

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière Molécules et Matériaux
Spécialité : Science des Matériaux

Par

Julien MORICEAU

Élaboration de vitrocéramiques et de composites particuliers à matrice vitreuse aux propriétés mécaniques et fonctionnelles innovantes

Thèse présentée à Rennes, le 21/12/18

Unité de recherche : Département Mécanique et Verres, Institut de Physique de Rennes, UMR 6251

Financement : European Research Council, Advanced Grant 320506 (DAMREG)

Rapporteurs avant soutenance :

Sylvain MEILLE	Professeur	MATEIS
François MEAR	Maître de conférences	UCCS

Composition du Jury :

Président du jury :		
Aldo BOCCACCINI	Professeur	FAU

Membres du jury :		
Sylvain MEILLE	Professeur	MATEIS
François MEAR	Maître de conférences	UCCS
Laurent CALVEZ	Maître de conférences	ISCR
Patrick HOUZOT	Ingénieur de recherche	IPR

Directeur de thèse :		
Tanguy ROUXEL	Professeur	IPR



European Research Council

Established by the European Commission

Remerciements

Une thèse est un travail de longue haleine, c'est pourquoi je remercie Tanguy Rouxel de m'avoir encadré et dirigé durant ces 3 années. Le regard critique apporté à mes travaux et à mon manuscrit m'a grandement aidé. De plus, la grande liberté qui m'a été accordée pour mener mes travaux m'a permis d'être épanoui et motivé tout au long de mon séjour en terre bretonne. Je tiens aussi à remercier l'European Research Council d'avoir financé mes travaux par le biais de l'ERC DAMREG. Cette thèse n'aurait pu être possible sans mon autre encadrant, Patrick Houizot, qui m'a accompagné, formé et conseillé tout au long de ces 3 ans. Je ne connaissais pas grand-chose (pour ne pas dire rien) à la synthèse des matériaux vitreux et si tant de matériaux ont pu voir le jour une partie du crédit lui en revient. Son soutien fut aussi précieux lors de mes coups de mou lorsque qu'aucune planète (expérimentale) ne semblait s'aligner. Merci aussi à Yann Gueguen et Fabrice Célarié d'avoir toujours pris le temps de discuter ou de m'aider quand je leur faisais appel.

Je remercie Aldo Boccaccini, Laurent Calvez, François Mear et Sylvain Meille d'avoir accepté d'évaluer mon travail en faisant partie de mon jury de thèse.

Mes remerciements s'adressent aussi à Jean-Christophe Sangleboeuf et Jean-Pierre Guin qui m'ont accueilli chaleureusement à l'Institut et dans le département mécanique et verres et m'ont permis de travailler dans des conditions agréables. Remerciements qui englobent aussi les autres membres du DMV avec qui j'ai partagé de nombreux sandwiches du Diapason (le menu campagnard-cookie me manquera) et des informations plus ou moins farfelues lues dans le Ouest-France.

On pense que la thèse est un travail solitaire, il n'en n'est rien ! Cette partie va d'ailleurs prouver le contraire. En effet, je tiens à remercier tout le personnel technique et administratif du département avec qui j'ai pu interagir : Hervé Orain pour m'avoir appris à polir sans rayures (et ce n'est pas une mince affaire) et a réalisé de nombreuses découpes et échantillons, Danièle de Morel pour avoir géré avec efficacité toutes mes commandes et ordre de mission, Vincent Burgaud pour sa réactivité quand « ça ne fonctionne pas », Mickael Le Fur pour ses conseils techniques (et sportifs). En dehors du département ils et elles sont nombreux à avoir croisés ma route. Je remercie donc chaleureusement Maciej Lorenc, Mathieu Pasturel et Samuel Quemere, Johann Troles, Laurent Calvez, Jean Rocherullé et Ronan Lebullanger qui m'ont permis d'utiliser leur équipement ; Frank Tessier et François Cheviré (DRX), Thierry Guizouarn (SQUID), Vincent Dorcet (MET), Loïc Joanny et Francis Gouttefangeas (MEB), Yusuke Daiko (LECO), Enora Lavanant (Mettricon) pour avoir réalisé de nombreuses expériences qui m'ont aidé à mieux comprendre mes matériaux ; Eric Gicquel et Ewen Gallou pour leur support technique quant à la caractérisation des spires à induction et la réalisation des moules SPS. Par ailleurs, je tiens à remercier particulièrement Akihiko Hirata, Fan Zhang, Miwa Kimura de m'avoir accueilli à l'AIMR de Sendai et Rennes Métropole qui a financé en partie ces 6 semaines passées au Japon. Si les résultats scientifiques ne furent pas forcément au rendez-vous, ce fut une expérience assez incroyable culturellement parlant. Je remercie également Dusan Galusek et Jozef Kraxner (Alexander Dubček University of Trenčín, Slovaquie) pour avoir synthétisé les microbilles de verre utilisées dans le Chapitre 3. J'ai aussi une pensée pour Abdessamad Mougari qui a passé pendant son stage de 6 mois de nombreuses journées à polir et caractériser mécaniquement des échantillons de vitrocéramiques pour le bénéfice de ma thèse.

En cette fin de thèse, je pense notamment à mes amis et collègues de « promo » du DMV : Tanguy, Benjamin, Theany, Corentin et Rodrigo. Les nombreuses discussions et activités partagées sont unes des raisons qui ont fait que j'ai apprécié mes années rennaises. Pour les mêmes raisons je n'oublierai pas : Marion 1, Marion 2, Zhao Yue, Raveth, Pierre, Gildas, Guillaume, Benoit, Gwénolé, Kacper, Christina, Misaki et les autres doctorant(e)s croisé(e)s dans les couloirs de l'IPR, aux séminaires et autres activités des non-permanents de l'IPR.

Ma période rennaise n'aurait définitivement pas été la même sans toute l'équipe Pint of Science (Sandie, Karim, Kévin, Marie, Manon, Marion...) ; j'ai adoré vous retrouver pour organiser ce festival avec vous : ça va me manquer. Grosse pensée aussi pour le club de l'OCC et notamment Ben'/Coco/Mat'/Max'/Kév'/Yo'/Aurel'/les Luca(s) et tous les autres, car les dimanches aprem et les soirs d'entraînement passés à courir après un ballon étaient salvateurs pour me sortir de la science. Big up à mes amis « made in Rennes » et mes colocs qui ont partagés des nombreuses soirées et repas en ma compagnie. Merci aussi à la team Cavaillon (Adrien, Karine, Harold, Elodie, Corinne and co), la team USA (Antwinnie, Nat', Eric et Raph'...) et la team Sydney (Pierre, Jonatan...) d'être passé me voir à Rennes ou de m'avoir donné l'occasion de voyager à travers la France et l'Europe pour découvrir de nouveaux horizons. Merci du fond du cœur à May qui m'accompagne depuis un peu plus d'un an, car ses éclats de rire sont le soleil de mes journées.

Mes dernières pensées vont à ma famille et notamment mes parents et ma sœur, qui m'ont soutenu et accompagné du mieux possible durant ces (longues) années d'études.

Introduction

Du latin *vitrum*, qui désigne une matière transparente dure et cassante, découle l'étymologie du mot verre. Ceci témoigne de l'ancienneté de ce matériau. En effet, si nous avons hérité du plastique et l'acier de la révolution industrielle, le verre lui est un matériau vestige des temps plus anciens. Les vitraux des cathédrales qui ont fasciné (et qui fascinent toujours) des millions de touristes en sont un bon exemple. Mais ils ne représentent qu'une petite partie de ce pourquoi le verre a été utilisé au cours des siècles.



