérée poreux.

Les images MEB permet de mesurer la taille des particules de wollastonite et d'évaluer leur distribution dans un échantillon. Cela peut être utile pour caractériser l'uniformité de la dispersion des particules et pour évaluer l'efficacité du renforcement de la wollastonite dans un matériau polymère.

La poudre wollastonite présente une surface rugueuse, avec une structure granulaire, ce qui peut être important pour évaluer les futures interactions pour comprendre les propriétés d'adhésion.



Figure V.2 : Images montrant l'allure de la poudre après calcination à 1000°C

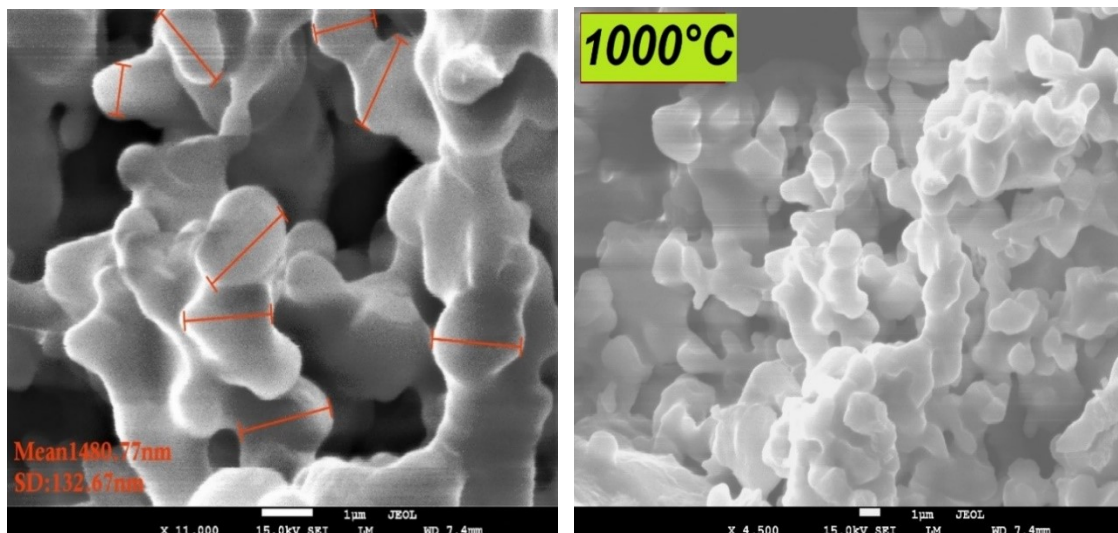


Figure V.3 : Images SEM montrant la poudre après calcination à 1000°C

B) microscope électronique à transmission (TEM)

La poudre wollastonite peut également être observée par microscopie électronique en transmission (TEM), c'est une technique de caractérisation avancée en termes d'imagerie électronique, permettant d'obtenir des informations détaillées sur la structure cristalline et la composition de l'échantillon. D'où, l'échantillon de wollastonite doit être préparé d'avance en fines particule transparentes pour l'observation en TEM. Cela implique des étapes de traitement avec les ondes ultrasonores dans un milieu aqueux, afin de réduire l'épaisseur de particules. Puis l'échantillon préparé est placé dans le microscope électronique ; d'où un faisceau d'électrons est dirigé à travers l'échantillon, et les électrons qui ont traversé l'échantillon sont recueillis par un détecteur. En revanche, l'imagerie de haute résolution permet d'observer les détails de sa structure cristalline.

Sur les clichés de la microscopie électronique en transmission (TEM) ; il est très clair de distinguer le caractère méso poreux de la poudre ainsi que à taille nanométrique (nanocristalline). Cependant, il n'est pas possible d'évaluer précisément leurs dimensions (*Figure V.4 a et b*), car il est très difficile d'observer des cristaux individuels à cause de l'agglomération et du fait que les particules se dénaturent rapidement sous le faisceau d'électrons. Alors que l'observation TEM illustre une morphologie caractéristique est unique constituée par des particules longitudinales en forme de grains de riz ou sous forme de particules semi-elliptiques. Cette poudre a également une faible agglomération.

