

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université du 8 Mai 1945 Guelma



Mémoire de Fin d'Etude : Master

Département : Génie des procédés

Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux

Etude des propriétés thermiques et structurales de la vitrocéramique $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO-ZnO}$

Présenté par :

AISSANI Chemseddine

Encadré par :

Pr. SATHA Hamid

Année universitaire : 2019/2020

Remerciements

Ce travail de PFE a été réalisé au sein du Laboratoire des Silicates, Polymères et Nano composites (LSPN) de l'Université 08 mai 1945 de Guelma.

Ce PFE a été réalisé sous la direction du Pr. Hamid SATHA, directeur du laboratoire LSPN, je le remercie pour l'honneur qu'il m'a fait pour accepter d'être mon encadreur, J'aimerais vous exprimer ma très cordiale gratitude pour vos conseils, soutien et encouragements qu'ils m'ont sans cesse dispensés depuis que je vous ai connu, et pour l'intérêt scientifique que vous avez porté à ce travail, je vous suis reconnaissant et tout mon respect.

Je tiens à remercier également toutes les personnes qui m'ont aidé au niveau du laboratoire LSPN Université 08 mai 1945 Guelma, particulièrement Yehia Boureghda (post-graduant) et Monsieur Abdelheq Layachi, Maître de Conférence A.

Mes remerciements à tous les enseignants du département du Génie des procédés.

Dédicace

A mes parents Hamdaoui Amel et Aissani Saïd pour leurs soutiens depuis toujours, vos encouragements et vos patiences et l'aide financièrement toujours donné la force pour continuer et de me battre dans la vie.

Chaque ligne de ce mémoire et chaque mot, vous exprime la reconnaissance, le respect, l'estime d'être mais parents.

Je remercie ma tante Aissani Hadda qui m'a aidé dans ma carrière scolaire et soutenu pendant tout ce chemin.

A mes autres tantes et grands-parents et à tous ceux qui m'aiment et à tous ceux que j'aime.

De manière un peu plus personnelle, je tiens à remercier tous les amis, et les collègues de Génie des Procédés.

TABLES DES MATIÈRES

Remerciements

Dédicace

Table des matières

Liste des figures et tableaux

Introduction générale.....1

Chapitre I : RAPPELS THEORIQUES SUR LES VITROCERAMIQUES

1. Introduction.....3

2. Définition.....3

3. Elaboration des vitrocéramiques4

4. Théorie de germination –croissance.....4

4.1. Nucléation(Germination).....4

4. 1.1.Nucléation homogène.....5

4.1. 2.Nucléation hétérogène.....8

4.2. Croissance cristalline8

5. Agents nucléants.....9

6. Propriétés et applications.....9

6.1. Propriétés.....9

6.1.1. Résistance mécanique10

6.1.2. Propriétés de transparence.....10

6.1.3. Propriétés électriques.....10

6.2. Applications.....10

6.2.1. Vitrocéramique à faible dilatation thermique.....10

6.2.2. Vitrocéramique pour application médicale.....11

6.2.2.1. Vitrocéramique pour structure dentaire12

6.2.2.2. vitrocéramique cosmétique.....13

6.2.2.3. Vitrocéramique pour la chorégie orthopédique13

7. Conclusion.....13

Chapitre II : Méthode et techniques expérimentales

1. Introduction..... 14

2. Matériau étudié	14
2.1. Définition	15
3. Analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrique(ATG).....	15
3. 1. Définition.....	15
3.1. 1. Analyse thermique différentielle (ATD).....	15
3.1.2. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	16
3.2. Principe.....	17
3. 2.1.Principe (ATD).....	17
3.2. 2. Principe (ATG).....	17
4. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	18
4.1. Définition (DSC).....	18
4.2. Principe (DSC).....	18
5. Microscopie électronique.....	19
5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	19
5.2. Principe (MEB).....	19
6. La diffraction des rayons X (DRX).....	21
6.1. Principe (DRX).....	21
7. Conclusion.....	23

Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussion

1. Introduction.....	24
2. Résultats et discussion DRX.....	24
3. Résultats et discussion ATG.....	29
4. Résultats et discussion MEB.....	36
5. Conclusion.....	39
Conclusion générale.....	40
Perspectives.....	42

Liste des tableaux

Tableau I.1 Vitrocéramiques commerciales à faible dilatation thermique et résistantes aux chocs thermiques	11
Tableau I.2 Caractéristiques de vitrocéramiques dentaires et orthopédiques	12
Tableau II.1 Composition de la vitrocéramique (matériau étudié)	14
Tableau II.2 Traitements thermiques des échantillons	14

Listes des figures

Figure I.1 variation du taux de nucléation et le taux de croissance	5
Figure I.2 Nucléation homogène	6
Figure I.3 Représentation de l'évolution de la vitesse de nucléation en fonction de la température selon la théorie classique de la nucléation	7
Figure I.4 Schéma de croissance d'un germe sur une surface propice à la nucléation hétérogène, faibles valeurs θ favorisent la nucléation, grandes valeurs de θ limitent la nucléation	8
Figure II.1 Four électrique pour traitements thermiques type Linn High Therm VMK 1800	15
Figure II.2 Courbe ATD	16
Figure II.3 Appareil DSC type NETZSCH STA 449 F3 Jupiter : LSPN Guelma	17
Figure II.4 Principe de mesure et de fonctionnement du MEB	20
Figure II.5 Microscope électronique à balayage « JEOL JSM-IT100 : LSPN Guelma »	20
Figure II.6 Diffractomètre des Rayons X «BRUKER D8 ADVANCE : LSPN Guelma»	22
Figure II.7 Principe du phénomène de diffraction des rayons X	22
Figure III.1 Diagramme des rayons X de la vitrocéramique brute	25
Figure III.2 Diagramme des rayons X de la vitrocéramique traitée à 800 °C pendant 1h	25
Figure III.3 Diagramme des rayons X de la vitrocéramique traitée à 800 °C pendant 2h	26
Figure III.4 Diagramme des rayons X de la vitrocéramique traitée à 800 °C pendant 4h	26
Figure III.5 Diagramme des rayons X de la vitrocéramique traitée à 800 °C pendant 8h	27

Figure III.6 Diagramme des rayons X de la vitrocéramique traitée à 800 °C pendant 16h	27
Figure III.7 Diagramme des rayons X de la vitrocéramique traitée à 950°C pendant 16h	28
Figure III.8 Superposition des diagrammes des rayons X des sept échantillons	28
Figure III.9 Thermo gramme ATG de la vitrocéramique brute	30
Figure III.10 Thermo gramme ATG de la vitrocéramique traitée à 800C° pendant 1h	30
Figure III.11 Thermo gramme ATG de la vitrocéramique traitée à 800C° pendant 4h	31
Figure III.12 Thermo gramme ATG de la vitrocéramique traitée à 800C° pendant 8h	31
Figure III.13 Thermo gramme ATG de la vitrocéramique traitée à 800C° pendant 16h	32
Figure III.14 Thermo gramme DSC de la vitrocéramique brute	32
Figure III.15 Thermo gramme DSC de la vitrocéramique traitée à 800C° pendant 1h	33
Figure III.16 Thermo gramme DSC de la vitrocéramique traitée à 800C° pendant 4h	33
Figure III.17 Thermo gramme DSC de la vitrocéramique traitée à 800C° pendant 8h	34
Figure III.18 Thermo gramme DSC de la vitrocéramique traitée à 800C° pendant 16h	34
Figure III.19 Calcul de la température de transition vitreuse (Tg) : Echantillon brut.	35
Figure III.20 Calcul de la température de transition vitreuse (Tg) : Echantillon traité 1h.	35
Figure III.21 Micrographie MEB de la vitrocéramique traitée à 800°C pendant 4h (10 µm)	37
Figure III.22 Micrographie MEB de la vitrocéramique traitée à 800°C pendant 4h (20 µm)	37
Figure III.23 Micrographie MEB de la vitrocéramique traitée à 800°C pendant 4h (50 µm)	38
Figure III.24 Micrographie MEB de la vitrocéramique traitée à 800°C pendant 4h (100 µm)	38
Figure III.25 Micrographie MEB de la vitrocéramique traitée à 800°C pendant 4h (200 µm)	39

La liste des abréviations

ATD : Analyse Thermique Différentielle

ATG : Analyse Thermogravimétrique

DRX : Diffraction des Rayons X

DSC : Differential Scanning Calorimetry

EBIC : Electron Beam Induced Current

EBSB : Electron Back Scattered Diffraction

LAS : Lithium-aluminosilicate

LSPN : Laboratoire des Silicates, Polymères et des Nanocomposites

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

SEM : Scanning Electron Microscopy

Tg: Température de transition vitreuse

YAG : $Y_3Al_5O_{12}$

Introduction générale

Introduction générale

Les vitrocéramiques sont des matériaux technologiques innovants élaborés par cristallisation contrôlée du verre. Ils sont composés de cristaux dispersés dans une matrice vitreuse. Cette dualité leur permet de combiner les avantages du verre (domaine de compositions étendu, facilité de synthèse et de mise en forme et absence de porosité) avec les propriétés spécifiques des phases cristallines apparaissant lors de la cristallisation (notamment un faible coefficient d'expansion thermique).

De nombreux travaux ont porté sur la compréhension des mécanismes de cristallisation dans les verres, une description des différents processus de nucléation et de croissance mis en jeu lors de la cristallisation et les aspects théoriques de la nucléation homogène et hétérogène ont été étudiés ainsi les différents modes de croissance [1-3].

Si la théorie classique de la nucléation offre une approche simplifiée de la cristallisation, de nouvelles théories plus performantes, mais aussi plus complexes émergent aujourd'hui pour permettre d'accorder les différentes informations apportées par des techniques de caractérisation de plus en plus performantes.

La compréhension des phénomènes de nucléation/croissance est une étape importante dans la conception et le développement des vitrocéramiques. En effet, si les propriétés macroscopiques d'une vitrocéramique sont étroitement corrélées à la composition du verre initial, elles sont surtout dépendantes de la nature et de la microstructure des phases cristallines (taille, morphologie, quantité....etc.). Lors de la conception d'une vitrocéramique à propriétés spécifiques, il est donc primordial de bien maîtriser le processus de cristallisation pour déterminer le procédé d'élaboration adapté permettant de produire la microstructure souhaitée.

Les différents procédés sont détaillés dans la littérature [1-3], depuis la classique utilisation d'agents nucléants favorisant une forte cristallisation en volume jusqu'au procédé moderne de cristallisation par irradiation laser permettant le design de vitrocéramiques à structures géométriques complexes 3D.

Le contrôle de la microstructure étant l'étape clé dans la conception de vitrocéramiques à propriétés particulières, il est nécessaire de pouvoir caractériser les modifications structurales lors du processus de cristallisation. L'apport des nombreuses techniques complémentaires (analyse thermique, diffraction, microscopie électronique,

spectroscopie.....etc.) disponibles pour observer et caractériser l'organisation depuis l'ordre local jusqu'à l'échelle macroscopique est ainsi discuté et illustré [1-3].

Enfin, le large choix de compositions vitrifiables combiné au développement de diverses microstructures permet l'élaboration de vitrocéramiques à propriétés variées (propriétés thermiques, mécaniques, optiques, électriques, médicales, esthétiques, de stockage, énergétiques...). Les applications et les développements récents les plus remarquables sont détaillés également dans la littérature en s'attachant à établir le lien entre la microstructure de la vitrocéramique et les propriétés associées.

L'objectif de ce travail de fin d'étude de Master (PFE) est d'étudier une vitrocéramique fournie par Corning Europe de composition SiO_2 (69%), Al_2O_3 (20%), Li_2O (3%), TiO_2 (2,5%), ZrO_2 (2,5%), MgO (2%), ZnO (1%). Cette étude, concernera particulièrement, les propriétés microstructurales et thermiques de cette vitrocéramique.

Ce manuscrit est structuré en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à la bibliographie des vitrocéramiques,
- Le deuxième au matériau étudié et aux techniques expérimentales,
- Le troisième aux résultats expérimentaux et à leur discussion,
- Enfin, une conclusion générale.

Chapitre I

Rappel bibliographique sur les vitrocéramiques

I. 1. INTRODUCTION

Le Français René-Antoine Ferchault de Réaumur fut le premier à s'intéresser à la cristallisation des verres afin de fabriquer de la porcelaine dans les années 1730, par la suite c'était l'Américain Stanley Donald Stookey qui découvrit fortuitement les vitrocéramiques en 1953 [1]. Un scientifique de Corning Inc., alors qu'il mettait au point ses expériences de photo-opalisation ; lors d'un cycle thermique permettant de traiter les plaques de verre opalisées, le four fut mal réglé à cause d'un régulateur de température en panne, la plaque de verre subit une température de 800 °C au lieu de 450, et une fois sortie du four, présentait un aspect opaque et une solidité largement supérieure au verre d'origine, la plaque de « vitrocéramique accidentelle » ayant chuté au sol sans se briser.

Stanley Donald Stookey découvrit ainsi fort judicieusement le rôle des agents de nucléation (dans son cas des particules d'argent dissoutes puis recristallisées sous forme de nano cristaux) dont l'ajout à un verre quelconque permet d'induire la cristallisation. Cette découverte conduisit rapidement au développement puis à la commercialisation des premières vitrocéramiques à base de cordiérite ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) pour des applications comme les radômes (dômes de radars) utilisés pour la protection des radars localisés dans les nez d'avions ou de missiles, et à base de β -spodumène ($LiAlSi_2O_6$) pour des articles de cuisson.

I. 2. Définition

Une vitrocéramique est un matériau inorganique et non métallique produit par cristallisation partielle et contrôlée d'un verre. Elle contient classiquement de quelques pourcents à plus de 90 % en volume de cristaux répartis dans une matrice vitreuse. De par leur nature, les vitrocéramiques permettent de combiner les propriétés du verre (facilité d'élaboration et de mise en forme, absence de porosité, transparence) aux propriétés spécifiques (mécanique, thermique, photonique, biologique...) de la phase cristalline qui dépendent de sa nature et de sa microstructure.

La cristallisation dans les verres est un phénomène connu depuis longtemps. Il a cependant fallu attendre les années 1950 pour observer le développement des premières vitrocéramiques qui ont débouché sur la commercialisation des emblématiques plaques de cuisson [2].

La vitrocéramique est obtenue après le traitement thermique spécifique d'une pâte de verre spéciale nommé « verre précurseur » dans lequel est introduite une faible concentration d'agent de nucléation. Les agents doivent être répartis de la manière la plus homogène possible de façon que la cristallisation le soit. Le résultat est un matériau partiellement microcristalline et partiellement vitreux, le type et la configuration des cristaux dépendant largement de la composition du verre précurseur.

Une méthode plus récente cependant ne consiste plus à céramiser une pâte de verre mais à fritter et à faire cristalliser de la poudre de verre

La recherche fondamentale portant sur les processus de nucléation et de croissance cristalline (nature des mécanismes, thermodynamique et cinétique) permet aujourd'hui de mieux appréhender et contrôler la cristallisation dans les verres [3]. En jouant sur la composition du verre initial, mais aussi sur la nature et la microstructure des phases cristallines, il est possible d'induire diverses propriétés (optiques, (thermo) mécaniques, bio activité...) permettant d'accéder à un large panel d'applications techniques [4].

I. 3. Élaboration des vitrocéramiques

L'élaboration d'une vitrocéramique et par la cristallisation se déroule généralement en trois étapes [5] :

- Choix de la composition du verre pour obtenir la phase cristalline souhaitée.
- Synthèse du verre parent par un procédé de fusion (+ trempe éventuelle) puis mise en forme (moule).
- Cristallisation du verre, le traitement thermique de céramisation sera choisi selon le mécanisme de cristallisation engagé et la microstructure souhaitée.

I. 4. Théorie de germination-croissance

La formation des germes microscopiques peut se réaliser de manière homogène ou hétérogène au sein du verre.

I. 4.1. Nucléation (Germination)

Les atomes et les molécules de la matière sont dans un état d'agitation permanent qui s'intensifie lorsque la température s'élève, cet état permet aux molécules de se combiner entre elles et induit des revirements de structure.

Quand la matrice se trouve dans un état métastable, ce revirement est à l'origine des axes de nucléation plus stables [6].

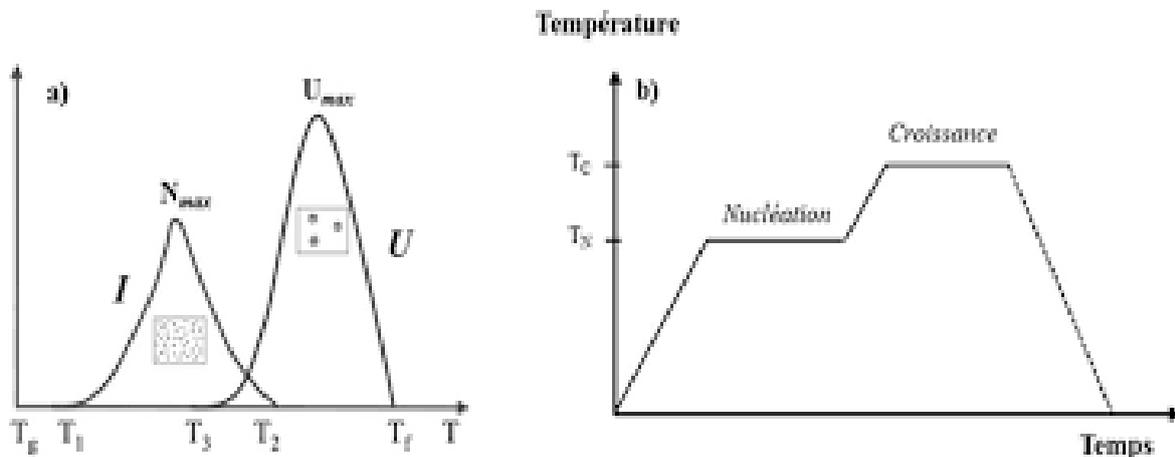


Figure I.1 : Variation du taux de nucléation et du taux de croissance

I. 4 .1. 1. Nucléation homogène

La nucléation homogène correspond à un événement spontané et aléatoire. On considère qu'elle survient lors de fluctuations locales de densité, de composition ou d'organisation au sein du verre, en relation avec des changements de température. Ce type de nucléation est observé pour un nombre restreint de compositions. La phase cristalline correspond généralement à la composition initiale du verre, on parle alors de cristallisation congruente [7].

L'approche thermodynamique utilisée dans la théorie classique de la nucléation considère que le système, initialement dans un état métastable (liquide surfondu), peut évoluer par activation thermique pour atteindre son état thermodynamiquement stable, correspondant au cristal macroscopique. Dès lors, un germe de cristallisation sera favorisé et donc stabilisé si l'énergie libre de Gibbs (G). Ce changement d'état est favorisé par la variation d'énergie libre volumique entre le cristal et le verre ($\Delta G_V = G_C - G_L < 0$), mais pour cela une pénalité énergétique devra être franchie, elle correspond à la formation d'une interface entre le germe et le liquide surfondu, associé à une tension de surface germe/liquide γ .

Le travail de formation W prend en compte les différents aspects thermodynamiques du changement d'état conduisant à la formation d'un germe sphérique de rayon r :

$$W = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_V + \Delta G_E \quad (1)$$

Où ΔG_E est la variation d'énergie élastique négligée dans le cadre d'une transformation liquide-solide. Le travail W correspond à une compétition entre le terme interfacial (barrière thermodynamique à franchir) et le terme volumique favorable à la nucléation.