Figure a : Vitraux de la Sainte Chapelle sur l'île de la Cité (Paris, France).¹



Figure b : Obsidienne trouvée dans l'Oregon.²

Si le verre peut être façonné par l'homme (Figure a), la nature n'est pas en reste. En effet, le verre est un matériau qui peut se trouver à l'état naturel, par exemple sous la forme d'obsidiennes qui sont créées lors du refroidissement de magma riche en silice (Figure b). Le verre constitue donc aussi un matériau d'intérêt pour les géologues, qui étudient des verres datant de plusieurs millions d'années. L'histoire des verres synthétiques (i.e. fait par la main de l'homme) est plus récente car les premiers verres datent de la préhistoire (2500 av. JC), ils ont été retrouvés surtout en Mésopotamie et en Égypte. À mesure que l'Histoire avance, les techniques de mise en forme se développent (notamment la technique sur soufflage), l'usage du verre se répand à travers le monde. S'il fut utilisé initialement comme matériau d'art, le verre a maintenant beaucoup d'autres utilités (contenant alimentaire, matériau de structure...)

Étonnamment, la composition du verre a peu évolué au cours du temps et s'est seulement diversifiée au cours du siècle dernier (apparition des borosilicates...). Cette diversification, rendue possible par les avancées technologiques et scientifiques, a surtout permis de mieux lutter contre les limitations du verre. Ainsi l'apparition des borosilicates a permis de résoudre le problème de la dilatation thermique du verre qui faisait casser le globe des lanternes au début du 20^{ème} siècle. Toutefois, une des principales limitations du verre, sa fragilité (i.e. sa faible propension à se déformer avant de casser), est encore loin d'avoir été résolue. C'est avec l'objectif de résoudre ce problème que la bourse de l'ERC DAMREG (DAMAge REsistant Glass) a été financée

¹ <https://www.cometoparis.com/fre/musees-et-monuments/sainte-chapelle-m9000587>

² <https://fr.wikipedia.org/wiki/Obsidienne>

et que ce déroule cette thèse. L'objectif principal de cette thèse sera ainsi d'explorer des pistes permettant de rendre le verre moins fragile.

Ce manuscrit se divisera en 4 parties. La première permettant de définir ce qu'est un verre et les différentes techniques déjà utilisées pour éviter qu'il casse. Les propriétés mécaniques et optiques ainsi que la synthèse de vitrocéramiques et composites à matrice verre seront aussi abordées. Dans un second temps, nous présenterons les travaux effectués concernant la réalisation et la caractérisation mécanique de vitrocéramiques fonctionnalisées. La troisième partie sera consacrée à la synthèse des composites particuliers vitreux à matrice verre pour étudier l'influence du différentiel de coefficient de Poisson sur la propagation de la fissure. Le dernier chapitre concernera la synthèse des nanocomposites fonctionnalisés.

Sommaire

Chapitre 1 : Structure et fissuration des verres d'oxydes, vitrocéramiques et composites à matrice verre

1.1	Le verre	5
1.2	Les vitrocéramiques	15
1.3	Les composites vitreux	21
1.4	Résumé et conclusions	30
1.5	Références.....	31

Chapitre 2 : Vitrocéramiques dans le système $\text{SiO}_2\text{-BaO}$

2.1	Introduction.....	43
2.2	Synthèse	48
2.3	Microstructure.....	51
2.4	Propriétés mécaniques	78
2.5	Fonctionnalisation par dopage avec des terres rares	92
2.6	Conclusion et perspectives.....	103
2.7	Références.....	106

Chapitre 3 : Composites particuliers à matrices et à particules vitreuses

3.1 Choix, synthèse et caractérisation des matrices..... 117

3.2 Synthèse des particules et des composites 120

3.3 Suivi du chemin de fissuration par DCDC dans les composites à matrice vitreuse..... 135

3.4 Conclusion et perspectives..... 139

3.5 Références..... 141

Chapitre 4 : Synthèse et caractérisation de nanocomposites fonctionnalisés

4.1 Introduction..... 149

4.2 Composite magnétique 151

4.3 Composite cicatrisant par chauffage laser 169

4.4 Conclusions et perspectives 178

4.5 Références..... 180

Conclusion et perspectives 183

Annexes 187

Chapitre 1 :
Structure et fissuration des verres
d'oxydes, vitrocéramiques et
composites à matrice verre

Chapitre 1 :

1.1	Le verre	5
1.1.1	Structure, composition et synthèse des verres.....	5
1.1.2	Propriétés mécaniques.....	8
1.2	Les vitrocéramiques	15
1.2.1	Théorie classique de la croissance et de la nucléation	16
1.2.2	Critique de la CNT	17
1.2.3	Synthèse.....	18
1.2.4	Propriétés.....	18
1.3	Les composites vitreux.....	21
1.3.1	Synthèse.....	21
1.3.2	Transparence.....	23
1.3.3	Approche théorique de la fissuration dans les composites vitreux.....	23
1.3.4	Mécanismes de renforcement dans les composites	26
1.3.5	Approches innovantes	28
1.4	Résumé et conclusions.....	30
1.5	Références.....	31

1.1 Le verre

1.1.1 Structure, composition et synthèse des verres

Shelby donne une définition très générale du concept de verre [1] : « *Un verre est un solide amorphe complètement dépourvu de structure atomique périodique à longue distance, et démontrant une région de transition vitreuse. Tout matériau, inorganique, organique ou métallique produit par n'importe quelle technique qui démontre une transition vitreuse est un verre* ».

Comme énoncé par Shelby, la structure du verre est dépourvue d'ordre à longue distance. Cela se traduit sur un diagramme de diffraction des rayons X (DRX) par la présence d'une ou plusieurs bosses (Figure 1-1).

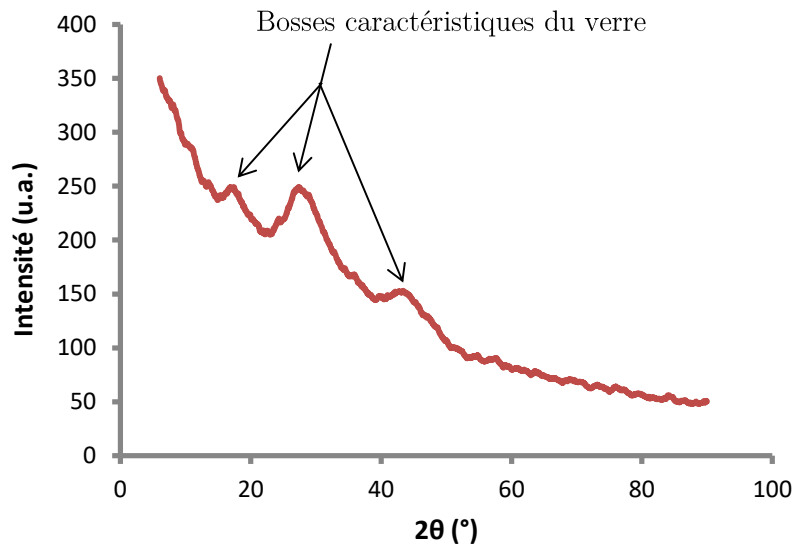


Figure 1-1 : DRX du verre BZBa622 qui sera présenté dans la suite du manuscrit.