A travers ces images TEM, il est devenu possible la mesure de la taille des particules de wollastonite ainsi que l'évaluation de sa distribution. Cela peut être utile pour caractériser l'uniformité de la dispersion des particules afin d'évaluer l'efficacité du renforcement/chargement de la wollastonite dans un matériau polymère. D'où cette taille est estimée à 700 nm environ (*Figure V.4-a*).

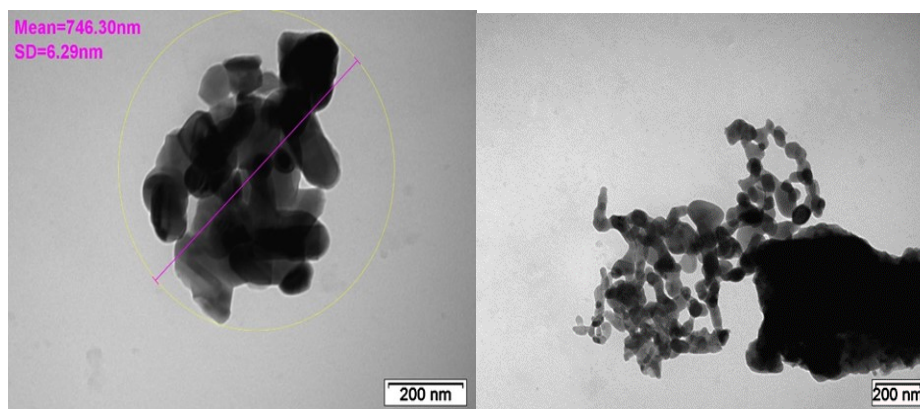


Figure V.4 : Images TEM montrant la poudre après calcination à 1000°C

L'étude de la surface des particules de wollastonite par le TEM permet également d'obtenir des informations détaillées sur la topographie de la poudre à l'échelle nanométrique. Ces informations sont essentielles pour comprendre les propriétés de surface de la poudre wollastonite obtenue après calcination à 1000°C, telles que son activité catalytique, sa réactivité chimique ou son potentiel d'adhésion. Cette caractérisation est importante pour l'utilisation de la wollastonite dans diverses applications, y compris les matériaux composites, les revêtements, les céramiques et d'autres domaines d'application industrielle.

V.5.4. Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

La spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS) est utilisée en parallèle avec la microscopie électronique pour analyser la composition élémentaire d'un échantillon. Elle permet de déterminer les éléments chimiques présents dans la wollastonite et de quantifier leur abondance. Cette technique permet une caractérisation plus approfondie de la wollastonite, en fournissant des informations sur sa morphologie, sa composition chimique. L'utilisation de plusieurs techniques d'analyse peut offrir une vision plus complète de la wollastonite dans différents systèmes et permettre une meilleure compréhension de ses applications et de ses performances.

Afin d'évaluer la composition du produit, une analyse (EDS) a été menée. La **Figure V. 5** 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. Le rapport molaire Ca: Si demeure presque (~ 1), alors que ça signifie que les poudres calcinées ne contiennent que du Ca, Si, O et C. La cartographie élémentaire confirme que les atomes sont répartis avec une bonne homogénéité. D'où, cette poudre ne contient aucun chlorure ou anion de sodium, ce qui indique

Chapitre IV : Résultats et discussions

que ces ions sont complètement neutralisés lors de l'étape de lavage. Aucun élément d'impureté n'a pu être détecté (dans les limites de mesure), ce qui confirme la pureté du matériau.

Comme déjà évoqué lors des observations SEM, la morphologie des poudres joue un rôle primordial dans l'analyse EDS. D'où, l'état de surface des particules influence beaucoup la qualité des analyses semi quantitatives. Alors, il est à noter que le rapport Ca: Si demeure un peu différent de l'unité. Car, l'EDS n'est pas recommandée pour les échantillons poreux ou rugueux, en raison de la distorsion possible des résultats.

En revanche, résultats fiables peuvent être obtenus en préparant une surface d'échantillon plate. De cette effet le rapport Ca: Si mesurés sur un point de la poudre calciné à 10000°C et différent de l'unité (*Figure V.5*).