Au maximum de travail de formation W^* (pour $\partial W/\partial r = 0$) correspond donc un rayon critique r^* qui équivaut à la taille minimale que doit atteindre un germe pour franchir la barrière d'énergie et devenir un cristal :

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V} \quad \text{et} \quad W^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta G_V^2} \quad (2)$$

Pour $r < r^*$, W est dominé par l'énergie de surface. Le nucleus n'est pas stable et se dissout après son apparition, permettant de diminuer l'énergie libre du système [8].

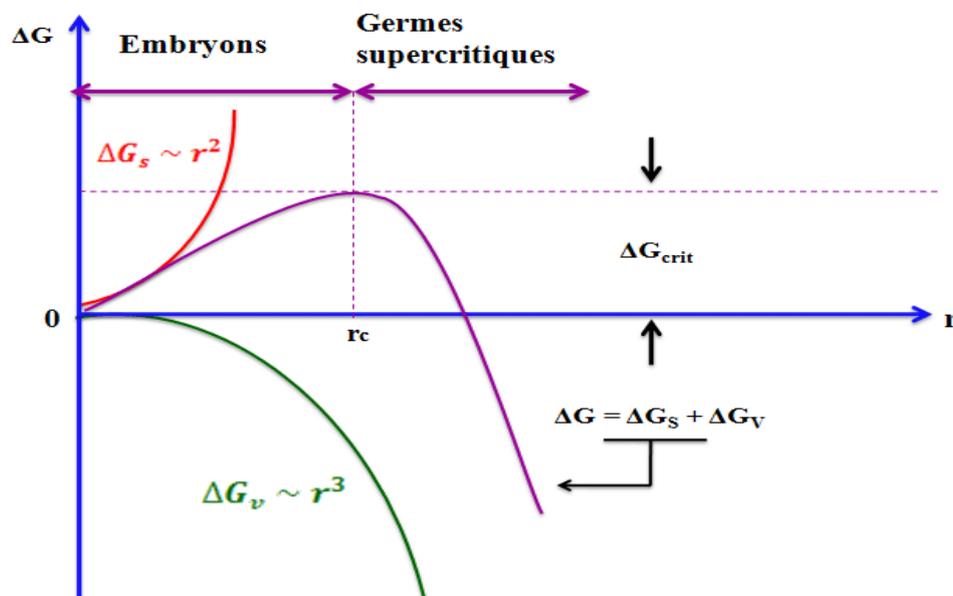


Figure I.2 : Nucléation homogène

Afin de définir une vitesse de nucléation qui correspond au nombre de germes critiques apparaissant par unité de volume et par unité de temps, il est nécessaire de considérer une composante cinétique. La formation de germes cristallins dépend effectivement de la vitesse de diffusion des atomes du liquide vers la surface du germe.

La vitesse de nucléation (I) ($\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) peut donc être définie comme le produit du nombre de particules de tailles critiques par la fréquence avec laquelle elles deviennent supercritiques :

$$I(T) \propto \frac{h}{3\pi d_{\lambda}^3 \eta} \exp\left(-\frac{W^*}{k_B T}\right) \quad (3)$$

Où T : la température, h et K_B constantes de Planck et de Boltzmann, d_{λ} distance de saut (2 fois le rayon ionique), η viscosité.

La vitesse de nucléation est donc composée d'un terme Pré-exponentiel contenant les facteurs cinétiques (associés à la viscosité) et d'un terme exponentiel relié aux aspects thermodynamiques (le travail de formation W^*), l'allure de cette fonction est représentée sur la (figure I. 3).

La forme de la courbe traduit la compétition entre les effets thermodynamiques et cinétiques. Pour une température proche de T_g , le verre possède une forte viscosité créant une barrière cinétique à la formation de germes de tailles critiques (la faible diffusion atomique est le facteur limitant).

À plus haute température, la viscosité diminue, ce qui a pour conséquence une augmentation de la diffusion et de la vitesse de nucléation. Cependant, la variation d'énergie libre du système diminue au fur et à mesure que le degré de surfusion décroît (barrière thermodynamique), ce qui implique une diminution de la vitesse de nucléation. Pour une température avoisinant T_f (zone métastable de surfusion), l'absence de germes stables est due à une énergie inter faciale trop importante.

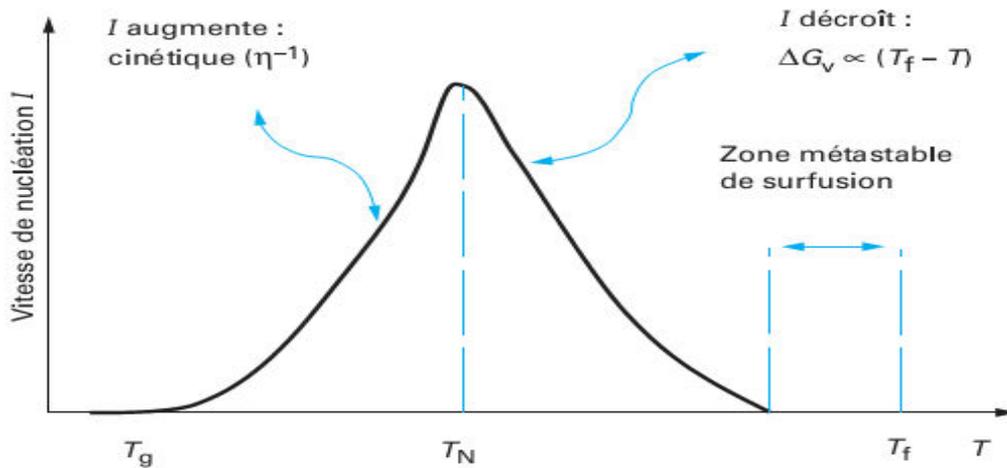


Figure I. 3: Représentation de l'évolution de la vitesse de nucléation en fonction de la température selon la théorie classique de la nucléation [9]

I. 4 .1. 2. Nucléation hétérogène

Dans les vitrocéramiques on ajoute typiquement des agents nucléants délibérément tel que (TiO_2 , ZrO_2) formation de ces agents nucléants (nucléation homogène), puis la formation des principaux cristaux (nucléation hétérogène), la nucléation hétérogène est une adaptation de deux types de modification.

Adaptation géométrique, les germes forment des calottes sphériques, surface complètement mouillée par le liquide favorise la nucléation [3].

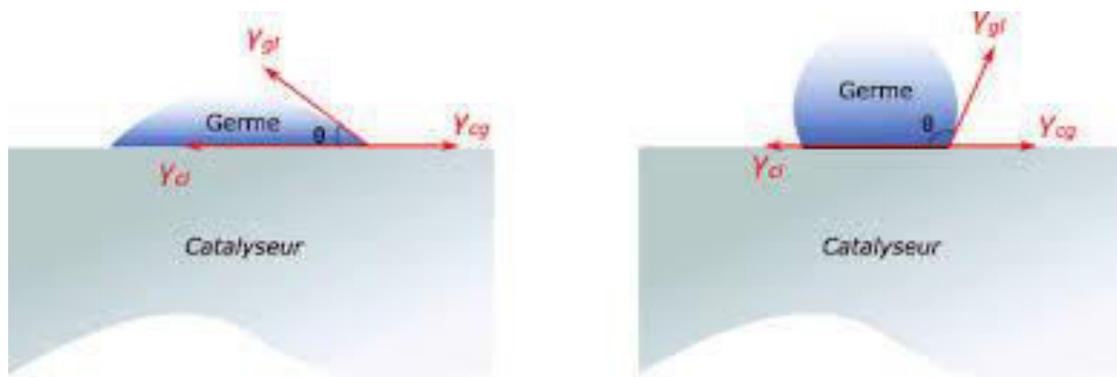


Figure I. 4: Schéma de croissance d'un germe sur une surface propice à la nucléation hétérogène, faibles valeurs θ favorisent la nucléation, grandes valeurs de θ limitent la nucléation

Adaptation énergétique, le schéma thermodynamique est similaire à celui de la nucléation homogène mais l'ensemble des termes d'énergie de surface correspond à toutes les

surfaces, germe (γ_g)-liquide, catalyseur -germe (γ_{cg}) et catalyseur-liquide (γ_d) doivent être pris en compte [3].

$$\gamma_d = \gamma_{cg} + \gamma_g \cos \theta \quad (4)$$

I. 4. 2. Croissance cristalline

Suite à la nucléation, les germes formés au cours de la nucléation vont se multiplier la croissance cristalline commence, formation des microcristaux qui seront dispersés dans les phases liquides.

La vitesse de croissance de ces germes dépend de la diffusion des atomes depuis le liquide jusqu'à l'interface avec le germe, qui est une mesure d'une force motrice pour la croissance du cristal.

Le facteur de ce site, qui est la nature entre la phase liquide et le cristal formé et donc primordiale ou regard de la cinétique et de la future morphologie du cristal.

Le taux de croissance cristalline est proportionnel à la différence entre la fréquence de transition liquide-solide [10].

$$U = \frac{f R T}{3\pi a_0^2 \mu N} \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G_v}{RT}\right) \right] \quad (5)$$

I. 5. Agents nucléants

Afin d'initier une nucléation hétérogène en volume, plus aisément contrôlable qu'une cristallisation homogène ou une cristallisation de surface, il peut être nécessaire d'intervenir via l'ajout d'agents nucléants [11].

La cristallisation de silicates de lithium par la présence de particules d'argent, peuvent être des éléments métalliques dispersés à l'état normal (Au, Ag, Pt, Pd, etc.) ou bien des oxydes (TiO₂, ZrO₂, P₂O₅, etc.). Les quantités d'agents de nucléation nécessaires sont variables d'un système à l'autre. Elles sont typiquement de l'ordre de 2 à 8 % molaires dans le cas des oxydes et inférieures à 1 % dans le cas des colloïdes.

Ces ajouts permettent d'obtenir un fort taux de nucléation (jusqu'à plus de 10⁶. μm⁻³) qui, couplé à une croissance cristalline maîtrisée, pourra mener à des propriétés optiques et mécaniques améliorées ou innovantes.

I. 6. Propriétés et applications

I. 6.1. Propriétés

En jouant à la fois sur la composition du verre initial, la nature des phases qui cristallisent et la microstructure, il est possible d'élaborer des vitrocéramiques combinant une large variété de propriétés difficilement accessibles dans un verre ou une céramique classique.

I. 6.1.1. Résistance mécanique

Les verres sont des matériaux fragiles alors que les vitrocéramiques ont de meilleures propriétés mécaniques dues aux cristaux qu'elles contiennent. Comme exemple, citons les vitrocéramiques de $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ élaborées à partir des verres de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-CaF}_2$ et qui sont utilisées comme prothèses osseuses et pour les reconstructions dentaires [12].

I. 6.1.2. Propriétés de transparence (luminescente)

Les vitrocéramiques de YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) émettent dans le jaune lorsqu'elles sont dopées par les ions Ce^{3+} et irradiées par une lumière bleue. Cette propriété de luminescence en fait de bons candidats pour les diodes électroluminescentes blanches. Un autre type de vitrocéramiques luminescentes sont les vitrocéramiques de nullité dopées d'ions chrome, utilisées comme concentrateur solaire [13].

I. 6.1.3. Propriétés électriques

Certaines vitrocéramiques isolantes électriquement comme les vitrocéramiques de disilicate de Lithium sont utilisées dans les disques durs [14]. D'autres vitrocéramiques dans le Système $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ sont conductrices et peuvent être utilisées comme électrolytes solides dans les batteries au lithium.

I. 6.2. Applications

Certaines vitrocéramiques peuvent posséder divers types d'applications techniques, optiques, médicales, électriques, en même temps une grande résistance à la rupture, en montrant les liens existants entre les microstructures, obtenues par un contrôle précis des processus de cristallisation, et les propriétés macroscopiques des vitrocéramiques obtenues. Quelques-unes des vitrocéramiques commerciales les plus connues sont données en exemple.

I. 6.2.1. Vitrocéramiques transparentes à faible dilatation thermique

Les plus grands succès commerciaux des vitrocéramiques ont été obtenus grâce aux matériaux montrant une faible dilatation thermique couplée à une bonne résistance thermique et une éventuelle transparence, de telles vitrocéramiques sont obtenues à partir de verres d'aluminosilicates de lithium (LAS) éventuellement, enrichis en CaO, MgO, ZnO, BaO, P₂O₅, Na₂O et K₂O.

L'utilisation d'agents nucléants (TiO₂ et ZrO₂) permet de cristalliser une forte densité de cristaux à dilatation thermique négative, la séquence de cristallisation débute par la formation de ZrTiO₄ (cristallites de quelques nanomètres) vers 700-800 °C [3].

La dilatation thermique d'une vitrocéramique étant la moyenne pondérée de la dilatation des différentes phases cristallines et celle du verre résiduel, il est possible de contrôler précisément la dilatation thermique du matériau final en jouant sur la composition de la solution solide et le taux de cristallisation

Le niveau de transparence étant également modulable selon la taille des cristaux, de nombreuses applications ont été développées (Tableau I.1 : [15]).

Tableau I. 1: Vitrocéra. Commerciales à faible dilatation thermique et résistante aux chocs thermiques

Application	Composition du verre initial (% massique)	Phase cristalline	Dilatation thermique (10 ⁻⁶ .K ⁻¹)	Caractéristiques	Nom Commercial
Miroir de télescope	57,2 SiO ₂ , 25,3 Al ₂ O ₃ , 6,5P ₂ O ₅ , 3,4 Li ₂ O 1,0 MgO, 1,4 ZnO, 0,2Na ₂ O, 0,4 K ₂ O, 0,5As ₂ O ₃ , 2,3TiO ₂ 1,8 ZrO ₂	Ss quartz -β	0±0,02	Semi-transparente Forte homogénéités	Zerodur (Schott)
Vitre pare-feu	55-70 SiO ₂ 15-27 Al ₂ O ₃ 3-7 Li ₂ O 0-4 MgO 0-4 ZnO 2-5TiO ₂ + ZrO ₂	Ss quartz -β	~+ 0,3	Haute transparence Haute résistance Thermique (700 ⁰ c)	Robax (Schott) Kératite (Enrochera) Neoceram (Nippon)
Ustensiles de cuisson		Ss spodumène -β	~ + 0,7	Résistance aux chocs thermiques	Corning Warne (Corning)
Ustensiles de cuisson Transparents		Ss quartz -β	~ + 0,1	Transparence Résistance aux chocs thermiques	Vision (Corning)
Plaques de cuisson semi-transparentes		Ss quartz -β	> - 0,3 et < + 0,15	Transparence Résistance thermique Dureté	Ceran (Schott) Karabach (Enrochera) Neoceram N-O (Nippon)
Plaques de cuisson		Ss spodumène -β	~+1,3	Résistance thermique Esthétisme (colorations) Dureté	Ker white (Enrochera) Neoceram N-11 (Nippon)

I. 6.2.2. Vitrocéramiques pour applications biomédicales

Ces applications font appel à des propriétés mécaniques, esthétiques ou biologiques, on distingue ici trois types de vitrocéramiques qui diffèrent dans leurs applications et leurs propriétés (tableau I. 2).

Tableau I.2: Caractéristiques de vitrocéramiques dentaires et orthopédiques [15]

Application	Composition du verre initial (% massique)	Phase cristalline	Densité	Contrainte à la rupture (MPa)	Transmittance (%)	Ténacité (MPa.m ^{0,5})	Module d'Young (Gp)	Dilatation thermique (10 ⁻⁶ .K ⁻¹)	Nom commercial
Implants dentaires	56-64 SiO ₂ 0-2 Al ₂ O ₃ 15-20 MgO 12-18 K ₂ O 4-9 F, 0-5ZrO ₂	K _{1-x} Mg _{2,5+x/2} Si ₄ O ₁₀ F ₂ (x<2)	2,7	828 (compression)	56	2,1	70,3	7,2	Dicor (Corning)
	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO Na ₂ O-K ₂ O-P ₂ O ₅	Disilicate de lithium	2,5	360-400 (flexion)	55-80	2,3-2,9	95-120	10,6	IPS e. max (Ivoclar)
	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO Na ₂ O-K ₂ O-P ₂ O ₅	leucite	1,95	160 (flexion)	50-60	1,3	65	15-18	IPS Empress (Ivoclar)
Cosmétique dentaire	50-65SiO ₂ , 8-20 Al ₂ O ₃ , 7-13 K ₂ O, 4-12Na ₂ O, 0,1-6CaO, 0-5P ₂ O ₅ , 0,1-3F Li ₂ O, ZrO ₂	Fluor apatite Et leucite	-	80 (flexion)	10-90	1,1	-	12,6	IPS d .Sign (Ivoclar)
Chirurgie Orthopédique	34SiO ₂ 44,7CaO 4,6MgO 16,2P ₂ O ₅ 0,5 CaF ₂	Apatite et Wollastonite	3,07	1080 (compression) 215(flexion)	0	2,0	118	-	Carbone (Nippon)
	48,9SiO ₂ , 27,3 Al ₂ O ₃ , 11,7MgO, 3,2Na ₂ O, 5,2K ₂ O 3,7 F	Mica et apatite	2,8	450 (compression) 90-140 (flexion)	0	1,2-1,8	70	7,5-12	Bioverit II (vitrons)

I. 6.2.2.1. Vitrocéramiques pour structures dentaires

La réalisation de structures dentaires (piliers, couronnes, bridges...) requiert des matériaux avec de bonnes propriétés mécaniques, notamment en terme de ténacité et de contrainte à la rupture. Des premières vitrocéramiques de leucite caractérisées par une cristallisation de surface ont été développées à partir du système K₂O–Al₂O₃–SiO₂ par mise en forme à chaud de poudre de verre [16]. Cependant, leurs propriétés mécaniques relativement modestes ont motivé le développement de vitrocéramiques plus résistantes, notamment pour la réalisation de bridges. Le système Li₂O-SiO₂ cristallisant en di-silicate de lithium a alors été utilisé.

La plupart des vitrocéramiques dentaires sont à présent mises en forme par usinage, en particulier grâce au développement des méthodes assistées par ordinateur CAD-CAM (Computer-Assisted Design-Machining).

I. 6.2.2.2. Vitrocéramiques cosmétiques

Dans cette thématique de recherche, le but est de recouvrir les implants dentaires d'une couche de vitrocéramique dont l'aspect extérieur imite l'émail naturel et qui possède de bonnes propriétés mécaniques, l'esthétique est une attente forte du patient dans le domaine de la restauration dentaire. Les propriétés optiques (fluorescence, opalescence et translucidité) doivent imiter au mieux les dents naturelles.

Si les vitrocéramiques à base de disilicate de lithium permettent ce bio mimétisme, il est généralement nécessaire de recouvrir l'implant dentaire par une couche cosmétique, en plus de sa fonction esthétique, cette couverture doit posséder une résistance spécifique (suffisante pour résister à la mastication, mais pas trop élevée pour ne pas user la dent antagoniste).

Des vitrocéramiques apatitiques, cristallisant à partir du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$, sont couramment utilisées, dans ce système, il est possible de cristalliser du fluor apatite sous forme de petites aiguilles sans cristalliser de leucite, cela produit une apatite de morphologie proche de celle présente dans les dents naturelles, d'où des propriétés optiques assez proches [11].