La structure du verre n'étant pas déterminée par DRX, il a fallu l'imaginer et cela a donné lieu à plusieurs théories au début du 20^{ème} siècle. Celle qui a fait le plus consensus est celle de Zachariasen en 1932 [2]. Dans sa théorie, il conçoit le verre comme un réseau désordonné (ou random network) d'unités structurales de base reliées entre elles par des oxygènes dits pontants. Ainsi en se basant sur la coordinance et les rayons ioniques des atomes, il propose de classer les différents oxydes en fonction de leur rôle dans le réseau. Les oxydes « formateurs » sont donc ceux qui peuvent former un verre par eux-mêmes (tel que SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5) car ils ont la possibilité de s'arranger de façon compacte (rayon ionique petit et coordinance de 3 ou 4). La structure du verre est alors une version désorganisée du cristal (la distance et les angles des liaisons varient autour de leur position nominale, Figure 1-2). Les oxydes « modificateurs » ne peuvent former par eux même un verre, mais ils vont « dépolymériser » (ou modifier) le réseau formé par les formateurs en cassant les oxygènes pontants entre les briques de base du réseau et ainsi former des oxygènes non-pontants. Ces derniers vont avoir tendance à diminuer la viscosité du verre à l'état liquide et donc baisser la température de mise en forme et la T_g . Les oxydes d'alcalins alcalino-terreux rentrent dans cette catégorie et seront présents dans le verre sous forme de cations.

Faute d'autres alternatives plus convaincantes, la vision de Zachariasen est restée incontestée pendant près de 50 ans. Cependant, au début des années 80, les progrès des nouvelles techniques de diffraction (XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure et EXAFS : extended X-ray absorption fine structure) amènent Greaves et al. à proposer une théorie alternative [3]. En effet, les données tirées de l'EXAF ont démontré une organisation particulière (et relativement régulière) des cations modificateurs (Na, Ca...). Pour les auteurs, cela démontre une organisation des cations formateurs et modificateurs sous la forme de 2 sous-réseaux entrelacés. Ainsi des îlots d'oxydes formateurs seraient entourés par des canaux d'oxydes modificateurs (Figure 1-3). Si de nombreuses modélisations et données expérimentales ont étayé la proposition de Greaves et al. [4, 5]. Le débat reste ouvert car malgré les avancées phénoménales de la microscopie électronique en transmission aucune image satisfaisante de ces clusters ou canaux n'a été réalisée.

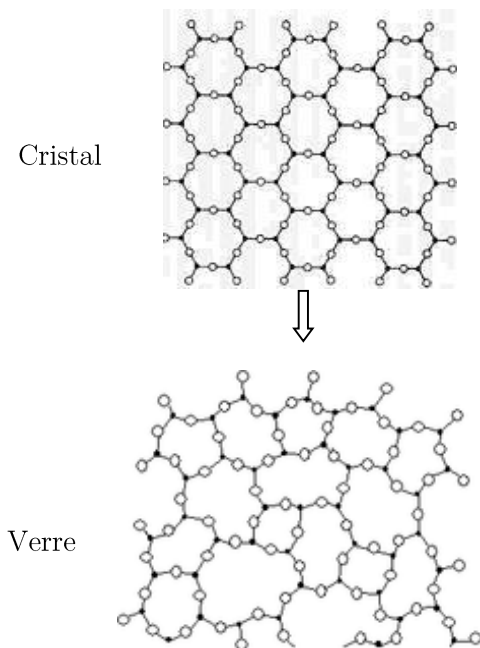


Figure 1-2 : Modèle du verre de silice par Zachariasen [2].

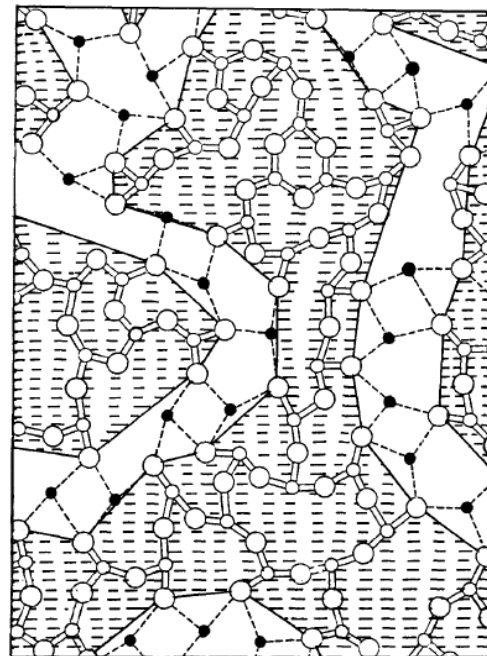


Figure 1-3 : Modèle de la structure d'un verre de composition $M_2O_3(G_2O_3)_2$ avec M un cation modificateur (petit rond noir) et G un cation formateur (gros rond blanc) selon Greaves [6].

Une autre caractéristique des verres est le phénomène de transition vitreuse. Pour illustrer ce phénomène il faut étudier le cas d'un liquide se refroidissant (Figure 1-4). Premièrement, dans le cas d'un refroidissement à l'équilibre (i.e. infiniment lent), lorsque le liquide atteint la température de cristallisation (T_c) le volume spécifique diminue brutalement (similairement à l'entropie) et le liquide tend (quasi) instantanément vers un état plus stable : le cristal. Dans le cas d'un refroidissement rapide, quand la T_c est franchie il n'y a pas de changement brusque de volume car les atomes n'ont pas le temps de s'organiser et le liquide est dit « surfondu ». Le système se trouve alors dans un état hors équilibre. À mesure que la température diminue, l'augmentation de la viscosité du liquide va empêcher les atomes de se réarranger et la structure du liquide surfondu va être figée dans un état d'équilibre métastable appelé le verre (Figure 1-4). La gamme de température, où advient le passage de l'état surfondu à celui de verre, est définie comme la zone de transition vitreuse. La *température de transition vitreuse* (T_g) est définie par l'intersection des droites prolongeant à

basse température le comportement du liquide surfondu et à haute température celui du verre (voir zoom sur la Figure 1-4). La vitesse de refroidissement joue un rôle prépondérant sur la T_g . En effet, plus le refroidissement est rapide plus la T_g sera élevée car les éléments structuraux du verre auront eu moins de temps pour se réarranger et le liquide basculera plus vite (i.e. à plus haute température) vers l'état hors équilibre (i.e. le verre). Le volume spécifique du cristal est généralement plus bas que celui du verre mais, comme nous le verrons par la suite, il existe quelques exceptions (comme l'eau et la glace).