La *figure V.5* présente une image d'une zone de la surface échantillon de départ ainsi que sa cartographie élémentaire correspondante. L'analyse a été effectuée sur une précieuse, 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 (VISESHCHITRA, 2021). Comme on a déjà évoqué, cette surface peut facilement être affecter par des polluants tel que le carbone atmosphérique. D'où la présence de carbone est devenue une causalité probable. La carte de silicium (Si-K) montre une 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 V.5*.

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 wollastonite (MEDUCIN, 2007)

-La *figure V.6* montre le spectre EDS à partir d'un point sélectionné de l'échantillon. Les pics EDS caractéristiques des séries Ka et L pour le calcium chaque élément est indiqué clai-

Chapitre IV : Résultats et discussions

rement 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, O sont respectivement de 20.29%,20.14% et 52.44%

Quant au carbone (C=6.21% 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 la poudre est poreuse, 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 de la wollastonite.

Depuis les données relatives au spectre ponctuel (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 bien sûr).

L'analyse EDS montre aussi que les rapports Ca: Si calculés sont légèrement déférents 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, chlore,) est très faible et ne devrait pas perturber les études.

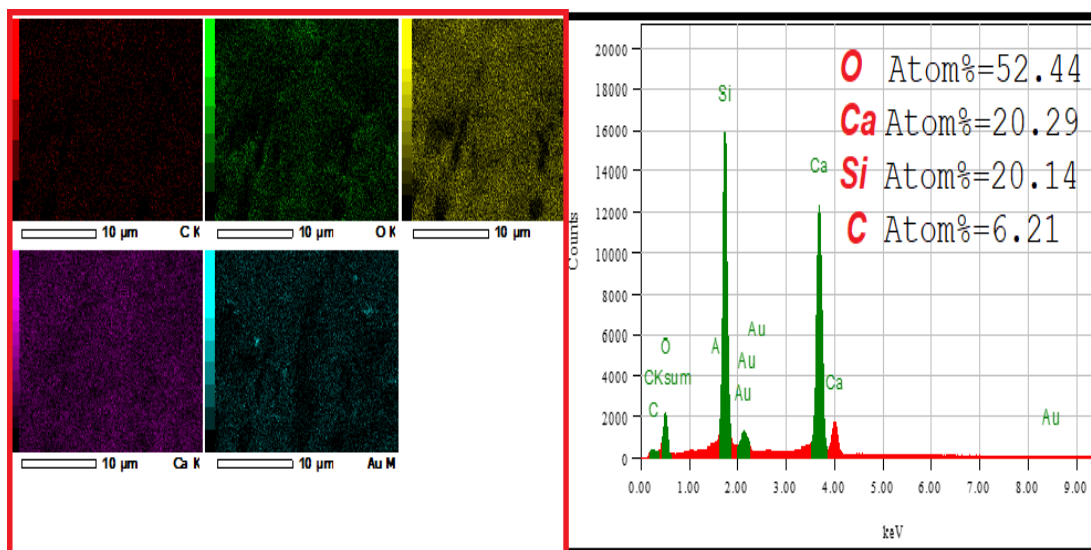


Figure V.5 : Cartographie élémentaire EDS d'une zone (poudre wollastonite)

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tout comme l'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 cites de forte concentration d'éléments (> 1%) (GUO, 2015).