I. 6.2.2.3. Vitrocéramiques pour la chirurgie orthopédique

Des vitrocéramiques à base d'apatite sont utilisées comme implants orthopédiques, les matériaux commercialisés carbone (apatite-Wollastonite), Cervical (apatite-dévitree) et Bioverit (mica-apatite) sont particulièrement adaptés à la réalisation de blocs denses, le carbone est préparé à partir d'une poudre de verre ($\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-P}_2\text{O}_5\text{-CaF}_2$) complètement densifiée à 830 °C, puis cristallisée vers 880 °C [17].

I.7. Conclusion

Les vitrocéramiques sont des matériaux vitreux contenant des agents nucléants qui ont pour rôle de favoriser la germination croissance dans ces matériaux. Elles sont caractérisées par un faible coefficient de dilatation et une résistance mécanique élevée par rapport aux verres classiques.

Les vitrocéramiques sont utilisées dans différents domaines, particulièrement, comme biomatériaux en chirurgie orthopédique et en stomatologie (chirurgie dentaire), comme ustensiles de cuisine (plaques de cuisson,.....etc.), en optique également pour différentes applications (miroirs de télescope, radars ou autres).

Chapitre II

Méthodes et techniques expérimentales

II .1. INTRODUCTION

Le matériau d'étude et les techniques de caractérisation seront exposés dans ce chapitre.

L'analyse thermique DSC et ATG afin de déterminer les températures de fusion, de transition vitreuse, de cristallisation et de transition de phases des systèmes étudiés.

La microscopie électronique à balayage (MEB) afin d'observer les cristaux et les matrices vitreuses.

La diffraction des rayons X pour identifier et quantifier les phases cristallines.

II .2. Matériau étudié

Le matériau étudié est une vitrocéramique fournie par Corning Europe sous forme de disque de diamètre 20 cm et une épaisseur de 5 mm dans le cadre des travaux réalisés en collaboration avec le laboratoire LSPN de l'Université de Guelma dont la composition est présentée au tableau II.1.

Tableau II. 1 : Composition de la vitrocéramique (matériau étudié)

Elément	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	TiO ₂	ZrO ₂	MgO	ZnO	total
Pourcentage	69%	20%	3%	2,5%	2,5%	2%	1%	100%

A partir de ce disque, des échantillons ont été découpés à la meule diamantée, puis traités dans un four électrique (figure II. 1) à 800 °C (05 échantillons) pendant des temps variant d'une heure jusqu'à 16 heures et un échantillon traité à 950 °C pendant 16 heures comme le montre le tableau II.2.

Tableau II. 2 : Traitements thermiques des échantillons :

Echantillon n°	1	2	3	4	5	6
Traitement à 800 °C	Brut	1h	2h	4h	8h	16h

+ Un échantillon (numéro : 7) traité à 950 °C pendant 16h.



Figure II.1 : Four électrique pour traitements thermiques type *Linn High Therm VMK 1800*

II .3. Analyse thermique différentielle (ATD) et Thermogravimétrie (ATG)

II .3.1. Définitions

II .3.1.1. Analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une méthode utilisée pour déterminer la température correspondante à des modifications du matériau en fonction de traitement thermique, elle consiste à mesurer la différence de température (ΔT) entre l'échantillon (T_e) et la référence (T_r) en fonction du temps et de la température, lorsqu'ils sont à une programmation de température sous atmosphère contrôlée [18].

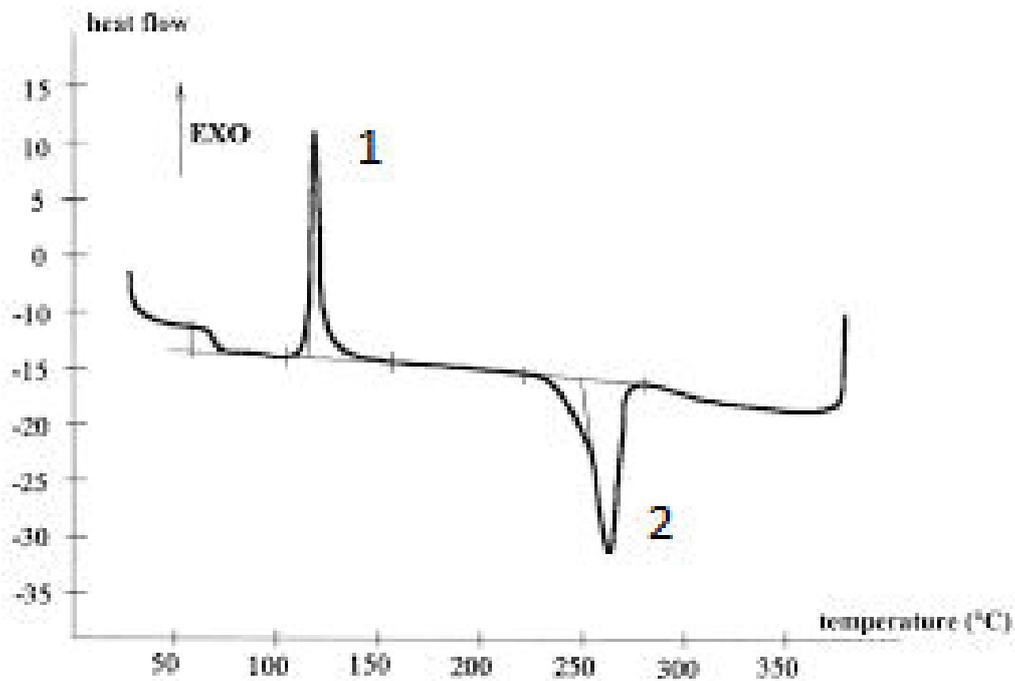


Figure II. 2 : Courbe ATD [19]

Le pic 1 est un pic exothermique et le pic 2 endothermique la forme et la taille des pics peut apporter des renseignements sur la nature de l'échantillon. Ainsi des pics endothermiques fins signalent souvent l'intervention de processus de fusion ou de changement d'état cristallin. Tandis que de larges pics endothermiques correspondent à des réactions de déshydratation les changements d'état donnent généralement des pics endothermiques, et les réactions chimiques, surtout celles d'oxydation, des pics exothermiques [19].

II .3.1.2. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'ATG permet de déterminer les pertes de masse que subit un échantillon au cours de son chauffage dans laquelle on enregistre les variations de la masse d'un échantillon d'une substance en fonction de la température ou du temps sous atmosphère contrôlée. Cette variation de masse peut être une perte de masse (émission de vapeurs) ou gain de masse (fixation de gaz).

L'analyse thermogravimétrique est une technique intéressante pour connaître la pureté de certains corps. La thermogravimétrie peut être utilisée pour connaître la composition de mélanges binaires.

II .3.2. Principe

II .3.2.1. Principe (ATD)

Le porte échantillon est placé (figure II. 3) dans une enceinte dans laquelle la température est contrôlée et peut varier de façon programmée, cette tête de mesure est constituée de deux logements symétriques (référence et échantillon), tous équipé de thermocouple.

Un logement reçoit un creuset (en Alumine (Al_2O_3) ou autres) qui contient l'échantillon à étudier, l'emplacement symétrique qui loge le second creuset recevant un corps de référence [3].



Figure II.3 : Appareil DSC type NETZSCH STA 449 F3 Jupiter : LSPN Guelma

II .3.2.2. Principe(ATG)

La thermogravimétrie est une balance de précision placée dans un four à température programmé pour l'augmenter linéairement en fonction du temps. Les résultats peuvent être présentés sous forme d'une courbe thermogravimétrique (courbe TG). Représentant les variations de masse en fonction de la température ou du temps ou bien sous forme d'une courbe thermogravimétrique dérivée [20].

II .4. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) :

II .4.1. Définition (DSC)

Les caractérisations par DSC mesurent l'énergie nécessaire (chaleur absorbée ou dégagée) pour garder l'équilibre thermique entre un échantillon, de température T_e et une référence de température T_r au cours du recuit isotherme ou isochore.

Le dispositif utilisé, il est constitué de deux coupelles en platine, l'une contient l'échantillon et l'autre contient la référence. Les capteurs de températures sont fixés aux deux coupelles. Un système d'asservissement rétablit la différence de température entre les deux coupelles en mesurant la puissance nécessaire. Les recuits (isothermes ou isochores) sont réalisés à l'aide de deux fours, l'un pour l'échantillon et l'autre pour la référence.

Les échantillons sont déposés dans des creusets (type de creuset) et le tout est introduit dans la coupelle en Pt. Les mesures de DSC sont réalisées sous gaz inertes (exemple l'Argon) dont le flux du gaz est contrôlé [21].

II .4.2. Principe (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique de caractérisation in situ qui permet de mesurer le flux de chaleur qui se produit au cours du changement d'état accompagné par un échange d'énergie (chaleur absorbée ou dégagée) pendant un temps donné.

Les mesures d'échange de chaleur sont délicates car il est difficile d'isoler un système. La mesure différentielle s'affranchit de ce problème puisqu'elle est différenciée par un témoin placé dans les mêmes conditions et subissent par conséquent les mêmes perturbations environnementales. Ceci engendre une nette amplification du signal détecté.

II .5. Microscopie électronique

La microscopie électronique permet des observations directes de la microstructure des vitrocéramiques (morphologie et répartition des phases cristallines dans la matrice vitreuse). Ces caractérisations sont précieuses pour l'étude et la compréhension des mécanismes de cristallisation dans les verres.

II .5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage, ou SEM pour (Scanning Electron Microscopy) en anglais, , permet de former des images de très haute résolution spatiale par interaction électrons-matière.

En effet, l'observation de nanostructures en microscopie optique est limitée par la diffraction et par conséquent par la longueur d'onde employée, l'ouverture numérique du système et la qualité des optiques utilisées. Les microscopes optiques les plus performants atteignent une résolution maximale de l'ordre de 0.2 μm , contre 1.2 nm pour le dispositif MEB [22].

II .5.2. Principe (MEB)

Le principe du microscope électronique à balayage est basé sur l'émission d'électrons par une cathode et la détection de signaux résultant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon.

Les électrons émis sont produits par une cathode de tungstène parcourue par un courant, puis accélérés par un champ électrique avant de traverser un système de lentilles électromagnétiques qui les focalise sur l'échantillon. Les signaux produits par l'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon sont présentés dans (figure II.4), ces signaux peuvent donner des informations sur la topographie, le contraste chimique et la composition chimique de l'échantillon.

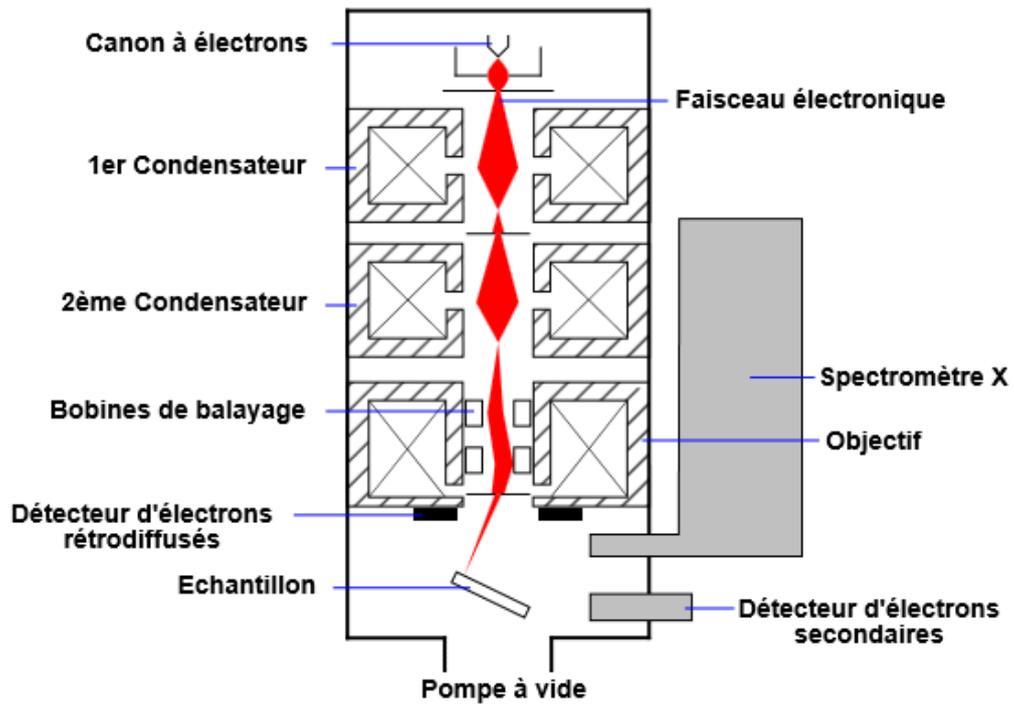


Figure II.4 : Principe de mesure et de fonctionnement du MEB



Figure II.5 : Microscope électronique à balayage « JEOL JSM-IT100 : LSPN Guelma »

II .6. La diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une méthode réalisée principalement par irradiation de rayons X au laboratoire, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, verre, vitrocéramique, argiles), permet non seulement l'identification de phases cristallines, mais aussi une caractérisation fine de la structure cristallographique moyenne grâce à l'affinement Rietveld [23].

Dans le cas des vitrocéramiques, la diffraction des rayons x permet plus particulièrement :

- La quantification massique des phases cristallines et vitreuses [24].
- La détermination de la taille des cristallites, notamment par l'utilisation de l'équation de Scherrer [25].
- La morphologie et la texture des cristallites [25].

II .6.1. Principe (DRX)

Le principe de la diffraction des rayons X est basé sur l'interaction du rayonnement X monochromatique de longueur d'onde λ avec un matériau cristallin. Cette interaction obéit à la loi de Bragg : $2d\sin\theta = n\lambda$

Où d est la distance inter réticulaire, n: est l'ordre de diffraction et θ est l'angle de Bragg (2θ est l'angle entre le rayon incident et le rayon diffracté) [21].

Le tube générateur des rayons X, le porte échantillon et le détecteur sont placés dans la configuration dite (θ - θ), le porte échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayon X se déplacent symétriquement de façon à ce que l'angle entre l'horizontal et le tube reste égal à celui entre l'horizontal le détecteur (figure II.6).

L'échantillon à analyser est sous forme de poudre déposé sur un porte échantillon.



Figure II.6 : Diffractomètre des Rayons X «BRUKER D8 ADVANCE : LSPN Guelma»

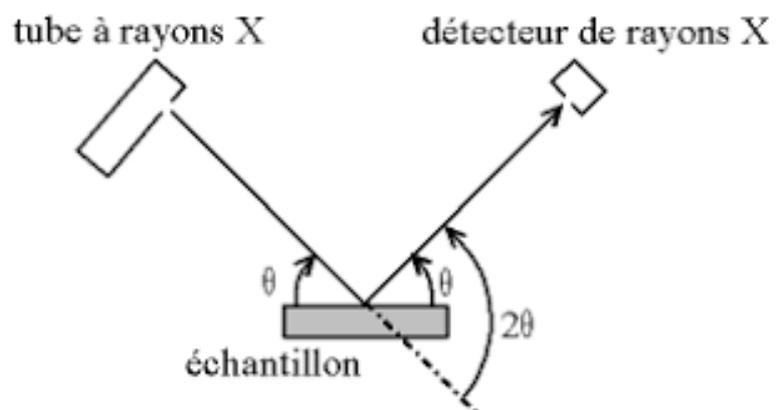


Figure II.7 : Principe du phénomène de diffraction des rayons X

II .7. Conclusion

L'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique calorimétrique (DSC) ont été utilisées dans ce travail pour suivre l'évolution thermique des échantillons ; c'est-à-dire, la perte de poids en fonction des traitements thermiques et aussi les transformations dans le matériau (fusion, transition vitreuse et cristallisation).

La diffraction des rayons X a été utilisée également dans ce travail pour suivre l'évolution structurale des échantillons et aussi pour l'identification des phases cristallisées.

Enfin, la microscopie électronique à balayage (MEB), a été utilisée dans ce travail pour confirmer la présence des cristallites, leur forme et la mesure de leur taille.

Chapitre III

Résultats expérimentaux et discussion

III.1. Introduction

Dans ce chapitre on présentera les résultats de caractérisation des vitrocéramiques obtenus par diffraction des rayons X (DRX), par l'analyse thermique (ATG & DSC) et par la microscopie électronique à balayage (MEB).

Ensuite, l'interprétation de l'ensemble de ces résultats sera réalisée ainsi des conclusions seront données.

III.2. Résultats et discussions de la diffraction des rayons X

Les résultats de la diffraction des rayons X sont présentés par les spectres (les diagrammes) des figures III.1–III.7. Chaque composition est représentée par un diagramme (Figures III.1-III.7), puis la superposition de l'ensemble de ces spectres est donnée par la figure III.8.

Le traitement de ces diagrammes est réalisé à l'aide d'un logiciel BRUKER : *DIFFRAC. EVA. V4.2*.

Les figures III.1 et III.2 montrent le caractère amorphe de ces deux structures ; il s'agit de la vitrocéramique brute (un verre) et la vitrocéramique traitée à 800 °C pendant 1h (pas d'apparition des cristaux durant ce temps de traitement thermique qui est d'une heure à 800 °C, néanmoins, des germes commencent à apparaître à partir d'une heure de traitement comme le montre le petit pic en dessous de la bosse amorphe).

Par contre, à partir d'un traitement thermique à 800 °C pendant 2h, des pics apparaissent et deviennent plus significatifs au fur et à mesure qu'on augmente le temps de traitement thermique (4h, 8h et 16h).

Le traitement de ces pics par le logiciel BRUKER : *DIFFRAC. EVA. V4.2*, confirme l'apparition d'une phase cristalline identifiée comme la Sogdianite, de structure hexagonale et de formule chimique générale $((K, Na)_2(Li, Fe, Al)_3 Zr[Si_{12}O_{30}]$, ce qui est compatible avec notre vitrocéramique qui contient la majorité de ces éléments chimiques.

Le détail du traitement des diagrammes DRX par *DIFFRAC. EVA. V4.2* est donné en annexe 1.