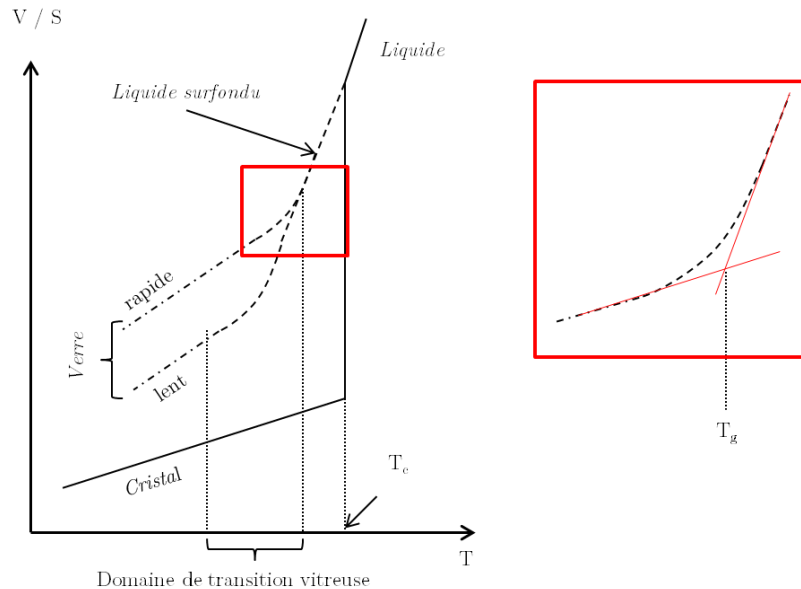


Figure 1-4 : Évolution du volume spécifique (V) / de l'entropie (S) en fonction de la température lors du refroidissement d'un liquide. La zone rouge est un zoom permettant la détermination de la T_g .

Les verres d'oxydes représentent la famille de verre que nous rencontrons le plus communément dans notre vie quotidienne (contenants alimentaires, verre à vitre, écran de smartphones...). Cependant, il existe différentes dénominations de ces verres en fonction de leurs constituants principaux. Les verres silicatés désignent les verres dont le composé principal est la silice (SiO_2). Dans le cas où de l'oxyde de bore (B_2O_3) constitue la majeure partie du verre, avec la silice, le terme de borosilicate est employé. Ces verres furent révolutionnaires à l'époque où ils ont été inventés car ils présentent un très faible coefficient de dilatation thermique. Cela a donc permis d'éviter la casse des verres de lanterne au début du 20^{ème} siècle car ils se fissaient à cause du gradient de température dans l'objet. Enfin, il existe des verres basés sur l'oxyde de germanium (GeO_2) ou de phosphore (P_2O_5) appelés respectivement verres de germanates et de phosphates. Il est très rare de synthétiser des verres seulement constitués des éléments cités précédemment car ils ont pour la plupart un haut point de fusion (SiO_2 , GeO_2) ou bien une faible durabilité (B_2O_3 , P_2O_5). Ainsi, il est classique d'ajouter des oxydes modificateurs (oxydes d'alcalins et alcalino-terreux) afin de modifier la structure du verre et permettre sa mise en forme à plus basse température. Par exemple, le verre à vitre (verre dit sodocalcique) est constitué principalement d'oxydes de silicium (SiO_2), de sodium (NaO) et de calcium (CaO). Par ailleurs, si on introduit de l'alumine (Al_2O_3) dans un verre de silice, un aluminosilicate est créé. Les autres familles de verre se rencontrent moins souvent dans la vie commune mais présentent un intérêt technologique certain. Ainsi, les verres de chalcogénures sont basés sur les éléments chalcogènes (S, Se, Te) auxquels sont souvent ajoutés du

gallium (Ga), du germanium (Ge), de l'arsenic (As) et de l'antimoine (Sb). Ces verres trouvent leur utilisation dans l'optique infrarouge car ces verres possèdent de très bonnes propriétés de transmission dans cette gamme de longueur d'onde [7]. Des verres dits « métalliques » peuvent être obtenus sous vide ou atmosphère réductrice à partir d'éléments métalliques (par exemple Cu, Ni, Zr). Ces derniers sont principalement utilisés pour leurs propriétés mécaniques et leur résistance aux chocs, leur production reste assez complexe car elle requiert une vitesse de trempe très élevée afin d'empêcher la cristallisation.

La manière historique et la plus commune de synthétiser un verre massif est la technique de fusion-trempe. Des poudres de précurseurs (oxydes, carbonates...) sont mélangées et chauffées jusqu'à la fusion. Une fois le liquide homogénéisé, celui-ci est brutalement refroidi (i.e. étape de trempe). Si le refroidissement est suffisamment rapide, les atomes ne peuvent pas se réarranger pour cristalliser et un verre est obtenu [8]. L'obtention de verres homogènes par cette technique est possible mais reste compliquée dans les cas où la viscosité du verre est assez importante (taux de silice élevé par exemple) car des bulles ou des inhomogénéités dans la composition peuvent apparaître à la coulée (Figure 1-5).

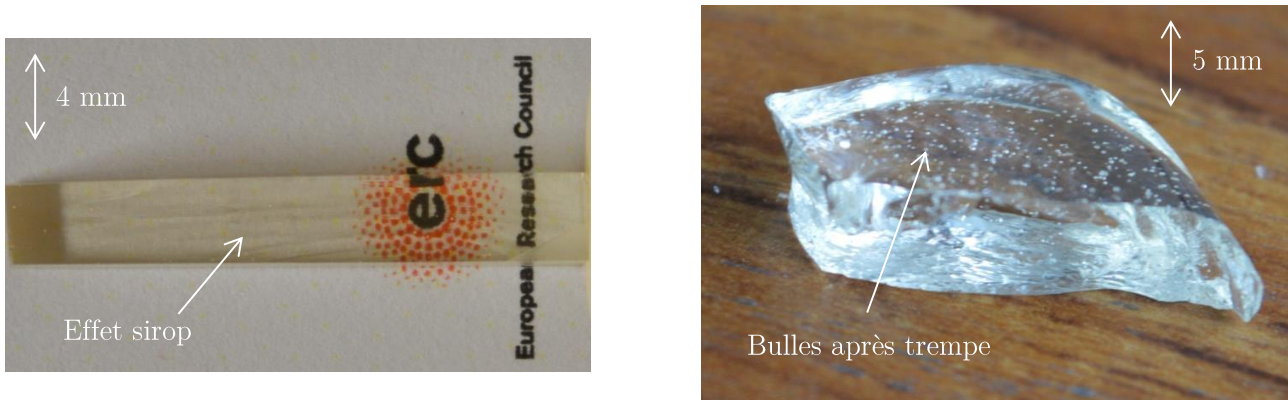


Figure 1-5 : Photo de verres coulés présentant l'effet sirop (gauche) ou des bulles (droite)

1.1.2 Propriétés mécaniques

1.1.2.1 Déformation réversible

Le verre, malgré sa structure désordonnée héritée du liquide, peut être considéré comme un solide élastique à température ambiante. En effet, la constante de temps caractéristique de l'écoulement visqueux atteint des siècles quand la température chute au-dessous de T_g et, à l'exception d'un chargement concentré, qui provoque une empreinte, le comportement est élastique. Les liaisons interatomiques mises en jeu (dans les verres d'oxydes) sont de type ionocovalente et sont donc assez énergétiques. Ceci confère au verre une réfractarité élevée, mais pas nécessairement une grande rigidité qui est représentée par les modules d'élasticité exprimés en pascals ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ J.m}^{-3}$). En effet, considérer la force de liaison entre atomes n'est pas suffisant pour expliquer entièrement le comportement élastique du verre, et notamment son changement avec la composition. Il est aussi nécessaire de prendre en compte la compacité de l'empilement atomique car la coordinance des atomes dont les liaisons sont faibles ($< 500 \text{ keV}$, le plus souvent les oxydes modificateurs) peut parfois favoriser les arrangements denses [9]. Dans ce cas l'énergie volumique du verre s'en trouve augmentée, et une augmentation du module d'Young (E) est possible même si les liaisons sont moins énergétiques dans l'ensemble. Pour

caractériser le comportement élastique d'un solide homogène et isotrope, deux paramètres sont nécessaires ; par exemple E et ν (coefficient de Poisson), ce dernier se définit comme l'opposé du ratio entre la déformation latérale et longitudinale.