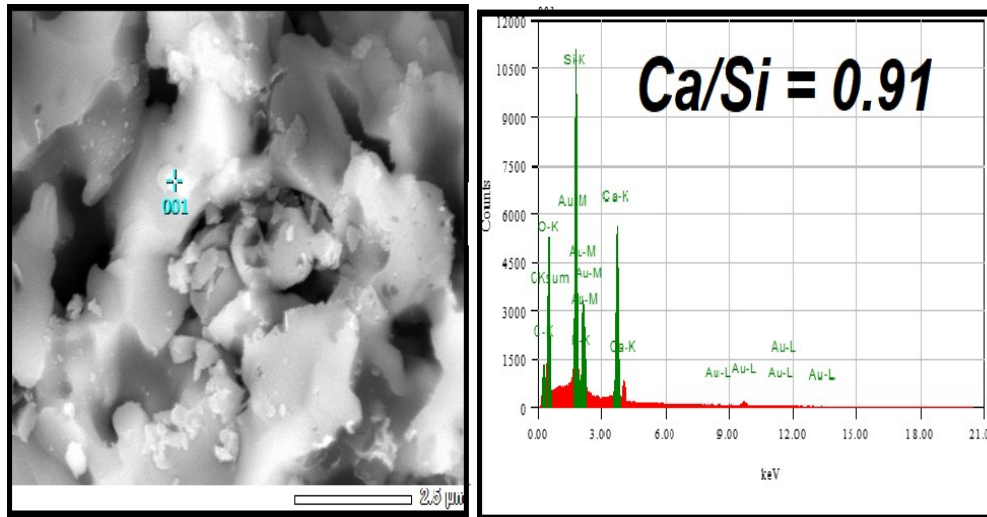


Figure V.6: Spectre EDS d'un point sélectionné (poudre wollastonite)

Conclusion Générale

La chose la plus importante à retenir de cette étude est la synthèse, d'une céramique de wollastonite envisagé comme renfort (Ajout) pour l'industrie des polymères a été l'objectif primordial de cette étude. Nous avons pu obtenir une poudre wollastonite de puis des traitements thermiques d'un C-S-H à 1000°C. Ce dernier synthétisé à son tour par la précipitation aqueuse. C'est une méthode couramment utilisée en laboratoire pour obtenir des silicates de calcium hydratés. En premier temps, une source de silicium (disilicate de sodium) et une source de calcium (chlorure de calcium) puis une base forte ont été dissolues dans l'eau pour obtenir des solutions stables. Puis les deux solutions (source de calcium et base forte) sont titrées dans la troisième solution (source de silicium) avec des proportions appropriées, afin d'assurer la réaction de précipitation sous une forte agitation et une température de 50°C (pour favoriser la réaction entre les ions silicate et les ions calcium). La maturation est assurée dans un intervalle donné de vieillissement (le mélange est laissé vieillir pendant une période donnée) pour permettre une maturation plus complète du C-S-H. Par la suite un procédé de filtration et de lavage a été exécuté afin de purifier puis, filtrez le précipité (pâte de C-S-H) obtenu pour le séparer des restes de la réaction, (sels et impuretés). Et finalement un protocole de séchage a été appliqué pour déshumidifier la poudre. D'où ; le C-S-H obtenu a été séché à basse température (80°C) dans une étuve électrique. Par la suite des analyses physico-chimiques (XRD, SEM/EDS, TEM) ont été menées pour évaluer la qualité du la wollastonite obtenue. Les résultats ont confirmé la formation d'une poudre wollastonite monophasique et nanométrique de haute pureté caractérisée par des propriétés texturales et morphologiques intéressant autant qu'ajout pour les polymères.



Bibliographie

Bibliographie

- Wollastonite* — Wikipédia, " *Wollastonite*. (2021). Récupéré sur <https://fr.wikipedia.org/wiki/Wollastonite> (accessed Jan. 22, 2022)
- mindat*. (2022). Récupéré sur <https://www.mindat.org/>: <https://www.mindat.org/min-4323.html>
- ALLEN, E. T., WHITE, W. P., & WRIGHT, F. E. (1906). ART. VI.--On Wollastonite and Psuedo-Wollastonite.--Polymorphic Forms of Calcium Metasilicate. *American Journal of Science (1880-1910)*, 21(122), 89.
- AMIN, A. M. (2021). In-vitro evaluation of wollastonite nanopowder produced by a facile process using cheap precursors for biomedical applications. *Ceramics International*, 47(13), pp. 18684-18692.
- ANDREWS, R. W. (1970). *Wollastonite*. London: HM Stationery Office.
- AVAMENKO, V., BRATSKAYA, S., EGORIN, A., & TSARYOV, S. a. (2008). Colloid-stable nanosized selective sorbents for decontamination of bulk materials. *in Doklady Chemistry*, 422(2), pp. 251-254.
- BAÏLON, J.-P., & DORLOT, J.-M. (2000). *Des matériaux*. Presses inter Polytechnique.
- BAÏLON, J.-P., & DORLOT, J.-M. (2000). *Des matériaux 3 éme Edition*. Ecole de Montréal.
- BAUER, R., COPELAND, J., & and SANTINI, K. (1994). *Wollastonite*. Industrial Minerals and Rocks.
- BEKHTAOUI, S., & AIT SAADI, M. (2021). *Valorisation des déchets thermoplastique: Régénération via une ligne d'extrusion mono vis*. Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou.
- BELYANKIN, D. S., LAPIN, V. V., & TOROPOV, N. A. (1954). *Physicochemical Systems of Silicate Technology*. Promstroizdat, Moscow.
- BENDIFALLAH, M. (2012). *Travail de recherche sur les matériaux à mémoire viscoélastiques parfaitement élastiques pour une nouvelle Prothèse Totale de Hanche*. Université de Batna 2.