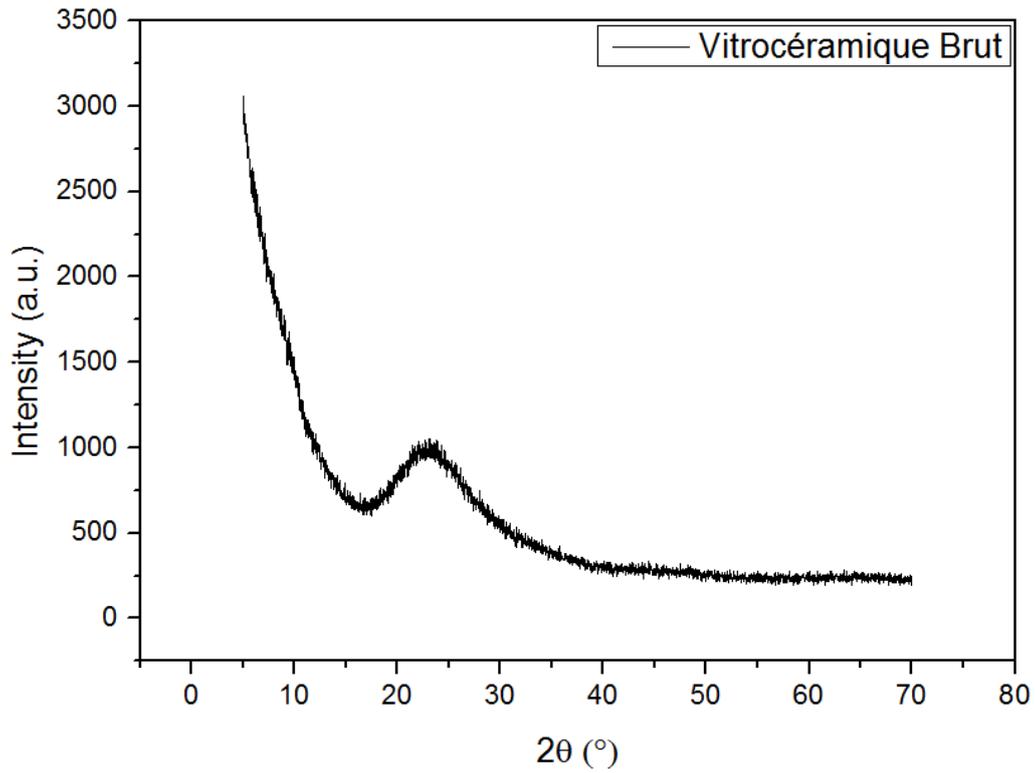


Figure III.1 : Diagramme des rayons X de la vitrocéramique brute

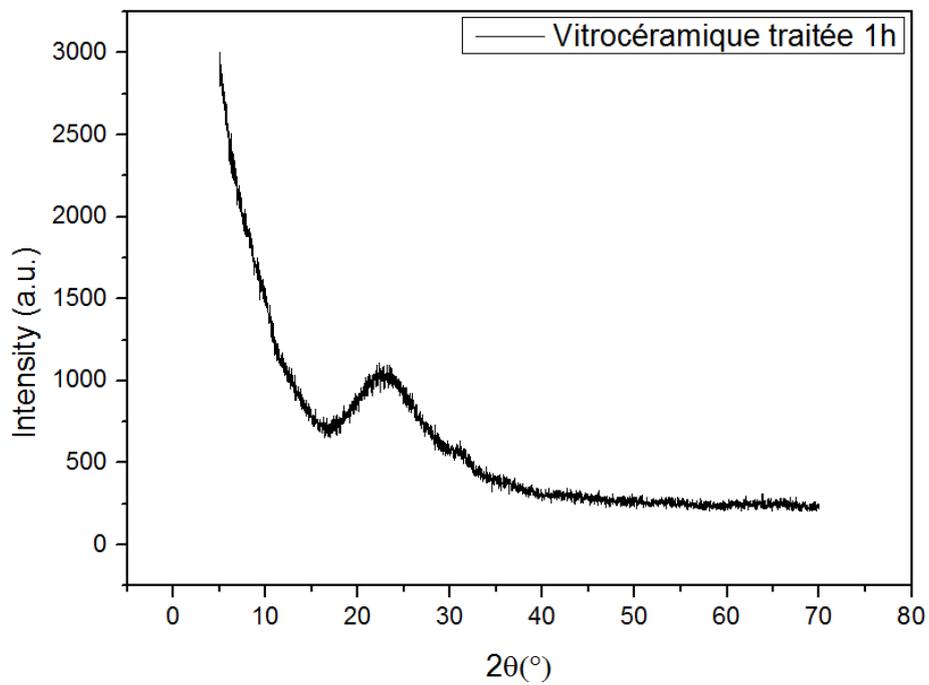


Figure III.2 : Diagramme des rayons X de la vitrocéramique traitée à 800 °C pendant 1h

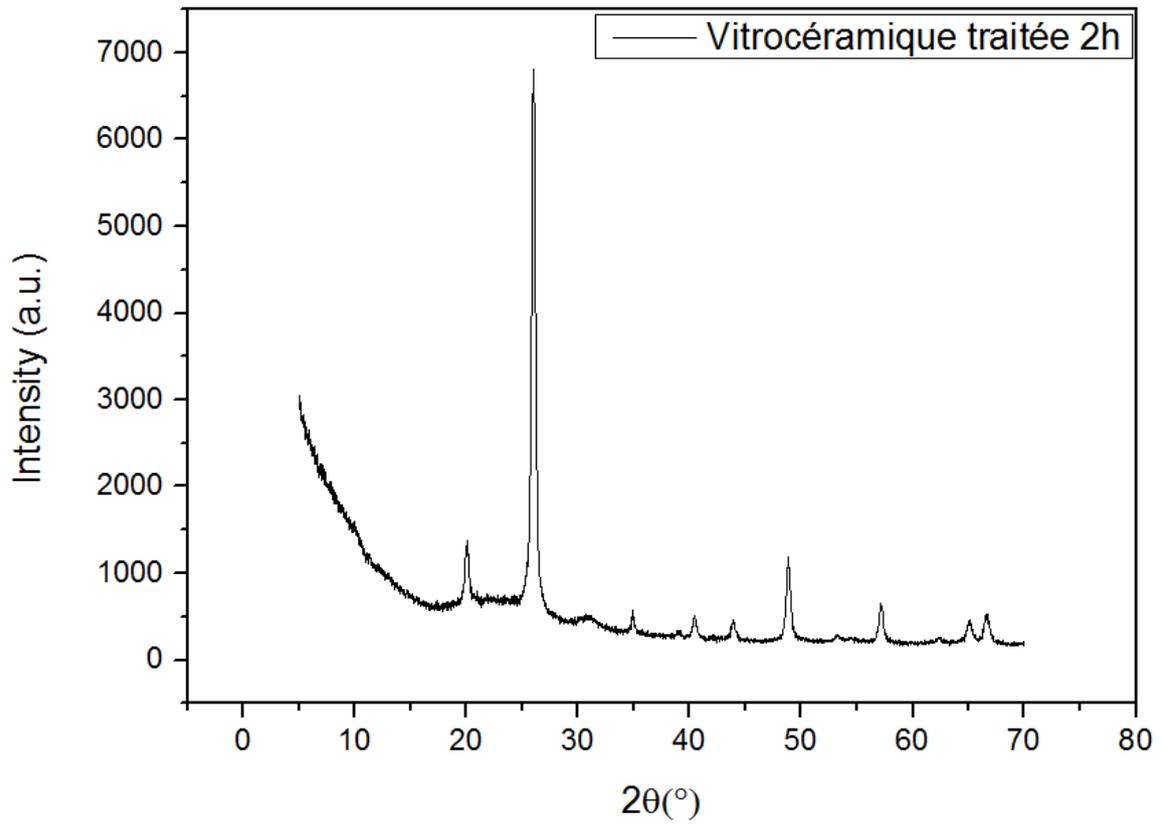


Figure III.3 : Diagramme des rayons X de la vitrocéramique traitée à 800 °C pendant 2h

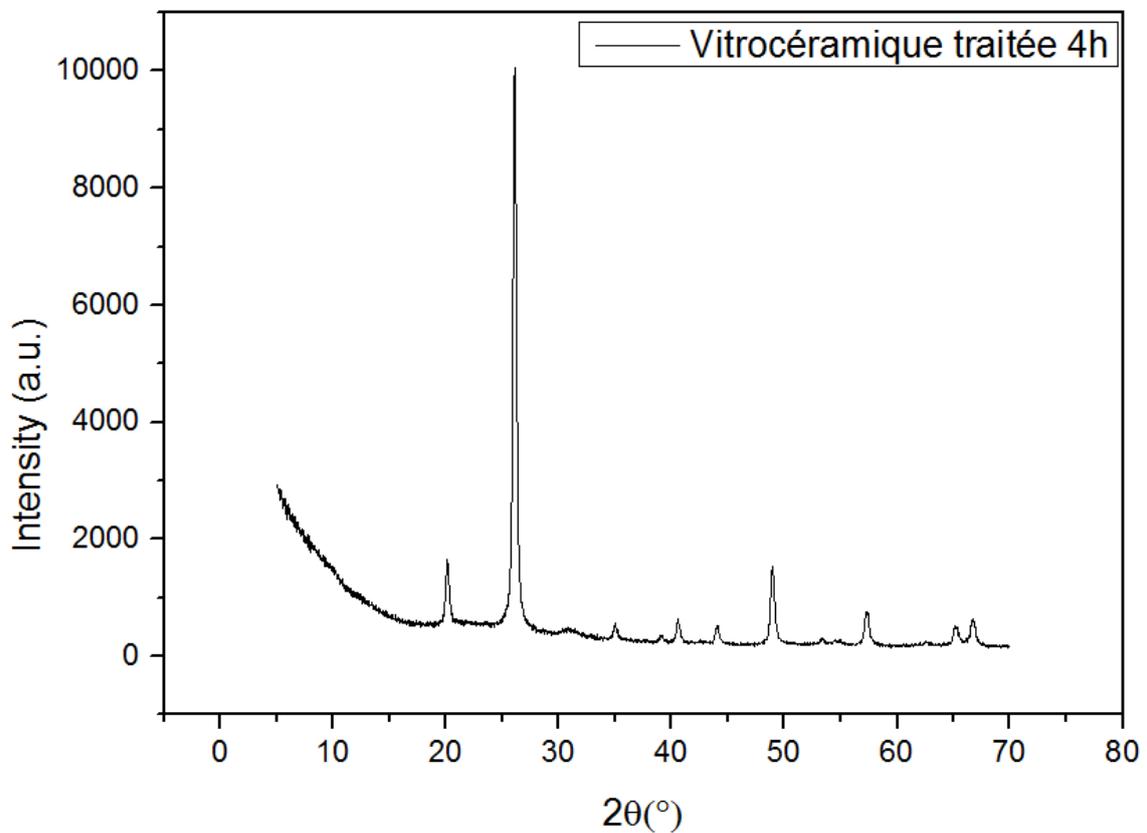


Figure III.4 : Diagramme des rayons X de la vitrocéramique traitée à 800 °C pendant 4h

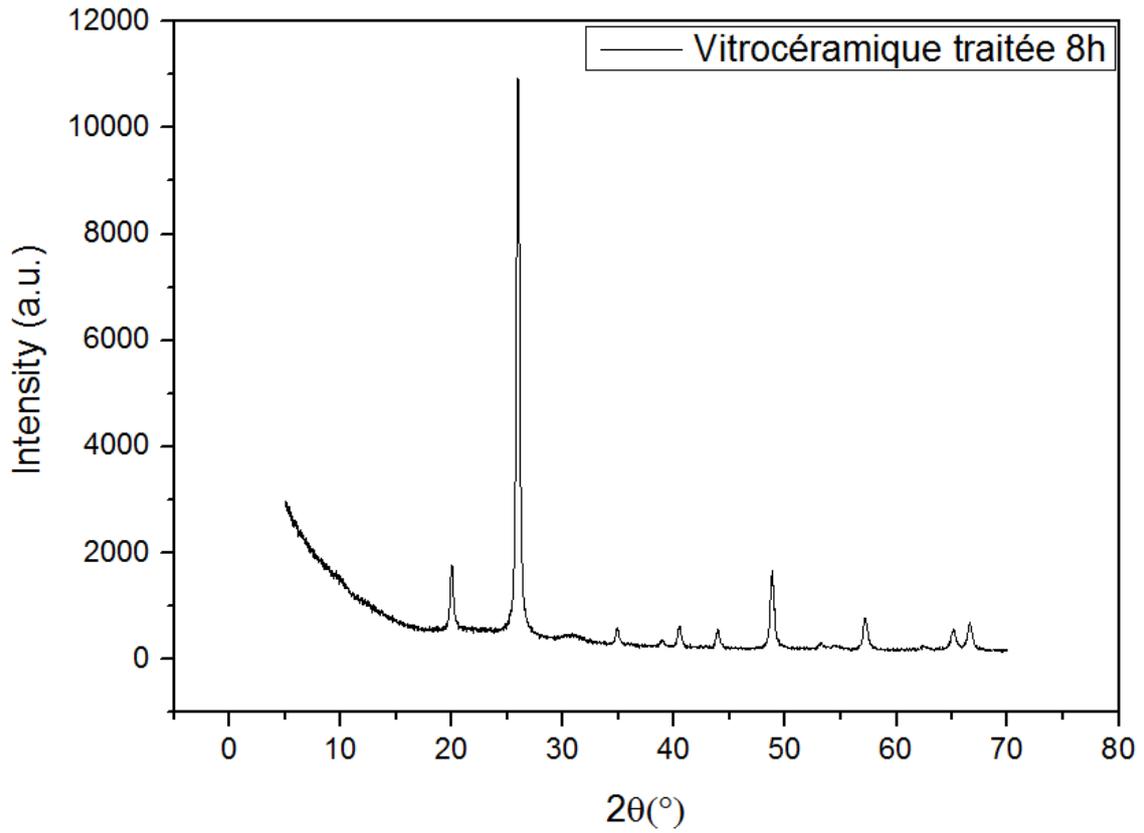


Figure III.5 : Diagramme des rayons X de la vitrocéramique traitée à 800 °C pendant 8h

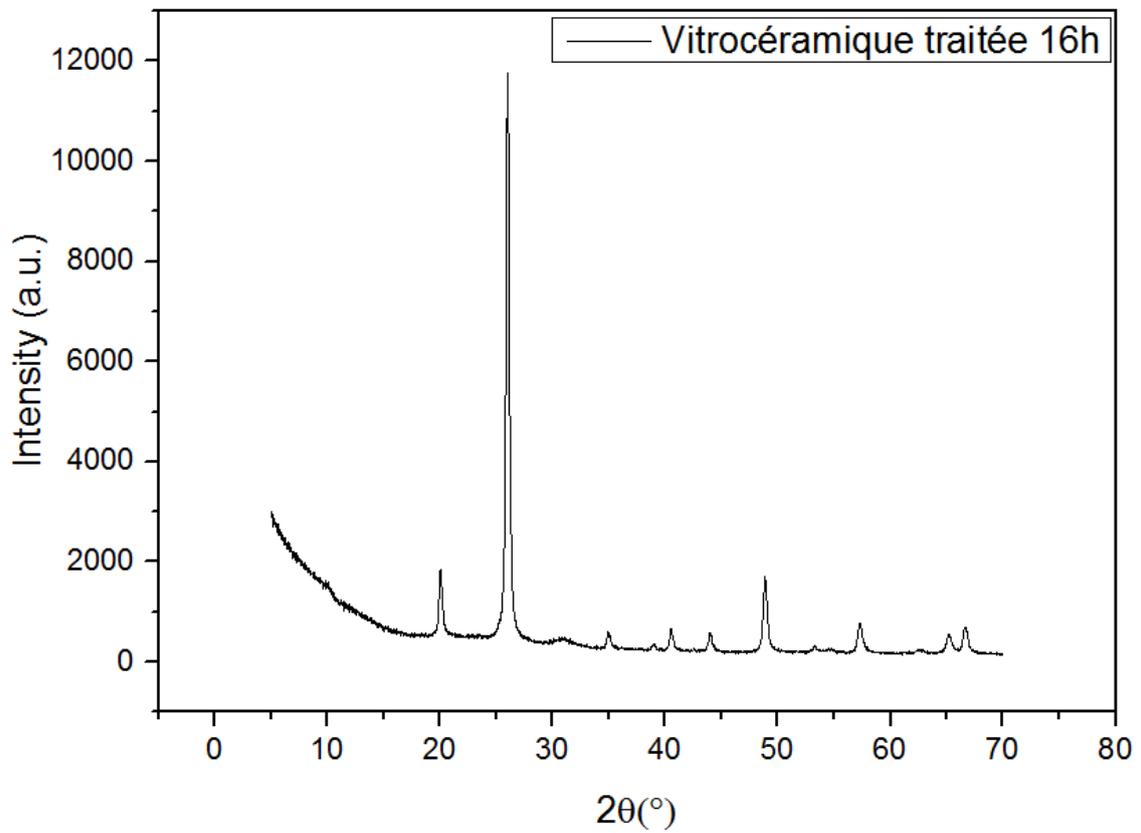


Figure III.6 : Diagramme des rayons X de la vitrocéramique traitée à 800 °C pendant 16h

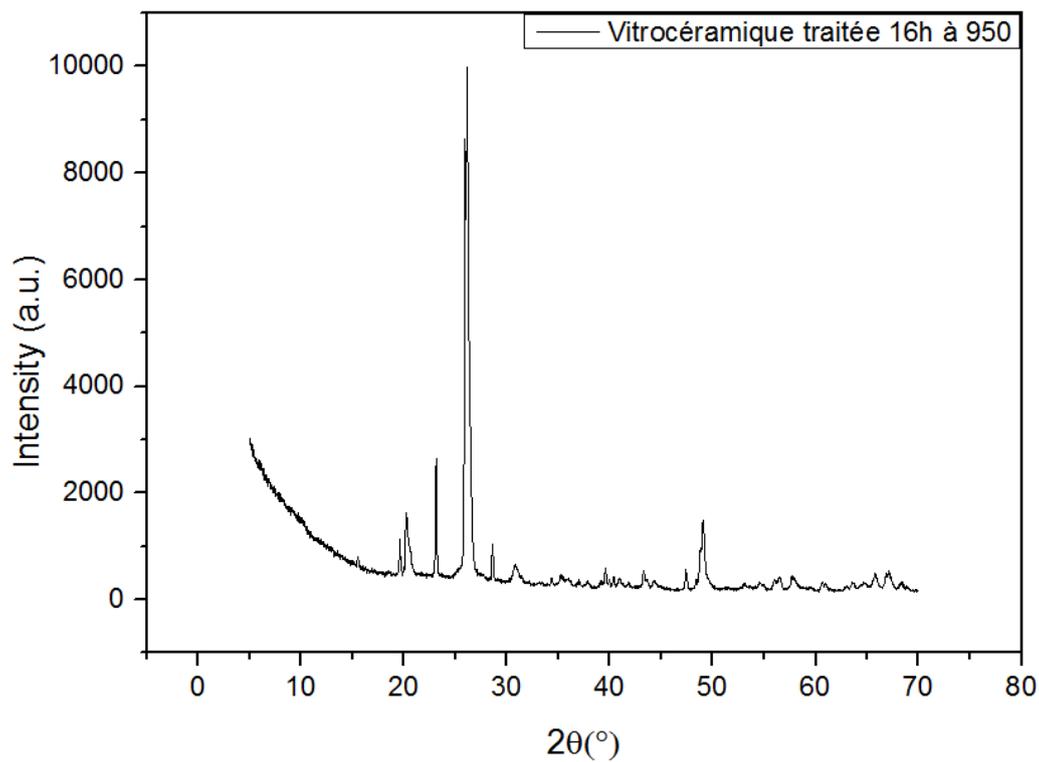


Figure III.7 : Diagramme des rayons X de la vitrocéramique traitée à 950°C pendant 16h

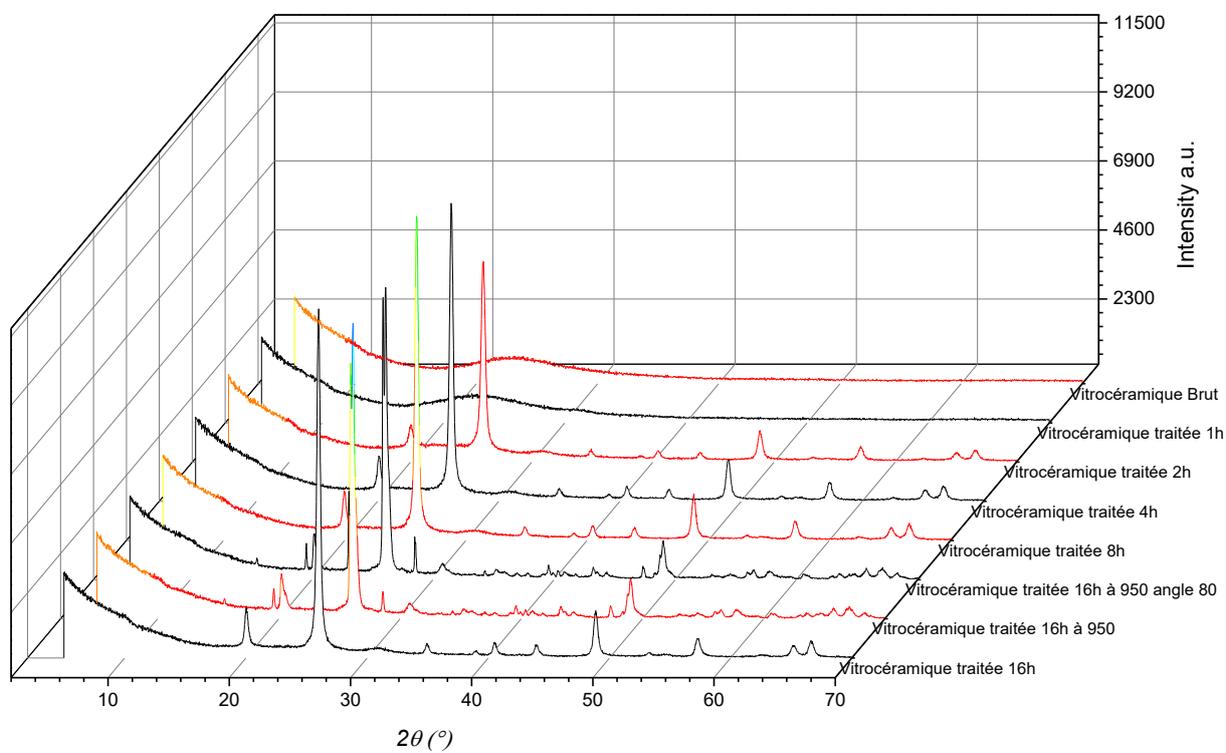


Figure III.8 : Superposition des diagrammes des rayons X des sept échantillons

III.3. Résultats et discussions de l'analyse thermique

Les résultats de l'analyse thermiques sont présentés dans *les figures III.9 - III. 18*.