E et ν évoluent grandement avec la composition (Figure 1-6 et Figure 1-7). En effet, la coordination des atomes et la force des liaisons varient beaucoup même pour de faibles changements de la composition. Korwin-Edson et al. ont tenté de résumer l'impact qualitatif de quelques composants sur le module d'Young et la résistance de fibres de verre (Tableau 1-1). Une approche plus générale est prise par Rouxel [9, 10] pour connaître l'influence de la composition (Figure 1-6).

	Impact relatif sur	
	E	Résistance
SiO ₂	↑	↑↑↑↑
Al ₂ O ₃	↑↑	↑↑↑↑↑
MgO	↑↑	↑↑
CaO	↑	↓
Na ₂ O	↓	↓↓↓↓↓
Li ₂ O	↑↑	↓↓↓↓↓
TiO ₂	↑	↓↓
ZnO	↑↑↑	
ZrO ₂	↑↑↑↑	

Tableau 1-1 : Tableau résumant l'impact de certains composants sur le module d'Young et la résistance des verres d'oxydes [11].

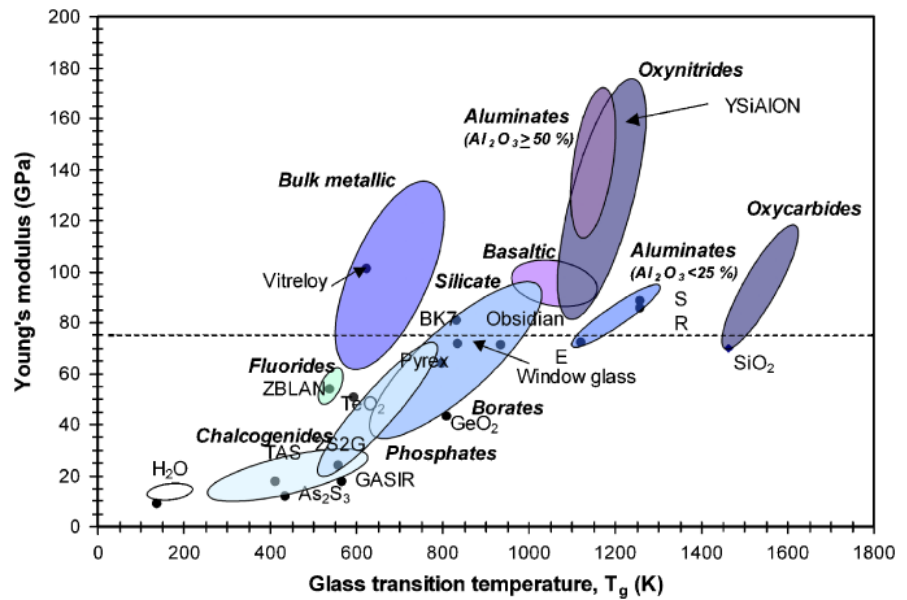


Figure 1-6 : Évolution du module d'Young en fonction de la transition vitreuse pour différentes compositions de verre [9].

Le module d'Young représente une densité volumique d'énergie. Ainsi, si l'énergie de liaison et/ou la compacité des atomes sont grandes, le module d'Young sera élevé. Cela explique pourquoi les verres de borate ou de phosphate ont des T_g et des modules relativement faibles comparativement aux verres silicatés car l'énergie de dissociation de la liaison Si-O est plus grande que celle des liaisons B-O ou P-O [12]. La compacité atomique explique pourquoi le module d'élasticité des verres métalliques est grand, souvent supérieur à celui des verres silicatés, en dépit d'énergies de liaisons (métalliques) nettement plus faibles que les liaisons covalentes des verres d'oxyde.

La compacité atomique (Figure 1-7) et la connectivité du réseau vitreux [13] dépendent fortement de la composition, ce qui explique pourquoi le coefficient de Poisson varie beaucoup dans les verres. En effet, les verres métalliques ont un empilement atomique très dense, et présentent un fort coefficient de Poisson (supérieur à 0,3). C'est tout le contraire du verre de silice qui présente un volume libre de l'ordre de 20-30 % et un coefficient de Poisson de l'ordre de 0,17. Ainsi ν est un indicateur de la susceptibilité d'un verre à se

déformer par cisaillement et est donc un bon moyen qualitatif, de sonder la structure de la matière, et de connaître l'influence de la composition sur cette dernière.

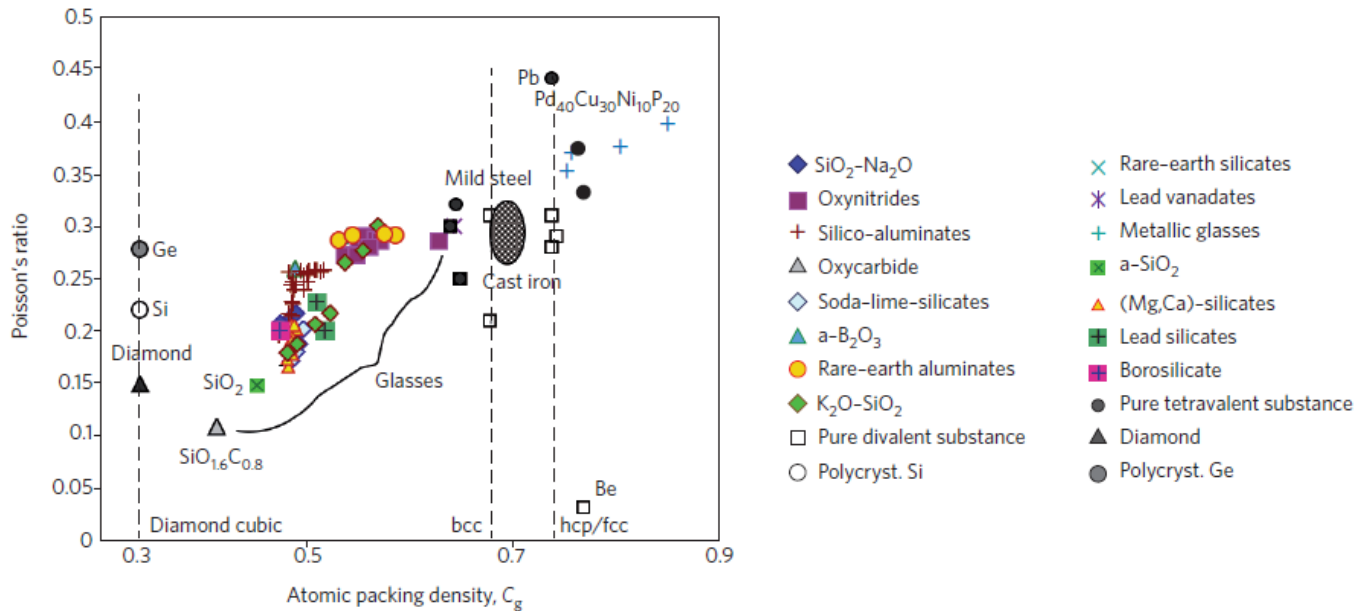


Figure 1-7 : Évolution du coefficient de Poisson avec la compacité atomique [13].