- Berkouk, A. (2019). *Étude mécanique et dynamique de compositions polymériques à base de PVC*. Université Mohamed Khider-Biskra.
- Boudjelthia, K. &. (2012). *Piégeage des impuretés métalliques présentes dans le silicium destiné au photovoltaïque par plasma immersion ion implantation (PIII)*. Orléans.
- CARPÉNA, J. e. (1988). Evidence of the contrasted fission-track clock behavior of the apatites from In Ouzal carbonatites (northwest Hoggar): The low-temperature thermal history of an Archean basement. *Geological Society of America Bulletin*, 100(8), pp. 1237-1243.
- CIULLO, P. A., & ROBINSON, S. (2002). WOLLASTONITE A Versatile Functional Filler. *Paint & Coatings Industry*, 18(11).
- DEER, F. W., A. H., & ZUSSMAN, J. (2013). *Wollastonite Ca[SiO₃]. An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland.
- DEER, W. A., HOWIE, R. A., & ZUSSMAN, J. (. (1997). *Rock-forming minerals: single-chain silicates, Volume 2A*. Geological Society of London.
- DEPOSITS, W. (1828). *Wollastonite: A Versatile Industrial Mineral*. Ind Miner United States.
- EBELMEN, J. J. (1844). *Sur les éthers siliciques* (Vol. 19). CR Acad. Sci.
- EBELMEN, J. J. (1846). *Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers*.
- ELISEEV, A. A., & LUKASHIN, A. V. (2010). *Functional nanomaterials*. Moscow, Physmathlit. Moscow, Physmathlit.
- FEID, Y. (2016). *Influence de la charge sur le comportement mécanique du polypropylène*. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.
- FILKIN, N., V.P, A., & A.D, P. (2016). *Special engineering geology(textbook)*. 7th ed. Infra-M.
- FLORY, P. J. (1953). *Principles of polymer chemistry*. Cornell university press.
- GUENNOUN, S., & KACEL, F. (2021). *Etude du vieillissement électrique des polymères en composite(PVC/PVC dopé)*. .