En effet, les figures III.9-III.13 représentent les thermogrammes de l'analyse thermogravimétrique (ATG) des cinq échantillons sélectionnés.

De la même manière, les figures III.14-III.18 représentent les thermogrammes de l'analyse enthalpie différentielle (DSC) des cinq échantillons sélectionnés.

L'analyse de l'ensemble des résultats ATG et DSC a été réalisé par le logiciel Proteus Analysis de la machine NETZSCH STA 449 F3 Jupiter.

Pour ce qui est de l'analyse thermogravimétrique concernant la perte ou le gain de poids, On constate au début des thermogrammes ; c'est-à-dire jusqu'à 400 °C, des pertes de poids relativement faibles allant de 2% pour celui traité 16h à 800 °C, jusqu'à 10 à 12 % pour les autres échantillons et cela s'explique par le traitement thermique préalable des échantillons.

Au-delà de 400 °C, les courbes (les thermogrammes) repartent à la hausse et cela signifie un gain de poids qui est dû à la formation des germes et des cristaux dans les vitrocéramiques.

En ce qui concerne les thermogrammes DSC, on note des pics endothermiques dans les deux premiers échantillons (le brut et celui traité 1h à 800 °C) correspondant aux transitions vitreuses de ces deux matériaux et cela est cohérent avec la structure amorphe (déjà confirmée par la diffraction des rayons X) de ces deux échantillons (vitrocéramique brute et celle traitée à 800 °C pendant 1h).

Les valeurs de Tg (la transition vitreuse) de ces deux matériaux (le brut et celui traité à 800 °C pendant 1h) sont respectivement $Tg_1 = 874,5 \text{ °C}$ et $Tg_2 = 860,2 \text{ °C}$ comme le montre les deux figures III. 19 et III. 20 obtenues par le traitement du logiciel *Proteus Analysis*. On constate une diminution de Tg de la vitrocéramique traitée 1h par rapport au brute et cela s'explique par la présence des petites cristallites (des germes) dans les échantillons traités qui ont un effet d'abaissement de la température de transition vitreuse.

Concernant, les autres thermogrammes DSC, pas de transition vitreuse à cause de la présence des cristaux (structure cristalline) de ces compositions qui a été démontrée par DRX.

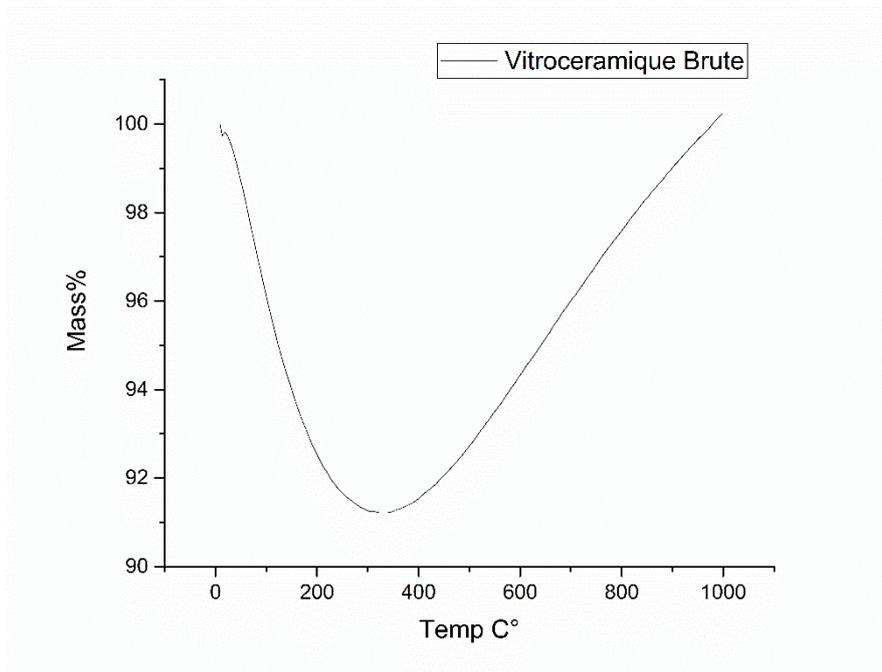


Figure III.9 : Thermogramme ATG de la vitrocéramique brute

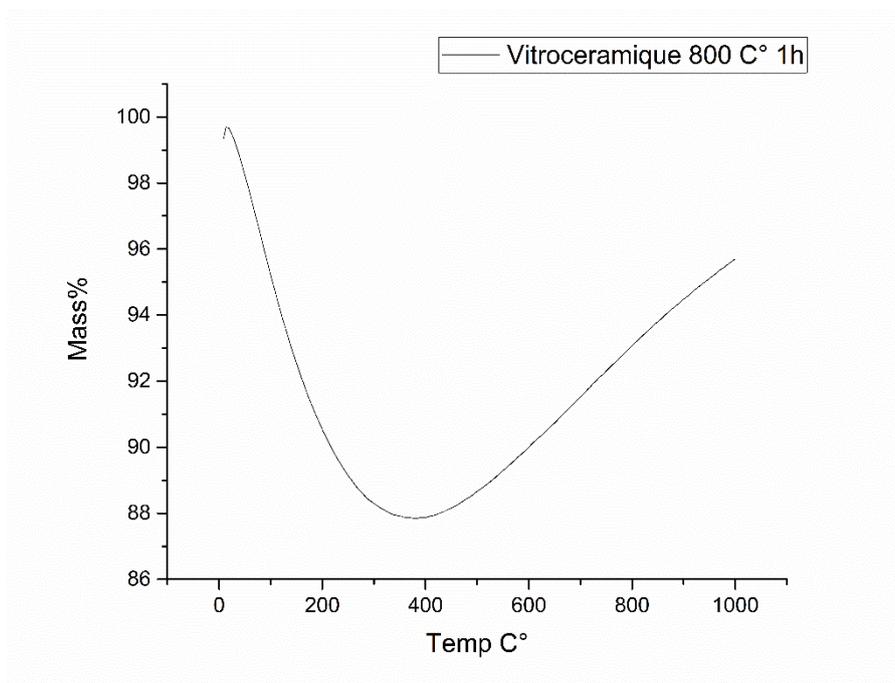


Figure III.10 : Thermogramme ATG de la vitrocéramique traitée à 800C° pendant 1h

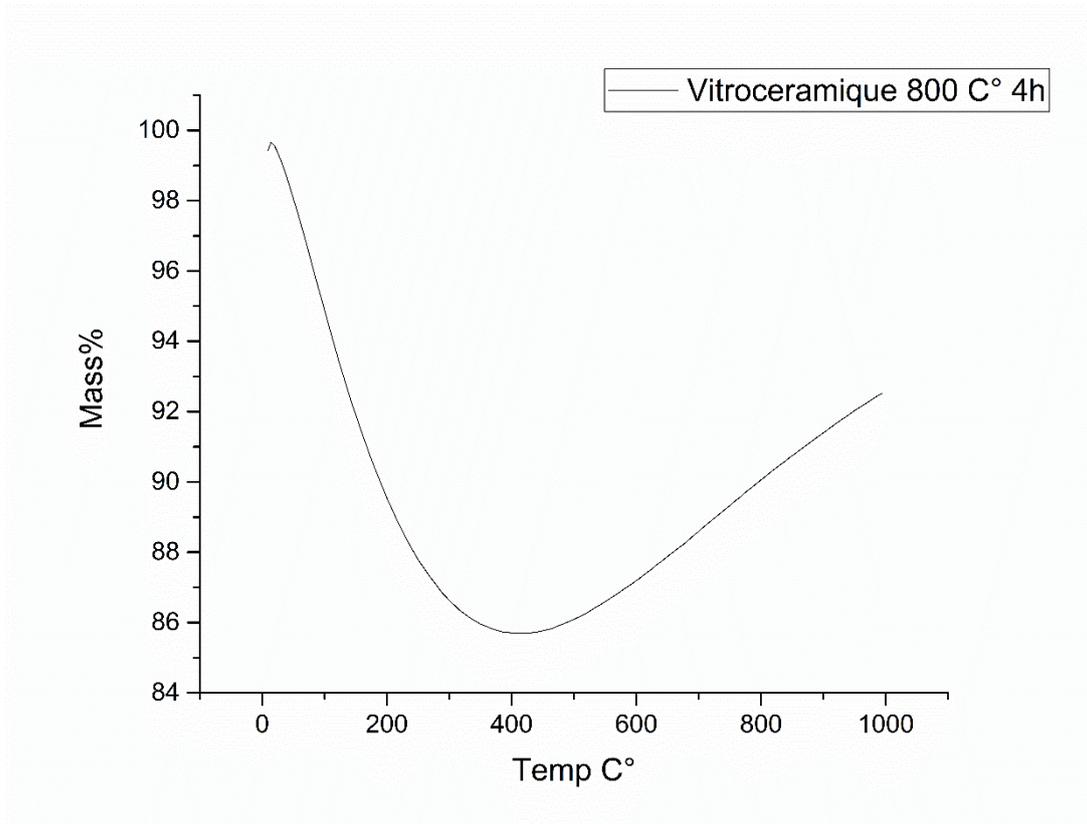


Figure III.11 : Thermogramme ATG de la vitrocéramique traitée à 800°C pendant 4h

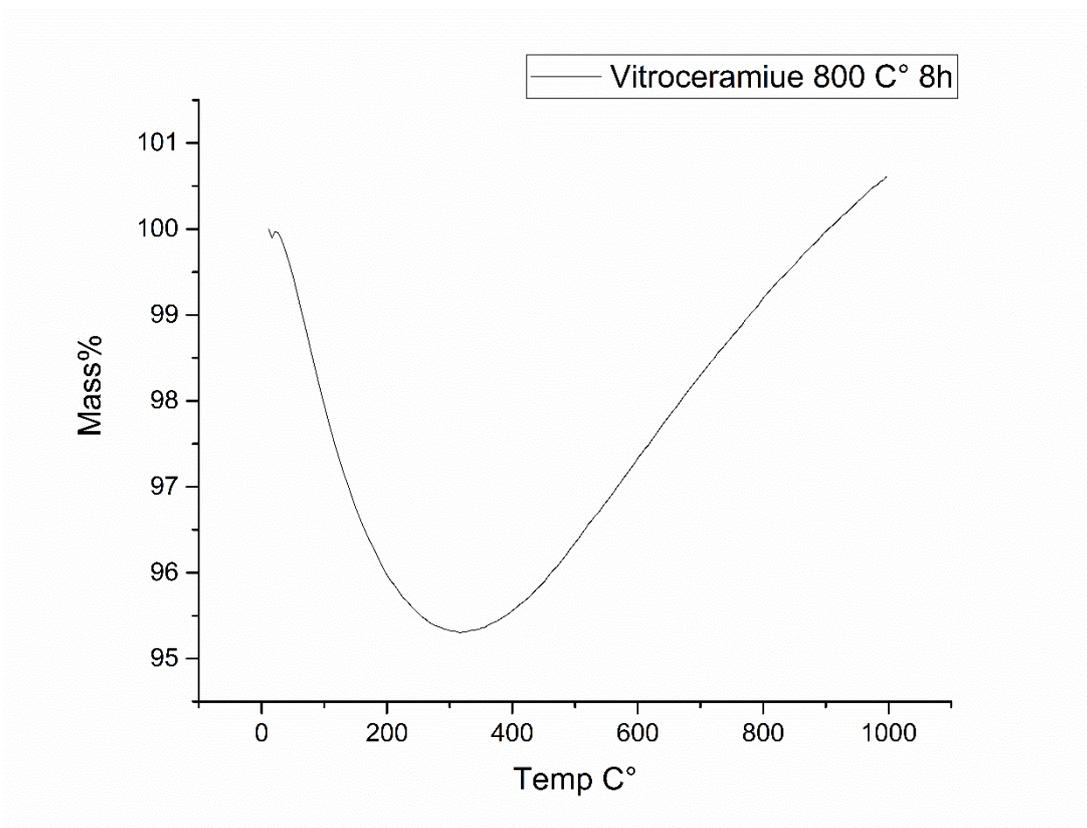


Figure III.12 : Thermogramme ATG de la vitrocéramique traitée à 800°C pendant 8h

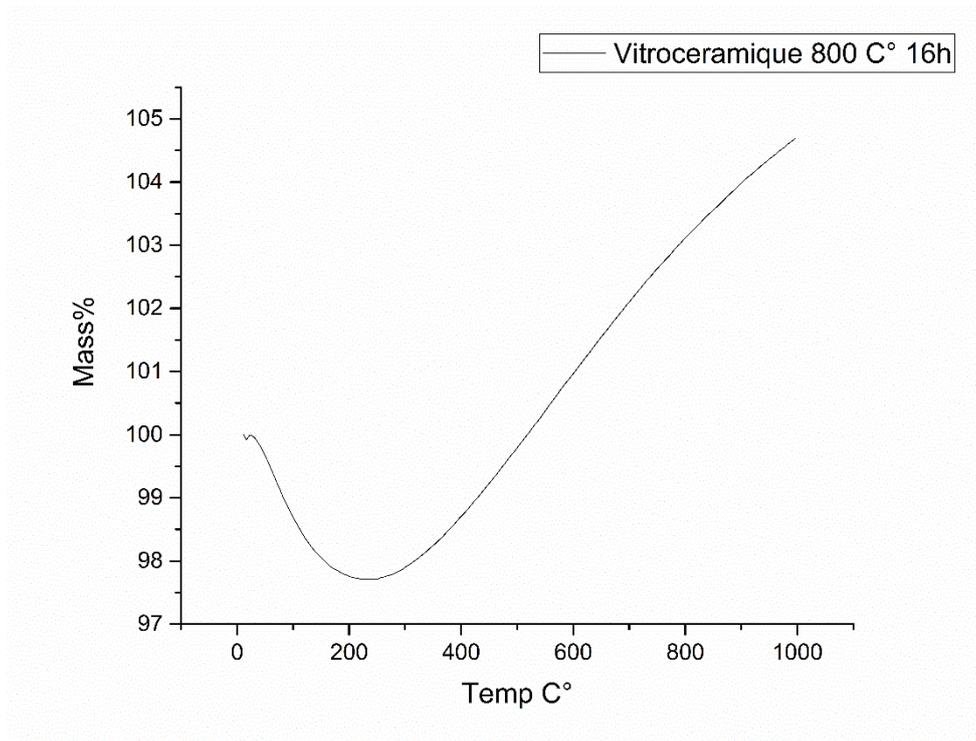


Figure III.13 : Thermogramme ATG de la vitrocéramique traitée à 800°C pendant 16h