Toutefois, malgré ces quelques tentatives, déterminer théoriquement l'influence de la composition sur les propriétés mécaniques reste un challenge. En effet, la connaissance précise de la coordinance des atomes ainsi que de leur environnement chimique est nécessaire. Cependant, dans la plupart des cas, ces informations cruciales ne sont pas disponibles et requièrent, encore aujourd'hui, la mise en œuvre d'investigations expérimentales lourdes.

1.1.2.2 Déformation irréversible

Comme évoqué dans le paragraphe précédent, l'application d'une contrainte très localisée sur un verre peut provoquer une déformation irréversible, comme par exemple lors d'un essai d'indentation. En mesurant la taille résiduelle d'une empreinte à la surface du verre, il est possible de connaître la dureté du verre (représentée par la lettre H). Ainsi plus l'empreinte est petite, plus le matériau est considéré comme dur.

Le coefficient de Poisson semble jouer un rôle clé sur la manière dont le verre va se comporter sous indentation (Figure 1-8) [10]. En effet, ν conditionne les mécanismes de densification ou de glissement, susceptibles d'apparaître durant l'indentation [10, 14]. ν a une incidence directe sur la manière dont le verre se déforme sous l'indenteur ainsi que sur le système de fissure engendré.

L'indentation est un essai facile à mettre en place et permet de mesurer facilement la dureté. D'autres caractéristiques peuvent être obtenues (résistance, module d'Young, ténacité) à partir de cet essai, mais cela reste très difficile et sujet à controverse [14].

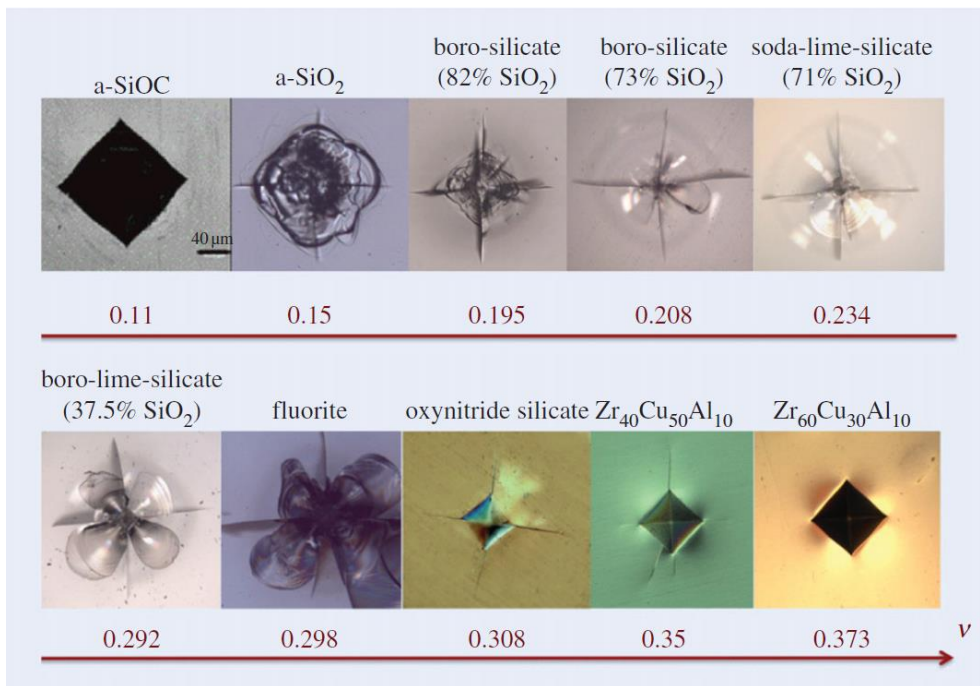


Figure 1-8 : Évolution de l’empreinte et des fissures d’indentation (pour une pression ≈ 100 N) en fonction du coefficient de Poisson de différents verres [10].

1.1.2.3 Résistance et fissuration dans les matériaux fragiles

Il est souvent dit d’un matériau qui casse brutalement qu’il est « cassant comme du verre », cela illustre bien la fragilité inhérente aux verres d’oxydes. Nous allons essayer d’expliquer dans cette partie ce qui contrôle la résistance du verre.

Résistance intrinsèque

Les mécanismes d’accommodation des contraintes ou de dissipation d’énergie sont quasiment inopérants à température ambiante, du fait de la forte énergie des liaisons ionocovalentes entre les atomes. Sous chargement, les contraintes se concentrent aux abords des défauts (bulles, fissures) du matériau et sont susceptibles de conduire à une rupture catastrophique. Cette concentration des contraintes a été mise en équation par Griffith et Orowan qui ont étudié l’influence des défauts sur la résistance des matériaux [15, 16]. La Figure 1-9 représente ainsi l’évolution de la contrainte en fonction de la taille du défaut.

La contrainte d’Orowan (σ_m ou encore résistance intrinsèque, voir équation {1-1}, [15]) est la contrainte nécessaire pour créer 2 nouvelles surfaces (i.e. séparer 2 atomes) à la pointe de fissure. Cela représente la contrainte maximale théorique (ou résistance théorique) pour fissurer un matériau. Elle diffère en cela de la contrainte de Griffith (σ_f , équation {1-2}, [16]) qui représente la contrainte de fissuration en fonction de la taille du défaut le plus critique du matériau. Cette dernière explique la faiblesse des matériaux au regard de la valeur théorique de la résistance, et tient compte de la présence de défauts de différentes tailles et orientations. À titre d’illustration, la résistance théorique à la traction d’un verre de silice est estimée à ≈ 20 GPa [17], tandis que la résistance mesurée sur un échantillon massif de verre n’est que de l’ordre de 50 MPa¹, soit

¹ https://fr.misumi-ec.com/pdf/fa/2014/P2_0981-0982_F45_FR.pdf

presque 3 ordres de grandeur de différence. Par conséquent, la mesure de la résistance intrinsèque ne se fait pas habituellement sur des matériaux massifs, mais à partir de fibres de verre non-manipulées et donc dépourvues de défauts surfaciques (qui sont généralement ceux qui influent le plus sur la résistance). Cela constitue un défi technique important, mais permet de mesurer des résistances de l'ordre de la dizaine de GPa dans le cas du verre de silice [18], ce qui se rapproche ainsi des valeurs théoriques. De ces mesures et de ces considérations théoriques, il apparaît que les défauts ont un impact déterminant sur la mesure de la résistance d'un verre et qu'il faudra en tenir compte dans la préparation des échantillons pour éviter au maximum les défauts de surface.