- GUO, X. e. (2015). Imaging of drug loading distributions in individual microspheres of calcium silicate hydrate—an X-ray spectromicroscopy study. *Nanoscale*, 7(15), 6767-6773.
- HARBEN, P. W., & BATES, R. L. (1984). *Geology of the Nonmetallics*. Metal Bulletin.
- HAWLEY, G. C. (2010). Wollastonite. *Mining Engineering*, 62(6), 84-86.
- HENMI, C. e. (1983). The 3T, 4T and 5T polytypes of wollastonite from Kushiro, Hiroshima Prefecture, Japan. *American Mineralogist*, 68(1-2), pp. 156-163.
- HESSE, K.-F. (1984). Refinement of the crystal structure of wollastonite-2M (parawollastonite) . *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 168(1-4), 93-98.
- HUANG, X. a. (2009). Synthesis of nanocrystalline wollastonite powders by citrate–nitrate gel combustion method. *Materials Chemistry and Physics*, 115(1), pp. 1-4.
- HUEBNER, J. S. (1982). Rock-Forming Minerals. Volume 2A: Single-Chain Silicates. *Journal of Geology*, 90(6), 748-749.
- INGRIN, J. (1993). TEM imaging of polytypism in pseudowollastonite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 20(1), pp. 56-62.
- JEFFERSON, D. A. (1979). Individual silicate chains in wollastonite by high resolution electron microscopy. *Nature*, 281(5726), 51-52.
- JOUENNE, S. (2005). *option chimie et physicochimie des polymères*. Université Pierre et Marie Curie.
- KAISER, E. T. (1984). The 1984 Nobel Prize in Chemistry. *Science*, 226(4679), 1151-1153.
- KARLÍK, M. &. (2008). Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET)-Microscope, échantillons et diffraction.
- KENNETH, C. (2020). *WOLLASTONITE ADVANCE RELEASE*. USGS-2017 Miner Yearb.
- KENZHALIYEV, B. K. (2022). Research on sorption properties of phosphoric production slag-waste. *Metalurgija*, 61(1), 209-212.
- KHABOOSHANI, M., MEHDI. MESGAR, A., MOHAMMADI, Z., & ZAREI, A. (2019). Synthesis and Characterization of Nano-Wollastonite with Mixed Morphology.

- KOTSIS, I., & BALOGH, A. (1989). Synthesis of wollastonite. *Ceramics International*, 15(2), 79-85.
- LIN, K. e. (2007). A simple method to synthesize single-crystalline β -wollastonite nanowires. *Journal of crystal growth*, 300(2), 267-271.
- LIN, K., CHANG, J., & LU, J. (2006). Synthesis of wollastonite nanowires via hydrothermal microemulsion methods. *Materials Letters*, 60(24), pp. 3007-3010.
- LYELL, S. (1853). *A manual of elementary geology*.
- MAKSIMOV, A. I. (2007). *Fundamentals of Sol-gel technology of nanocomposites*. St-petersbg Electrotech Univ.
- MEDUCIN, F. e. (2007). Calcium silicate hydrates investigated by solid-state high resolution ^1H and ^{29}Si nuclear magnetic resonance. *Cement and Concrete Research*, 37(5), 631-638.
- METTOUCHI, L. (2018). *Influence de la charge particule de cuivre et du renfort couches de fibres de verre sur le comportement mécanique d'un composite*. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.
- MEXICANO, S. (2016). *Anuario estadístico de la minería mexicana 2015. Edición 2016*.
- MILANI, S. e. (2021). Crystal Structure Evolution of CaSiO_3 Polymorphs at Earth's Mantle Pressures. *Minerals*, 11(6), p. 652.
- MINES, I. B. (2018). *Indian minerals yearbook 2016* (Vol. 13). Gov. India Minist. Mines Nagpur.
- MONCEL, M. (1991). Méthodes physiques d'analyse en métallurgie. Techniques de l'ingénieur. *Matériaux métalliques*(M260), pp. M260. 1-M360. 24.
- NADJARI, N. e. (2021). *Contribution à l'étude de l'impact du PVC sur le PMMA (polymère typique aux panneaux solaires)*. UNIVERSITE AHMED DRAIA-ADRAR.
- ORGANIZATION, W. (1997). *Silica, Some Silicates, Coal Dust and para-Aramid Fibrils* (Vol. 68). International Agency for Research on Cancer.
- Ouzaout, K. (2007). *Matériaux bi-fonctionnels pour applications catalytiques et piézoélectriques, à base d'oxydes de cérium, de lanthane et de langasite*. Université du Sud Toulon Var.