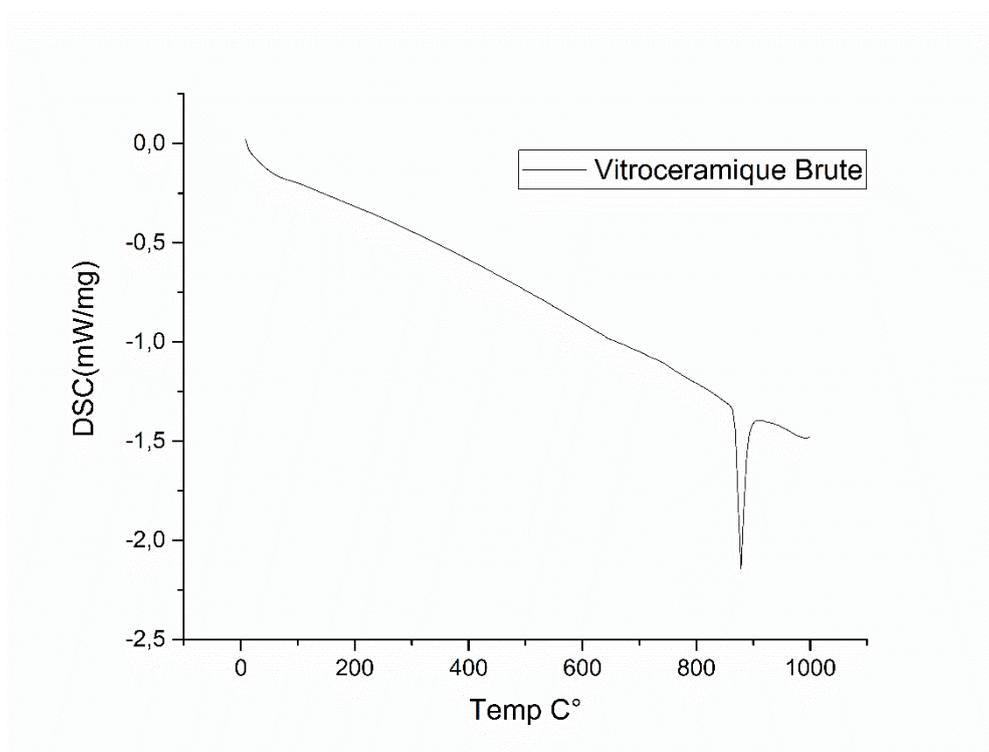


Figure III.14 : Thermogramme DSC de la vitrocéramique brute

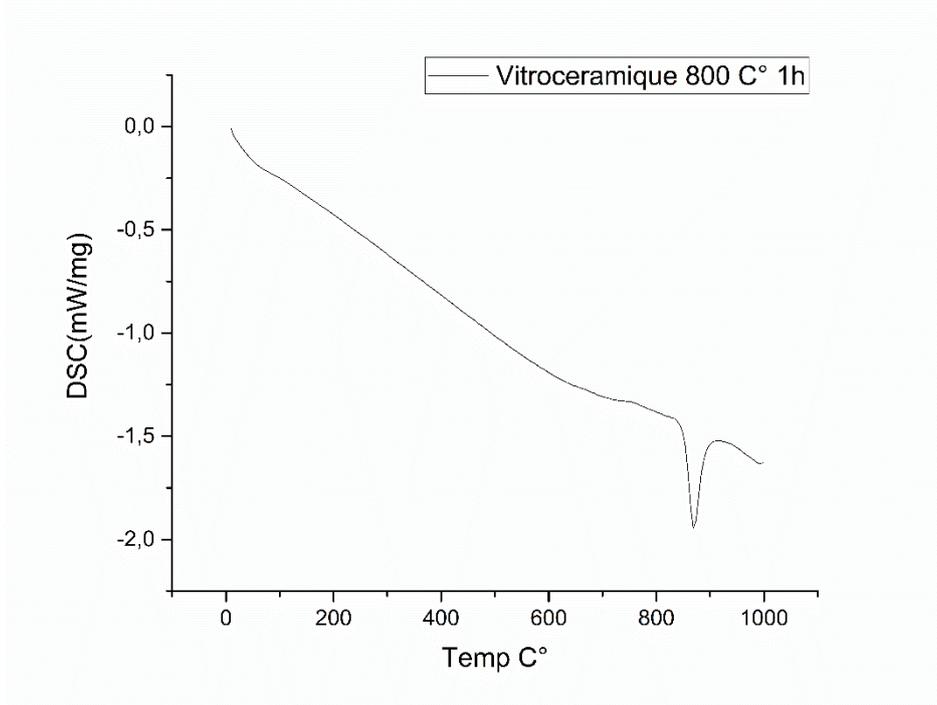


Figure III.15 : Thermogramme DSC de la vitrocéramique traitée à 800C° pendant 1h

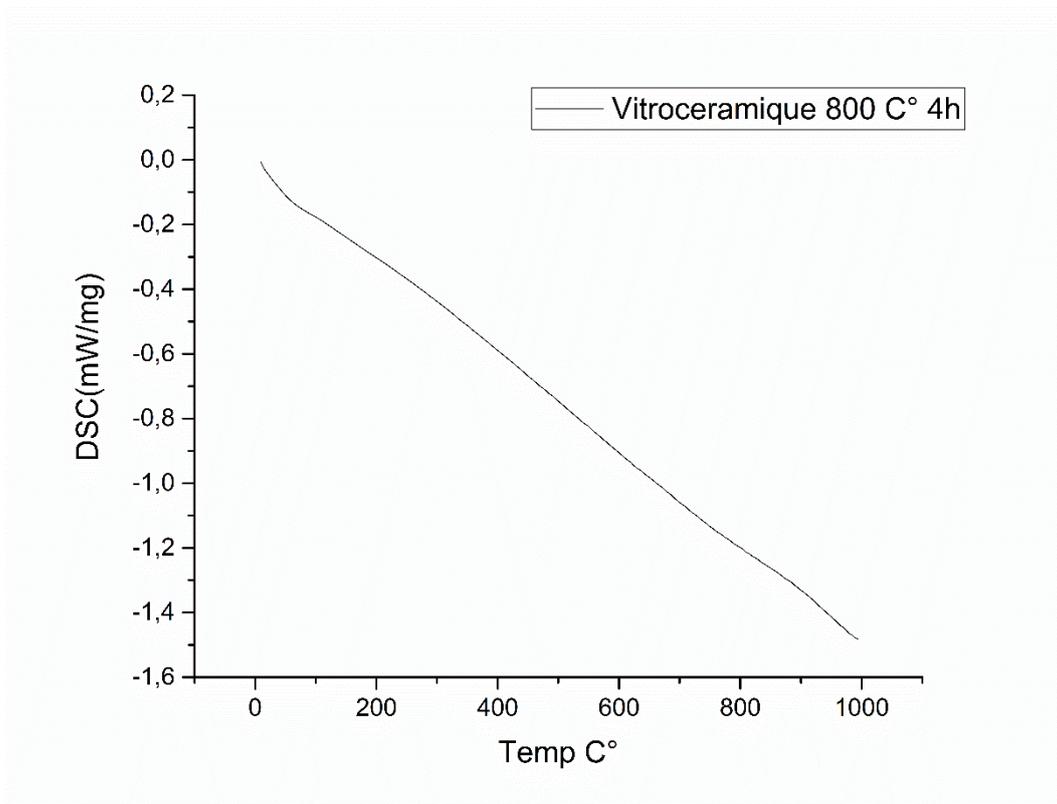


Figure III.16 : Thermogramme DSC de la vitrocéramique traitée à 800C° pendant 4h

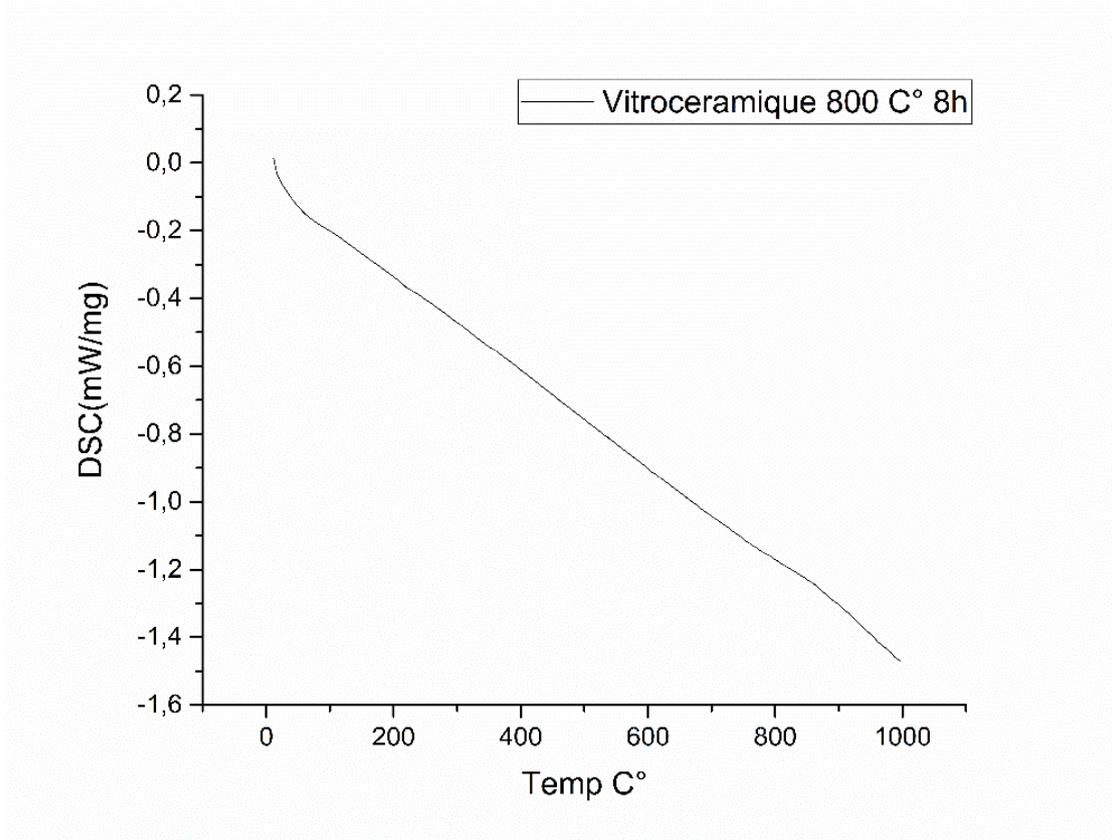


Figure III.17 : Thermogramme DSC de la vitrocéramique traitée à 800C° pendant 8h

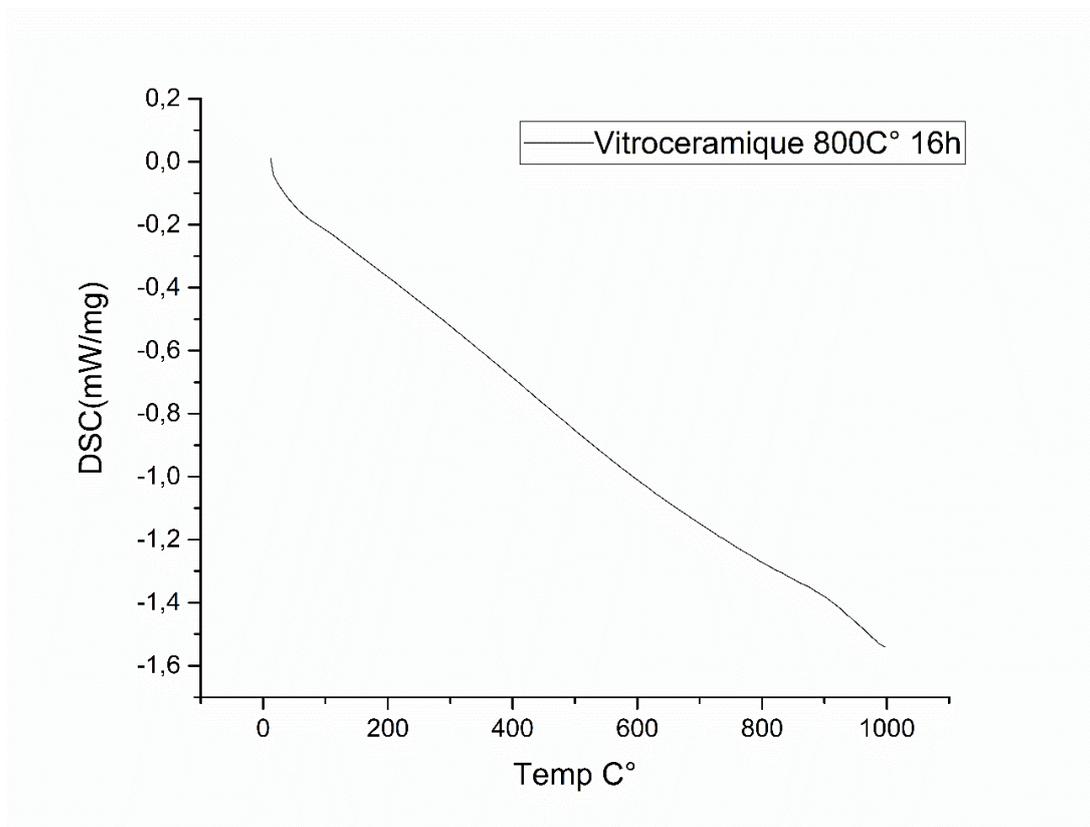


Figure III.18 : Thermogramme DSC de la vitrocéramique traitée à 800C° pendant 16h

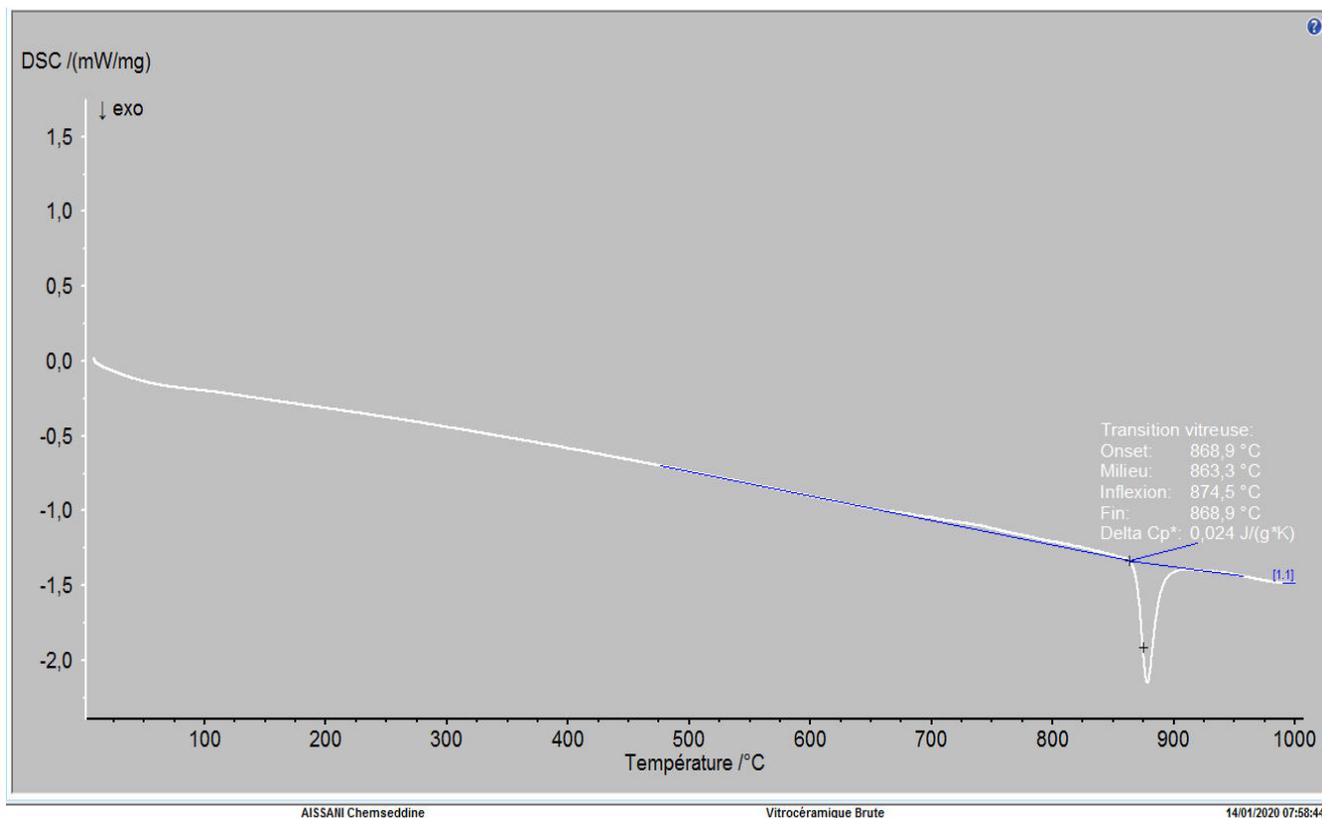


Figure III.19 : Calcul de la température de transition vitreuse (Tg) : Echantillon brut

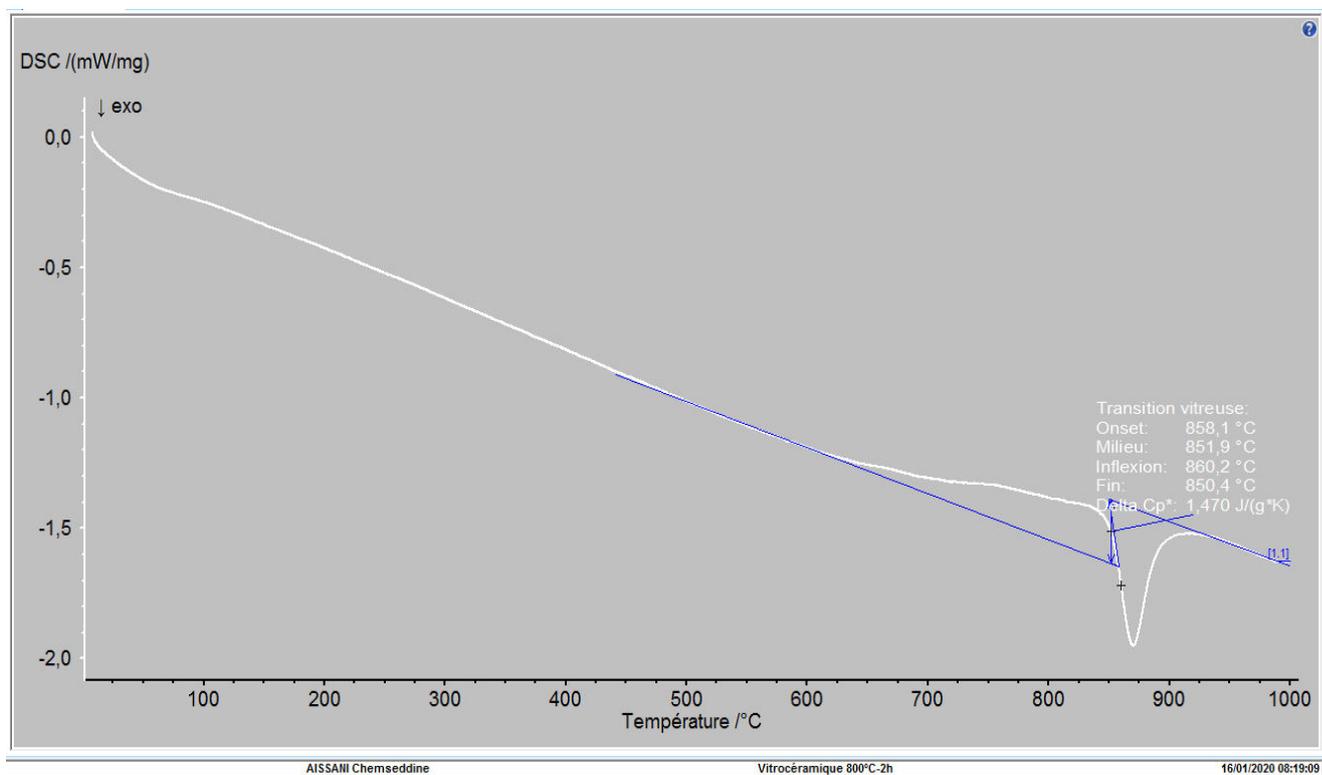


Figure III.20 : Calcul de la température de transition vitreuse (Tg) : Echantillon traité 1h

III.4. Résultats et discussions de la microscopie électronique à balayage (MEB)

Les résultats de la microscopie électronique à balayage (les micrographies) sont présentés dans *les figures III.21 - III. 25*.

L'échantillon n°4 ; c'est-à-dire la vitrocéramique traitée à 800 °C pendant quatre (04) heures en considérant des échelles de 10 µm jusqu'à 200 µm.

Ces micrographies permettent de visualiser la forme des cristallites et également l'ordre de grandeur de ces cristallites.

Les cristallites sont très claires sur les micrographies et la mesure de la longueur moyenne de ces cristallites est de l'ordre de 120 µm.