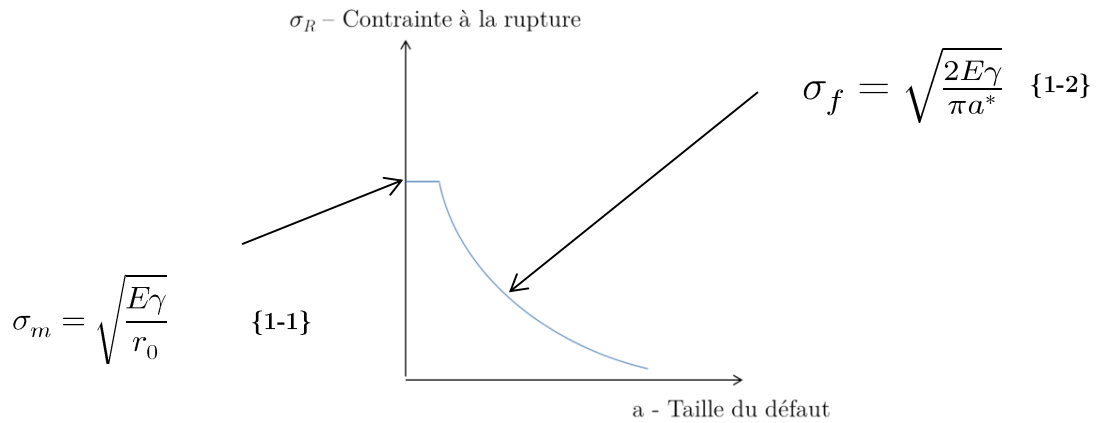


Figure 1-9 : Évolution de la contrainte à la rupture en fonction de la taille du défaut. σ_m est la contrainte d'Orowan, σ_f la contrainte à la rupture, E le module d'Young, γ l'énergie surfacique de rupture, a^* la longueur caractéristique du défaut et r_0 la distance interatomique à l'équilibre. Les courbes s'intersectent à $a^* = \frac{2r_0}{\pi}$.

La théorie indique que la résistance des verres est directement liée à la taille du plus gros défaut présent dans la zone testée. Pour connaître l'influence de la composition sur la résistance, il faut donc en théorie comparer les valeurs de résistance pour des éprouvettes identiques, vierges de tout défaut surfacique, et volumique (autre que le « défaut » intrinsèque structural), ce qui est en pratique peu réaliste. La résistance étant exprimée en Pa, elle peut être assimilée à une énergie volumique. Ainsi du point de vue théorique, il est attendu que la résistance suive la même tendance que le module d'Young (Tableau 1-1) : plus les atomes seront empilés de manière compacte, et plus leurs liaisons seront fortes ; alors plus l'énergie volumique sera grande et la résistance élevée.

Ténacité intrinsèque

Du point de vue théorique la fissuration dans les milieux fragiles (verre/céramique) est vue comme une suite de deux étapes : l'amorce et la propagation d'une fissure. Irwin en 1957 [19] a exprimé (équation {1-3}) l'évolution du facteur d'intensité de contrainte (en mode I, K_I) à proximité d'un défaut de taille (a^*) en fonction de la contrainte appliquée (σ_∞) et d'un facteur géométrique (Y).

$$K_I = Y\sigma_\infty\sqrt{a^*} \quad \{1-3\}$$

Étant donné que dans un verre, aucun mécanisme de dissipation d'énergie n'a lieu, il a été montré que la fissuration s'amorce (pour une taille de défaut donné) quand le facteur d'intensité de contrainte atteint une

valeur critique K_{IC} , qui sera représentative de la ténacité : la capacité du matériau à s'opposer à la propagation d'une fissure. En combinant l'approche d'Irwin et Griffith, le principe de similarité (équation {1-4}) est obtenu :

$$K_{IC}^2 = 2E\gamma \quad \{1-4\}$$

La ténacité dans les verres d'oxyde est le plus souvent inférieure à $1 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ [20]. Cette valeur relativement faible comparée à celles des métaux ($\approx 50 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$), est due à l'absence de mécanisme de dissipation d'énergie. Encore une fois, l'énergie de liaison et la compacité atomique jouent un rôle prépondérant dans la valeur de cette grandeur car ils vont influencer sur E et γ qui impactent eux même la ténacité (équation {1-4}). Ces deux paramètres peuvent donc être utilisés pour calculer a priori la ténacité de différents verres [21] et un bon accord avec les valeurs expérimentales est ainsi obtenu (Figure 1-10).

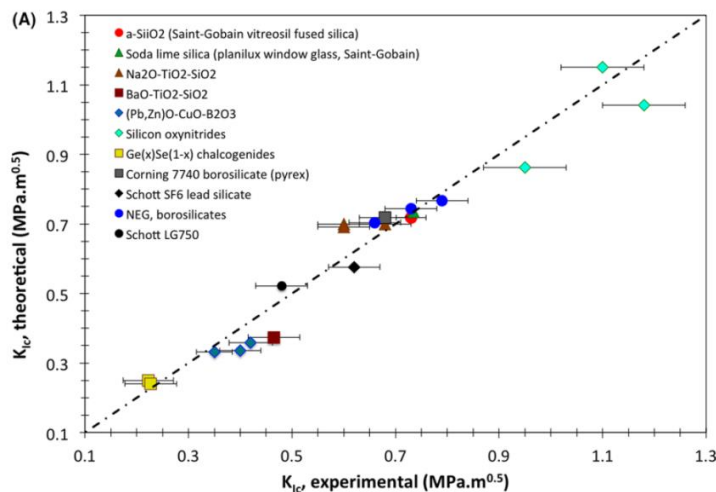


Figure 1-10 : Évolution de la ténacité expérimentale en fonction de celle calculée à partir de la compacité et des énergies de liaisons atomiques [21].

Pour comprendre l'influence de la composition sur la résistance à la fissuration il est nécessaire de mesurer précisément la ténacité. Mais la difficulté de préparation des échantillons ainsi que la dépendance des valeurs aux défauts de surface, rendent difficile la mesure précise de cette valeur pour les matériaux fragiles. Par conséquent il existe plusieurs méthodes pour déterminer la ténacité du verre [20]. La plus précise, la technique du Single Edge Precracked Beam (SEPB), sera présentée au Chapitre 2.

Si les mesures de ténacité font beaucoup débat [10, 11, 20], c'est en partie parce qu'elles dépendent fortement des paramètres extérieurs tels que la vitesse de sollicitation [22], l'humidité [23], ou encore la qualité d'exécution de l'éprouvette d'essai. En milieu humide, les molécules d'eau vont, sous l'effet d'une contrainte extérieure, pouvoir réagir avec les atomes en pointe de fissure pour hydrolyser la surface et couper les liaisons en pointe de fissure. Ceci permet donc l'avance de la fissure pour un facteur d'intensité de contrainte en pointe de fissure inférieur à K_{IC} . Ce phénomène s'appelle la corrosion sous contrainte et est assimilable à un phénomène de fatigue dans le cas des verres d'oxydes. Afin de limiter son influence, les mesures de la ténacité et de la résistance doivent se faire soit, avec une vitesse de chargement élevée [22], soit sous atmosphère neutre ou encore sous vide [24].

1.1.2.4 Augmenter la résistance du verre

Comme il a été vu dans la partie précédente, la résistance pratique est souvent beaucoup plus faible que la résistance théorique à cause des défauts présents dans le matériau. Il existe plusieurs méthodes pour augmenter la résistance en service du verre, comme la trempe thermique et chimique.