- PANICO, R., RICHER, J.-C., & RIGAUDY, J. (1996). *Nomenclature et terminologie en chimie organique: classes fonctionnelles, stéréochimie: d'après les recommandations 1993-1995 de l'IUPAC*. Techniques de l'ingénieur.
- PAUWELS.K, SILVA-RISSO.J, SRINIVASAN.S, & HANSSSENS, D. (2018). New Products, Sales Promotions, and Firm Value: The Case of the Automobile Industry. *Long-Term Impact of Marketing:A Compendium*, 287-324.
- PECOCK, M. A. (1935). On wollastonite and parawollastonite. *American Journal of Science*, 5(180), 495-529.
- PONÇOT, M. (2009). *Comportements thermomécaniques de polymères chargés selon différents chemins de déformation et traitements thermiques*. Institut National Polytechnique de Lorraine.
- PREWITT, C. T. (1962). *Structures and crystal chemistry of wollastonite and pectolite*. Massachusetts Institute of Technology.
- REZZOUG, M. A. (2017). *Etude de la diffusion de l'irganox 1076 dans un polymère recyclé à base de PEHD*. Université Abderrahmane Mira.
- RICHETON, J. e. (2005). A formulation of the cooperative model for the yield stress of amorphous polymers for a wide range of strain rates and temperatures. *Polymer*, 46(16), pp. 6035-6043.
- RIETSCH, F., & BOUETTE, B. (1990). The compression yield behaviour of polycarbonate over a wide range of strain rates and temperatures. *European Polymer Journal*, 26(10), 1071-1075.
- SCHIAVINATO, G. (1946). *Il giacimento a Wollastonite ed altri minerali di contatto presso Alpe Bazena:(Adamello meridionale)*. Società Cooperativa Tipografica.
- SERYOTKIN, Y. V., SOKOL, E. V., & KOKH, S. N. (2012). Natural pseudowollastonite: Crystal structure, associated minerals, and geological context. *Lithos*, 134, 75-90.
- SHILOVA, O. A. (2005). Silicate nanosized films prepared by the sol-gel method for use in planar technology for fabricating semiconductor gas sensors. *Glass Physics and Chemistry*, 31(2), pp. 201-218.

- STOPPA, F., & SHARYGIN, V. V. (2009). Melilitolite intrusion and pelite digestion by high temperature kamafugitic magma at Colle Fabbri, Spoleto, Italy. *Lithos*, 112(3-4), 306-320.
- TROJER, F. J. (1968). The crystal structure of parawollastonite. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 127(1-6), 291-308.
- TYULNIN, V. A. (2003). *Wollastonite: a unique multipurpose mineral raw material*. M.: Publishing house Ore and Metals.
- VAKALOVA, T. V., POGREBENKOV, V. M., & KARIONOVA, N. P. (2016). Solid-phase synthesis of wollastonite in natural and technogenic siliceous stock mixtures with varying levels of calcium carbonate component. *Ceramics International*, 42(15), pp. 16453-16462.
- VIRTA, R. (2010). *Minerals Yearbook, volume I, Metals and Minerals (Vol. I)*. U.S. Geological Survey.
- VIRTA, R. L., & VAN GOSEN, B. S. (2001). *Wollastonite: A Versatile Industrial Mineral*. Ind Miner United States.
- VIRESHCHITRA, P. (2021). *Characterization of the 3D nanostructure of Calcium Silicate Hydrates by using Transmission Electron Microscope (TEM)*. University of California, Berkeley.
- VITTA, R. a. (1995). *Wollastonite-Annual Review-1994 Mineral Industry Surveys*. US Geol Surv (USBureau Mines prior to 1996).
- WANG, L., VACCARI, D., LI, Y., & SHAMMAS, N. (2005). Chemical Precipitation. Dans L. Wang, Y. Hung, & N. Shammass, *Physicochemical Treatment Processes* (pp. 141-197).
- WELCH, J. H., & GUTT, W. (1959). Tricalcium silicate and its stability within the system CaO-SiO₂. *Journal of the American Ceramic Society*, 42(1), 11-15.
- WOJTKOWIAK, B., & CHABANEL, M. (1977). *Spectrochimie moléculaire*. Paris: Technique et documentation.
- YANG, H., & PREWITT, C. T. (1999). On the crystal structure of pseudowollastonite (CaSiO₃). *American Mineralogist*, 84(5-6), 929-932.
- Yu.M, P. (1992). *Pyrogenic synthesis of silicates*. Moscow: M. Nedra.

АВРАМЕНКО, В. А. (2010). Темплатный синтез новых сорбентов и катализаторов на основе эмульсий типа «ядро-оболочка». *Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета*, 3 (5), pp. 81-98.