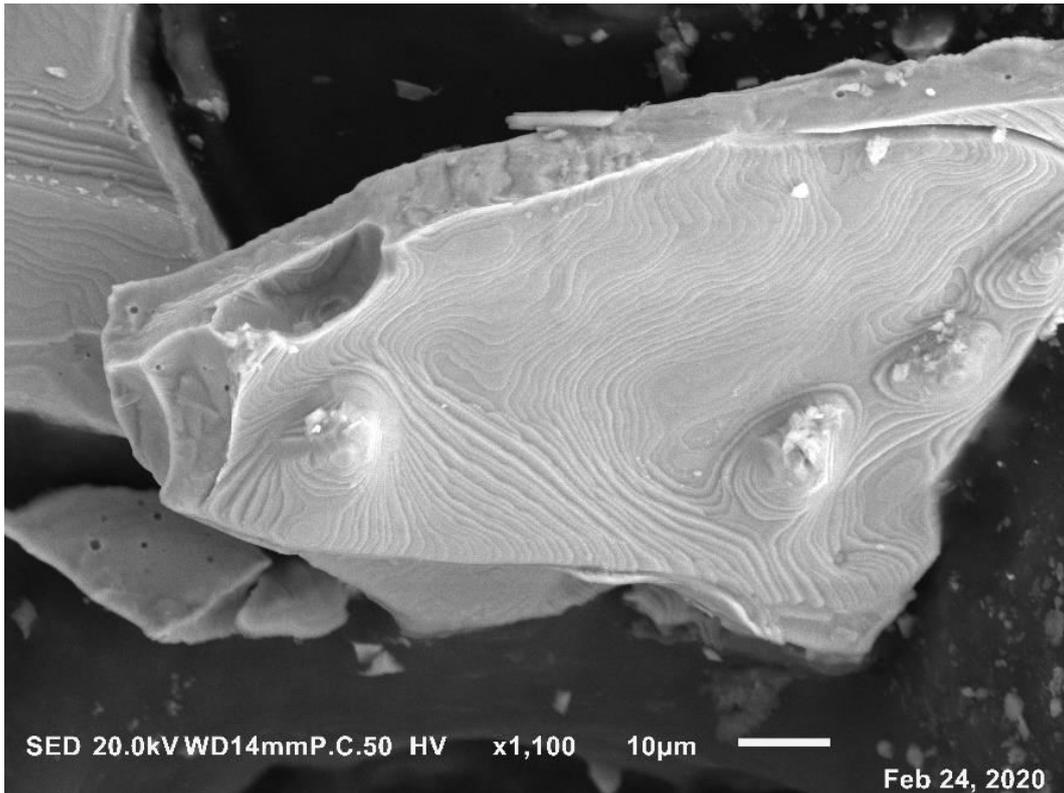


Figure III.21: Micrographie MEB de la vitrocéramique traitée à 800°C pendant 4h ($10\ \mu\text{m}$)

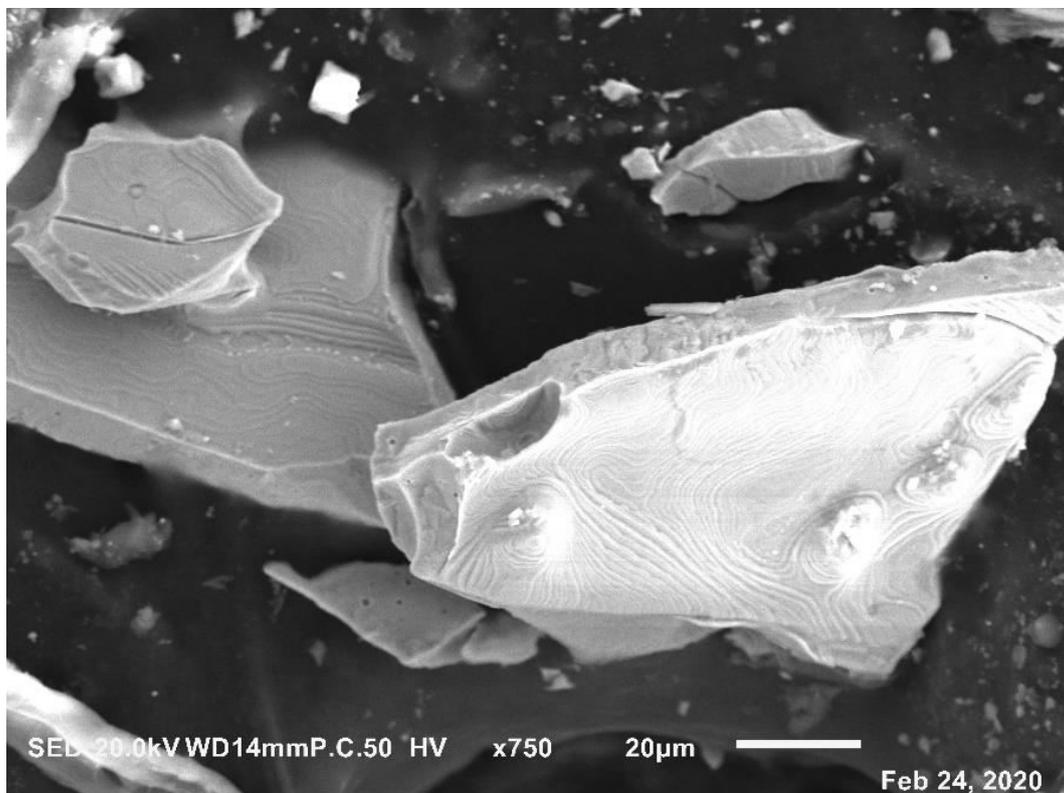


Figure III.22: Micrographie MEB de la vitrocéramique traitée à 800°C pendant 4h ($20\ \mu\text{m}$)

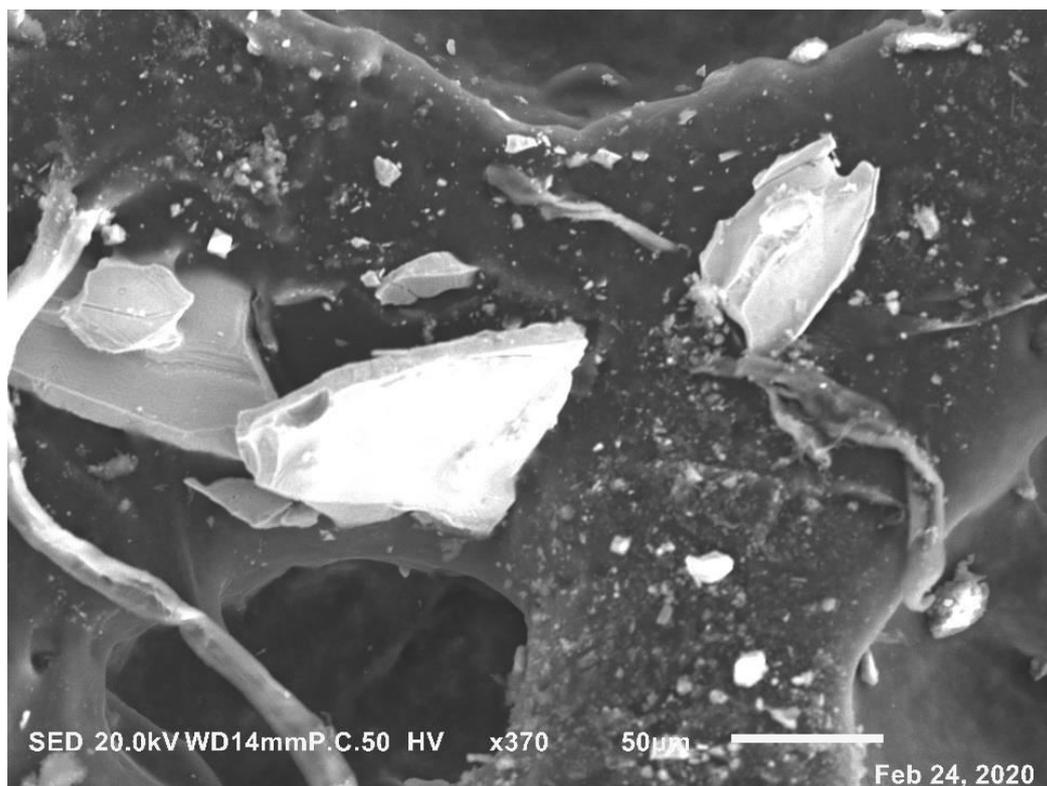


Figure III.23: Micrographie MEB de la vitrocéramique traitée à 800°C pendant 4h (50 μm)

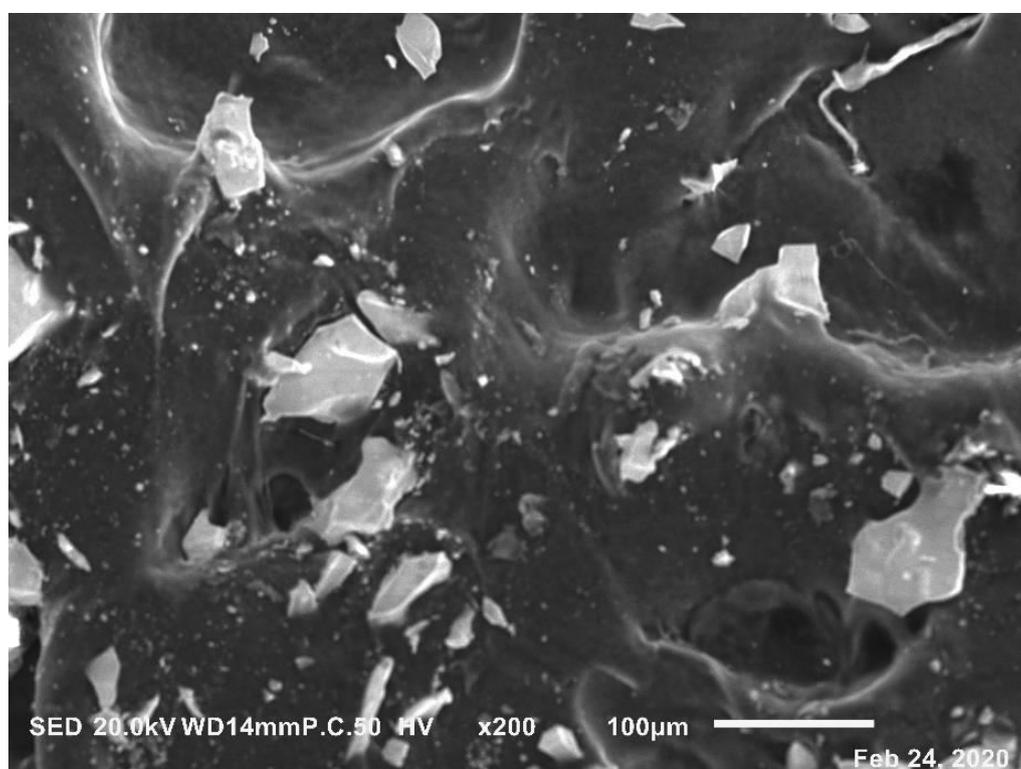


Figure III.24: Micrographie MEB de la vitrocéramique traitée à 800°C pendant 4h (100 μm)

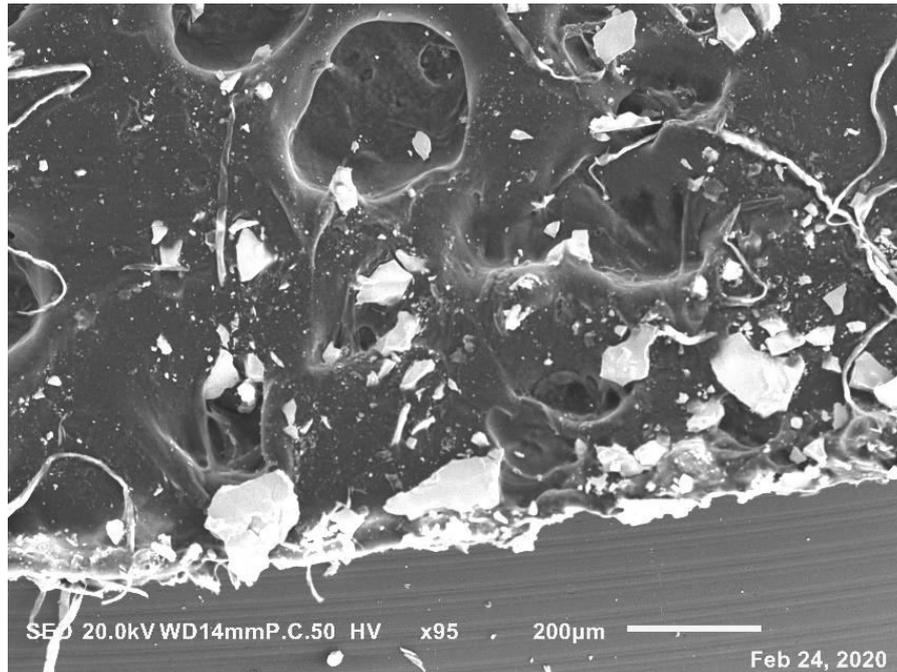


Figure III.25 : Micrographie MEB de la vitrocéramique traitée à 800°C pendant 4h (200 µm)

III.5. Conclusion

A partir de ce chapitre, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Une perte de poids dans les compositions allant de 2 jusqu'à 12 % selon les échantillons de l'ambiante jusqu'à 400 °C, puis un gain de poids significatif au-delà de 400 °C jusqu'à 1000 °C est cela est dû à la cristallisation des échantillons,
- La confirmation des transitions vitreuses dans la vitrocéramique brute (c'est un verre) et celle traitée 1h à 800 °C (des petites cristallites : des germes) qui présente encore une matrice vitreuse importante. Les valeurs sont respectivement 874,5 °C et 860,2 °C qui sont cohérentes et en accord avec la littérature (diminution de Tg dans les compositions contenant des germes par rapport à la composition brute),
- La cristallisation des vitrocéramiques est bien confirmée par la diffraction des rayons X et ceci à partir de l'échantillon n°3 (traité à 800°C pendant 2h) et qui s'accroît en fonction des traitements thermiques des échantillons,
- En plus, les phases cristallisées ont été identifiées, avec une phase dominante, appelée la Sogdianite selon le logiciel BRUKER,
- Enfin, la taille et la forme de ces cristallites sont réalisées à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB) avec des tailles de l'ordre de 120 µm.

Conclusion générale

Ce travail de fin d'étude avait pour objectif d'étudier les propriétés microstructurales et thermiques d'une vitrocéramique existante au niveau du laboratoire LSPN-Guelma (fournie par Corning Europe).

Cet objectif a été atteint par le suivi de l'évolution structurale par la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique (MEB) et l'analyse thermique réalisé par la thermogravimétrie (ATG) et la DSC (analyse thermique calorimétrique).

En effet, les diagrammes des rayons X confirment le caractère amorphe dans la vitrocéramique brute et celle traitée pendant 1h à 800 °C (pas d'apparition de cristallites durant ce temps de traitement d'une heure). Le reste des échantillons (traités à partir de 2h et plus) confirment la cristallisation dans ces compositions et l'identification de la phase cristallisée a été mis en évidence (*phase cristallisée : Sogdianite*) par le logiciel BRUKER : *DIFFRAC. EVA. V4.2.*

La confirmation des transitions vitreuses dans la vitrocéramique brute (c'est un verre) et celle traitée 1h à 800 °C (des petites cristallites : des germes) qui présente encore une matrice vitreuse importante. Les valeurs sont respectivement 874,5 °C et 860,2 °C qui sont cohérentes et en accord avec la littérature (diminution de Tg dans les compositions contenant des cristallites (des germes) par rapport à la composition brute : la présence des germes bloque la mobilité moléculaire, ce qui entraîne une diminution de Tg).

Enfin, les observations microscopiques à balayage confirment la cristallisation des vitrocéramiques, la forme des cristallites et leur taille (exemple pour l'échantillon traité à 800 °C pendant 4h est de l'ordre de 120 µm).

En plus, de cet objectif réalisé, des acquis ont été enregistrés durant cette période de projet de fin d'étude, à savoir la maîtrise des différentes méthodes et techniques expérimentales au sein du laboratoire LSPN de Guelma :

- La diffraction des rayons X (DRX),
- La microscopie électronique à balayage (MEB),
- L'analyse thermique différentielle (ATD, ATG & DSC),

- D'autres techniques de préparation (découpe et polissage des échantillons), de traitements thermiques (fours) et d'analyse,
- Les différents outils (les logiciels) d'interprétation des données (les DATA).

Les Perspectives

Les perspectives :

En perspectives à ce PFE et dans un premier temps, il faudrait élaborer et synthétiser des vitrocéramiques au niveau du laboratoire LSPN-Guelma en utilisant la matière première locale (les différents oxydes : SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , K_2O , Na_2O , Li_2O , CaO ,.....etc.) afin de maîtriser les compositions et de connaître l'histoire thermique de ces matériaux.

En second lieu et après la réalisation de cette élaboration (préparation des vitrocéramiques), il faudrait faire une étude comparative (caractérisation & propriétés) avec d'autres vitrocéramiques connues afin d'envisager des applications biomédicales.

Les Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] De Réaumur, A. F. (1937). *Mémoire sur l'art de faire une nouvelle espèce de porcelaine par des moyens extrêmement simples et faciles ou de transformer le verre en porcelaine*. Mémoire de l'Académie Royale des Sciences, Paris.
- [2] Stookey, S. D. (1960). *Corning glass work*. US patent, 2, 920-971.
- [3] Neuville, R. D., Cormier, L., Caurant, D., et Montagne, L. (2013). *Du verre au cristal : nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*. EDP-Sciences, Les Ulis, France.
- [4] Zanotto, E. D. (2010). A bright future for glass ceramics. *American Ceramic Society Bulletin*, 89(8), 19-27.
- [5] Borom, M. P., Turkalo, A. M., et Doremus, R. H. (1975). Strength and microstructure in lithium disilicate glass-ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 58 (9-10), 385-391.
- [6] Elkondy, H. (1986). Thèse de doctorat d'état. Université de Montpellier 2 sciences et technologies du Languedoc, Montpellier.
- [7] Allix, M. Docteur de l'Université de Caen en chimie des matériaux, Chargé de Recherche CNRS, Laboratoire CEMHTI, UPR3079, Orléans.
- [8] Cormier, L. Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie en physique des matériaux. Directeur de Recherche CNRS, Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés, UPMC, CNRS UMR7590, Paris.
- [9] Shao, H., Kaiming, L., Feng, Z., Guoliang, W., et Anming, H. (2005). *Microstructure and mechanical properties of MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ glass-ceramics*. *Materials Research Bulletin*, 40(3), 499-506.
- [10] Nemamcha, A. (1994). Thèse magister en génie des matériaux, étude du phénomène de dévitrification contrôlée dans les verres d'oxydes a base SiO₂-Al₂O₃-Li₂O. Centre Universitaire, Guelma.

- [11] Holand, W., Rheinberger V., et Schweiger, M. (2003). *Control of nucleation in glass ceramics*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a Mathematical Physical and Engineering Sciences, 361(1804), 575-588.
- [12] Wondraczek, L., et Pradeau, P. (2008). Transparent Hafnia-Containing α -Quartz Glass Ceramics: Nucleation and Crystallization Behavior. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(6), 1945-1951.
- [13] Holland, W., et Beal, G. H. (2002). *Glass Ceramic Technology* ed. Wiley. Wiley Blackwell.
- [14] Zanotto, E. D. (2010). A bright future for glass-ceramics. *American Ceramic Society Bulletin*, 89, 19-27.
- [15] https://www.researchgate.net/publication/266795019_Les_vitrocera_miques.
- [16] Holand, W., Frank, M., et Rheinberger, V. (1995). Surface cristallisation of leucite in glasses. *Journal of Non-Crystal line Solides*, 180(2-3), 292-307.
- [17] Kokubo, T. (1993). A/W glass-ceramic : proces- sing and properties. *In an introduction to bioceramics, world scientific*, 75-88.
- [18] Le Parlouër, P. Les différentes techniques d'analyse thermique et de calorimétrie au service de l'expertise chimique, leparlouer@orange.fr.
- [19] Rouabhia, F. (2010). Thèse magister en génie des procédés, élaboration et caractérisation des matériaux céramiques nanostructurées. Université 08 mai 1945 Guelma, Guelma.
- [20] Zawrah, M. F., et Khalil, N. M. (2001). Effect of Mullite formation on properties of refractory castables. *Ceramics International*, 27, 689-694.
- [21] Gamra, T. (2012). Thèse doctorat en sciences des matériaux, Étude de l'interaction entre un métal de transition et silicium : effet de la température et de l'implantation ionique. Université Mentouri Constantine.
- [22] Alharachi, A. (2011). Thèse doctorat en science des matériaux, Vitrocéramiques transparentes d'aluminates : mécanismes de cristallisation et étude structurale. Université d'Orléans.

- [23] Rietveld, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2, 65-71.
- [24] Gualtieri, A. F. (2003). *A guided training exercise of quantitative phase analysis using EXPGUI*. Available at http://www.ccp14.ac.uk/gsas/files/expgui_quant_gualtieri.pdf
- [25] Patterson, A. L. (1939). The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Physical Review*, 56(10), 978-982.
-

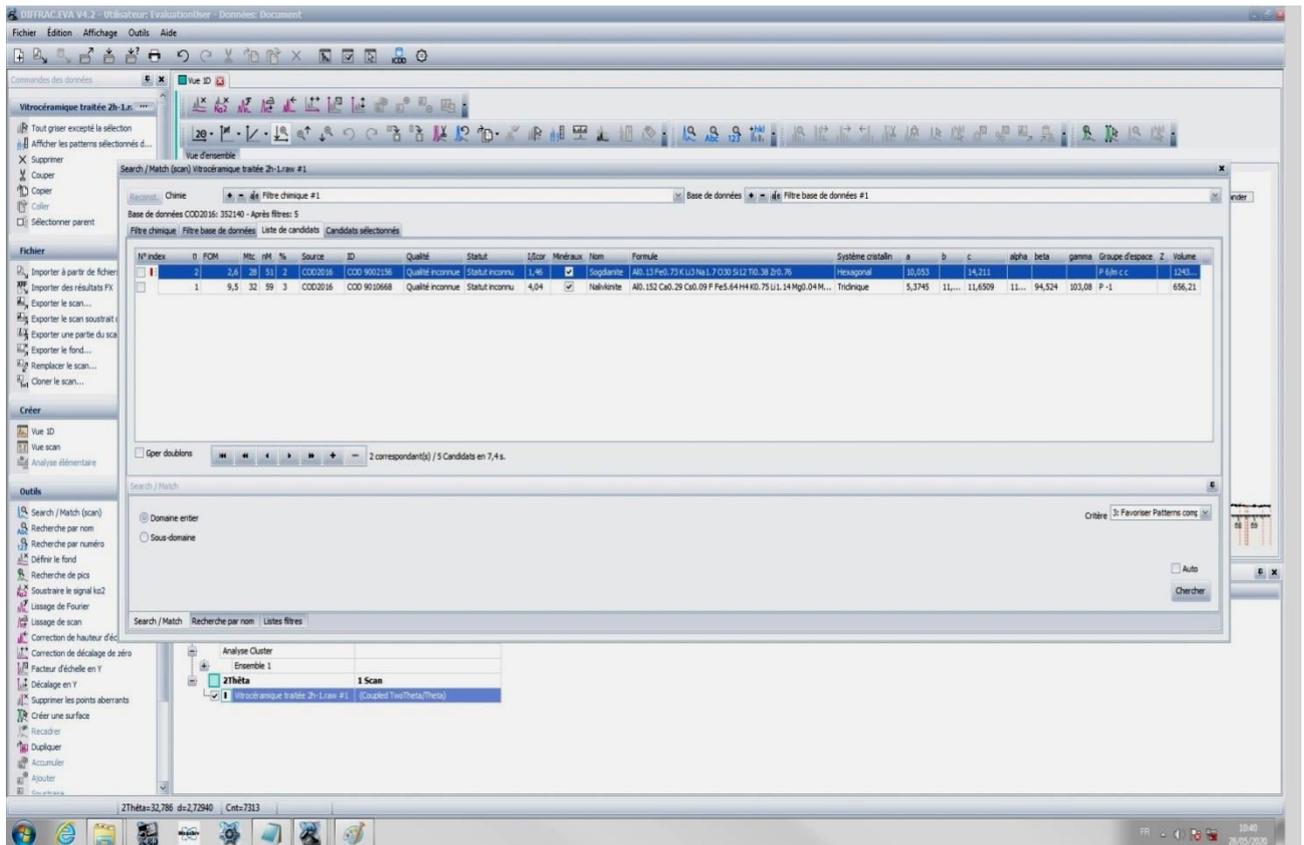
Quelques sites utilisés pour DRX, MEB et Analyse thermique (Les fabricants de ces machines)

<https://www.bruker.com/fr/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction.html>

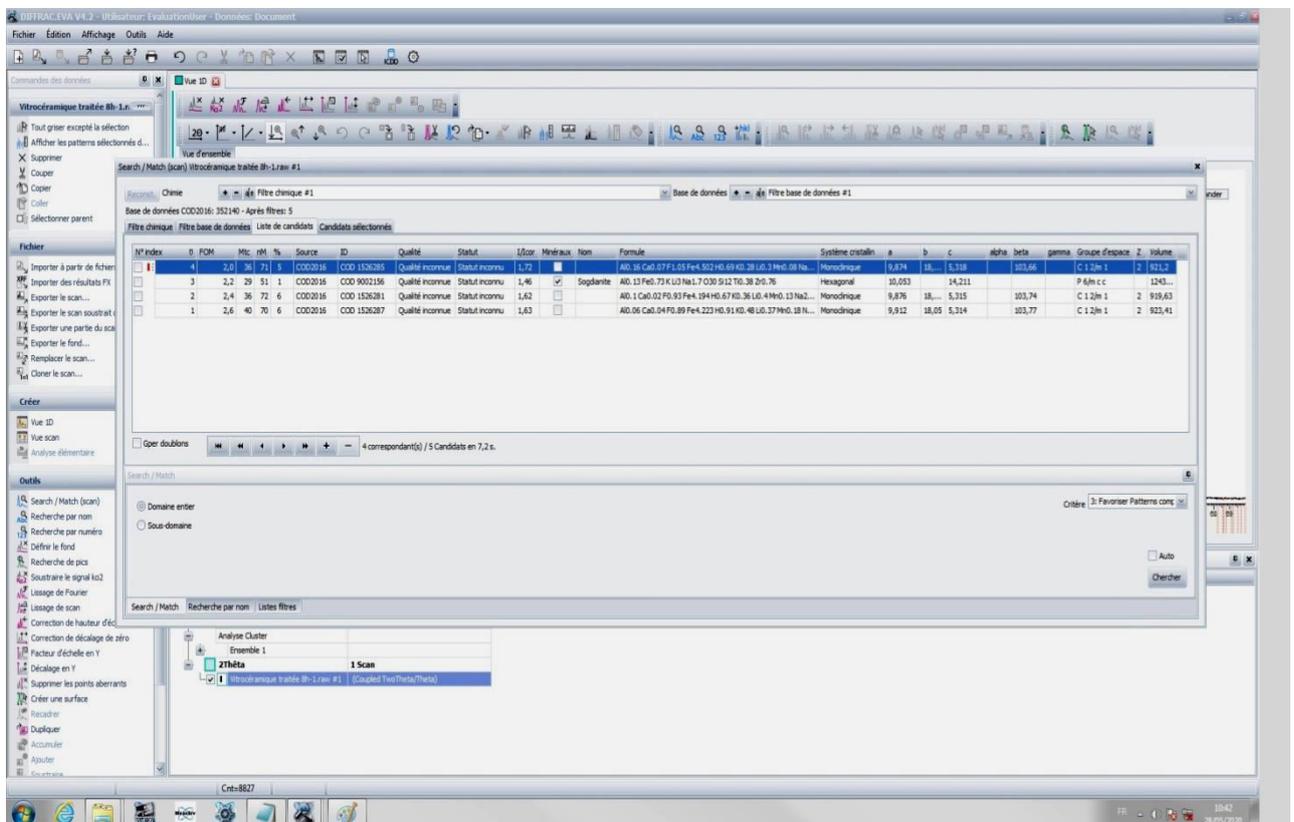
<http://jeol.fr/Produits/Equipements-dOptique-%C3%89lectronique/Microscopes-Electroniques-%C3%A0-Balayage/SEM-FEG-JSM-7800F-Copy>

<https://www.netzsch-thermal-analysis.com/fr/produits-solutions/analyse-thermique-simultanee/>

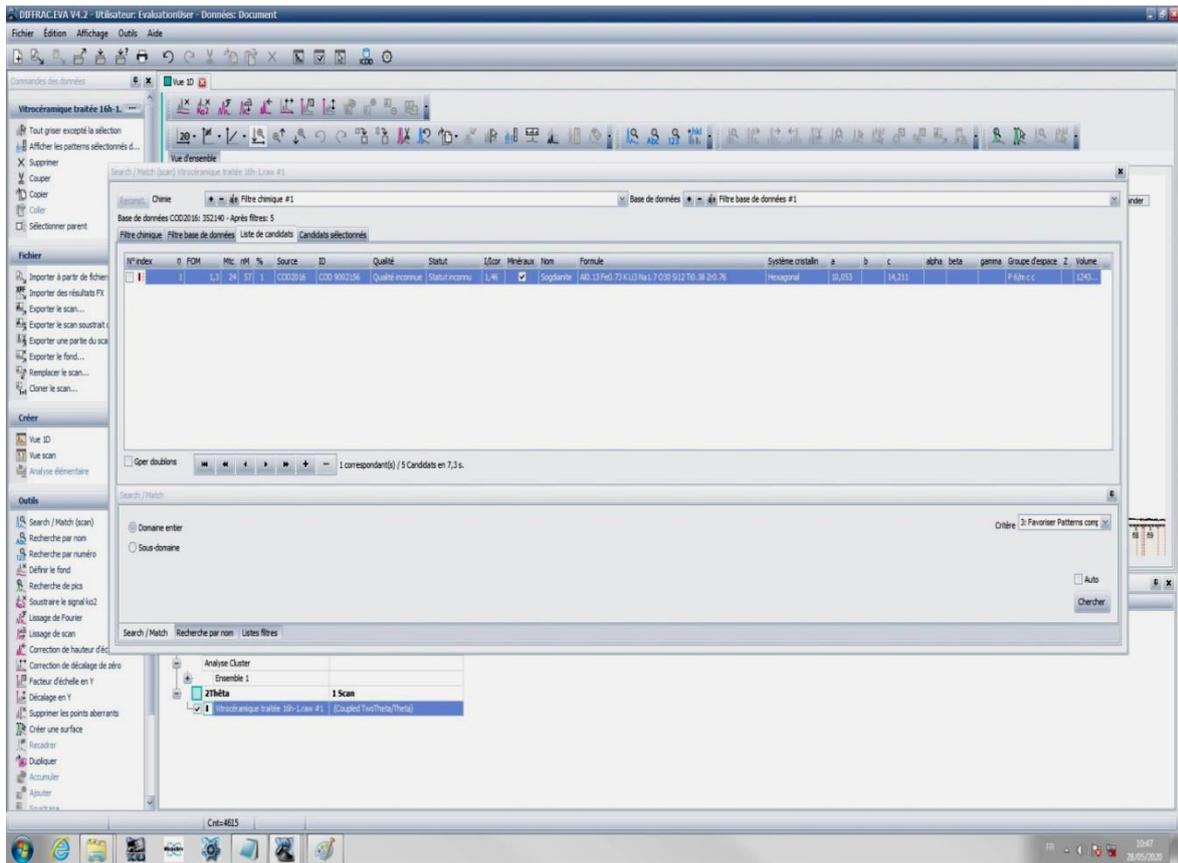
Les annexes



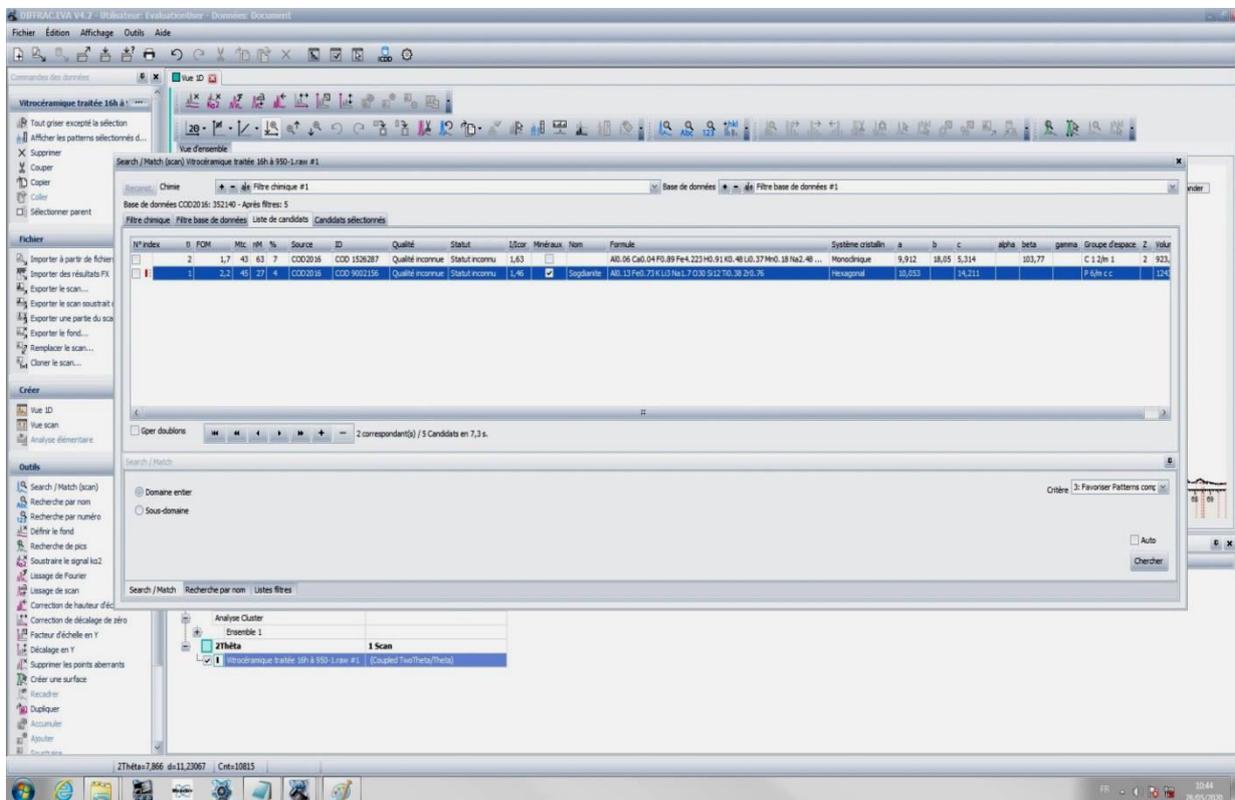
Fichier 1: Echantillon 3: vitrocéramique traitée à 800 °C pendant 2h: Phase cristallisée :Sogdianite



Fichier 2: Echantillon 4: vitrocéramique traitée à 800 °C pendant 4h: Phase cristallisée :Sogdianite



Fichier 3: Echantillon 5: vitrocéramique traitée à 800 °C pendant 8h: Phase cristallisée :Sogdianite



Fichier 4: Echantillon 6: vitrocéramique traitée à 800 °C pendant 16h: Phase cristallisée:Sogdianite

The screenshot shows the XTRAC-EVA V4.2 software interface. The main window displays a search for 'Sogdianite' in a powder XRD pattern. The search results are shown in a table with the following columns: hkl, 2θ, Source, ID, Qualité, Statut, I/cor, Minéraux, Nom, Formule, Système cristallin, a, b, c, alpha, beta, gamma, Groupe d'espace, Z, and I0. The 'Sogdianite' entry is highlighted in blue.

hkl	2θ	Source	ID	Qualité	Statut	I/cor	Minéraux	Nom	Formule	Système cristallin	a	b	c	alpha	beta	gamma	Groupe d'espace	Z	I0
40	32	CCO2016	CCO 9002156	Qualité inconnue	Statut inconnu	1,46	<input checked="" type="checkbox"/>	Sogdianite	Al _{0.13} Fe _{0.73} K _{0.3} Li _{0.7} O ₃₀ Si ₁₂ Ti _{0.38} Zr _{0.76}	Hexagonal	10,053	14,211					P 6/m c c	2	90
62	35	22	CCO2016	CCO 1526287	Qualité inconnue	Statut inconnu	1,63	<input type="checkbox"/>	Al _{0.06} Ca _{0.04} Pb _{0.89} Fe _{4.223} Hf _{0.91} Kf _{0.48} Li _{0.37} Mn _{0.18} Na _{2.48} Oz _{2.11} Sr _{0.94} Ti _{0.1} Zr _{0.087} Zr _{0.04}	Monoclinique	9,912	18,05	5,314				C 1 2/m 1	2	90
58	38	33	CCO2016	CCO 1526285	Qualité inconnue	Statut inconnu	1,72	<input type="checkbox"/>	Al _{0.16} Ca _{0.07} F _{1.05} Fe _{4.502} Hf _{0.69} Kf _{0.28} Li _{0.3} Mn _{0.08} Na _{2.6} Oz _{2.95} Sr _{0.84} Ti _{0.13} Zr _{0.028} Zr _{0.01}	Monoclinique	9,874	18,...	5,318				C 1 2/m 1	2	90
63	33	32	CCO2016	CCO 1526281	Qualité inconnue	Statut inconnu	1,62	<input type="checkbox"/>	Al _{0.1} Ca _{0.02} Pb _{0.93} Fe _{4.194} Hf _{0.67} Kf _{0.36} Li _{0.4} Mn _{0.13} Na _{2.56} Oz _{2.07} Sr _{0.9} Ti _{0.2} Zr _{0.058} Zr _{0.04}	Monoclinique	9,876	18,...	5,315				C 1 2/m 1	2	90
39	28	33	CCO2016	CCO 9010668	Qualité inconnue	Statut inconnu	4,04	<input checked="" type="checkbox"/>	Nahkintite	Al _{0.152} Ca _{0.29} Cu _{0.09} F _{0.564} Hf _{0.75} Li _{1.14} Mg _{0.04} Mn _{0.9} Na _{0.8} Nb _{0.24} Oz ₃₀ Pb _{0.02} Sr _{0.848} S...	Triclinique	5,3745	11,...	11,6509	111...	94,524	103,08	P -1	65

The search dialog box shows the search criteria: 'Sogdianite' and 'Al_{0.13}Fe_{0.73}K_{0.3}Li_{0.7}O₃₀Si₁₂Ti_{0.38}Zr_{0.76}'. The search results show 5 correspondants(s) / 5 Candidats en 7,2 s.

The status bar at the bottom indicates: 2Theta=67.632 d=1.38412 Cnts=2791.

Fichier 5: Echantillon 7: vitrocéramique traitée à 950 °C pendant 16h: Phase cristallisée: *Sogdianite*