La trempe thermique est la méthode historique (depuis le 19^{ème} siècle) pour augmenter la résistance du verre [25]. Avec cette technique, des contraintes de compression sont générées en contrôlant précisément le refroidissement de la pièce de verre. En effet, le verre se dilate avec la température, ainsi comme la surface se refroidit plus vite que le cœur du matériau, celle-ci se contracte plus et se retrouve donc en compression. Pour équilibrer les contraintes, l'intérieur du matériau subit des contraintes de traction (Figure 1-11). Comme la surface est en compression, une fissure surfacique aura besoin de subir une contrainte extérieure beaucoup plus importante pour se propager : les contraintes de compression de surface ont donc tendance à diminuer le facteur d'intensité de contrainte en pointe de fissure. Le contrôle du refroidissement est primordiale car s'il est trop brusque les contraintes thermiques seront trop importantes et le verre se brisera [26]. Cette technologie dite du « verre trempé » a donné lieu à de nombreuses applications industrielles (verres *Securit* du groupe Saint-Gobain par exemple).

L'échange ionique (ou trempe chimique) a été inventé au milieu du 20^{ème} siècle [27] et est très utilisé de nos jours dans l'industrie [28, 29]. Parmi les verres trempés chimiquement il existe le *Gorilla Glass* de Corning, le *Dinorex* de NEG, le *Xensation* de Schott ou encore le *Dragontrail* de AGC. Le principe général est similaire à celui de la trempe thermique car des contraintes vont être générées à la surface du matériau mais d'une manière différente. En effet, le verre va être immergé dans un bain de sel fondu (typiquement du nitrate de potassium) sous la T_g du verre à traiter. Les cations du bain fondu vont alors diffuser dans le verre et remplacer certains cations du verre. Les cations du bain ont été choisis à cause de leur rayon ionique important. Ainsi quand ils vont se substituer aux cations du verre (cela est possible car leur charge est équivalente) ces derniers vont mettre en compression le reste du réseau après refroidissement [30]. La diffusion des cations est un processus lent mais très modificateur du réseau. Par conséquent, les contraintes de compression apparaissant lors de la trempe chimique sont beaucoup plus localisées et importantes que celles de la trempe thermique (Figure 1-11). Cependant, cette technique prometteuse ne s'applique qu'à certaines compositions de verre. En effet, elle requiert un grand nombre d'atomes mobiles et des verres avec des T_g relativement basses pour limiter la relaxation des contraintes par la viscosité qui a lieu à haute température [26]. Généralement, les ions substitués sont en solution dans le verre, mais dans certains cas un traitement thermique après l'échange permet la cristallisation de la surface [31, 32]. Cela peut être bénéfique pour le matériau si les cristaux créés ont un coefficient de dilatation thermique inférieur à celui de la matrice, car des contraintes de compression seront aussi introduites en surface [32]. L'inconvénient peut être la diffusion de la lumière par les cristaux (partie 1.2.4.1).

Les contraintes induites par les deux types de trempe sont relativement différentes en intensité et en profil suivant l'épaisseur. Ainsi par rapport à un verre classique, la résistance du verre trempé chimiquement est multipliée par 2 ou 3, tandis qu'elle n'est augmentée que de 50 % pour un verre trempé thermiquement car

l'intensité des contraintes est plus faible dans ce dernier cas (Figure 1-11). En effet, dans la trempe thermique, les contraintes seront de l'ordre de la centaine de MPa sur une profondeur de quelques centaines de microns, tandis qu'elles seront de l'ordre de plusieurs centaines de MPa sur quelques dizaines de microns dans le cas du verre trempé chimiquement [33, 34]. Ce traitement est avantageux, même si la compression induite thermiquement est plus faible quand l'endommagement du verre est relativement profond ou est dû à une forte charge, car les contraintes de compression sont plus étendues dans la profondeur. Ainsi la résistance du matériau est plus importante que dans le cas du verre trempé chimiquement.

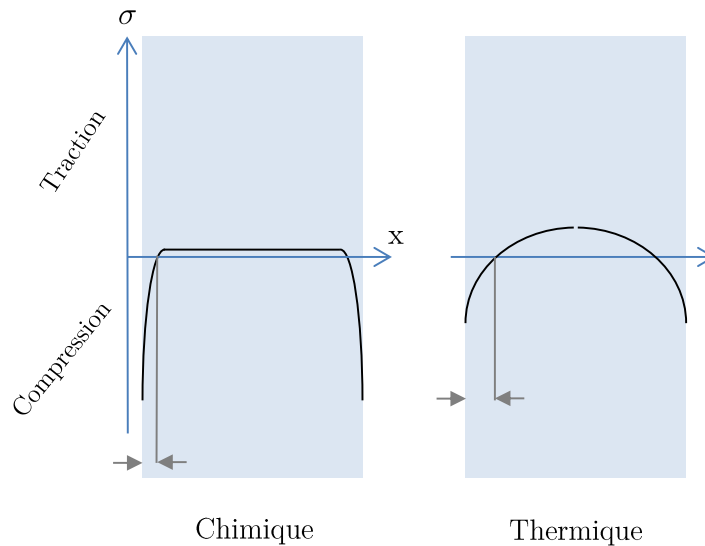


Figure 1-11 : Contrainte apparaissant après trempe chimique ou thermique

Les contraintes de compression apparaissent communément lors de la trempe du verre depuis sa température de fusion. Pour les relaxer, une étape de recuit proche de la T_g est souvent entreprise après la coulée. Cette dernière est ensuite suivie par un refroidissement lent. Cela permet au verre de se relaxer et de diminuer fortement les contraintes thermiques qui seront ainsi minimales à température ambiante [35].

Enfin, il est possible d'éviter l'apparition de défauts de surface grâce à des couches de protection. Par exemple, la pose d'un film polymère à la surface permet de protéger la surface des fissures durant l'usage ou le transport du verre. Afin d'obtenir une bonne protection, l'adhérence du film sur le verre se devra d'être la plus importante possible [36]. Comme précédemment, l'indice de réfraction du film devra être aussi étudié dans le cas où la transparence du matériau est requise (voir 1.2.4.1).

1.2 Les vitrocéramiques

La découverte des vitrocéramiques (VC) est, comme beaucoup d'autres découvertes scientifiques, en partie due au hasard. Il est souvent admis que c'est un ingénieur de chez Corning (S. Donald Stookey) qui a fait cette découverte, à la suite du dysfonctionnement d'un four. Le verre est hors équilibre, ainsi quand de l'énergie est apportée (le plus souvent sous forme thermique), le verre va tendre vers une phase plus stable : le cristal (qui peut être lui-même stable ou métastable) [37]. Dans cette partie nous décrirons brièvement la théorie classique de la nucléation (CNT), puis nous décrirons l'influence de la cristallisation sur les propriétés des matériaux.

1.2.1 Théorie classique de la croissance et de la nucléation

La CNT, ou *classical nucleation theory*, est la théorie thermodynamique de la cristallisation la plus simple et versatile qui permet d'expliquer la cristallisation dans de nombreux systèmes (pas seulement les verres). Elle fut initiée par Volmer et Weber [38] puis perfectionnée par Becker et D ring en 1935 [39]. Cette théorie divise la dévitrification (i.e. la cristallisation) en deux étapes bien distinctes : la nucléation avec l'apparition d'un germe (ou nucleus) critique puis la cristallisation en elle-même à partir de ce germe. L'hypothèse fondamentale sur laquelle se base tout le développement est la similitude entre les propriétés (densité, structure, composition et valeur thermodynamique) du germe et du cristal. Pour l'étape de nucléation, deux cas sont distingués : la nucléation homogène où le germe apparaît de façon autonome et la nucléation hétérogène où le germe apparaît au contact d'un élément étranger (bulle, surface, impureté...).

Dans le premier cas, les nucléi apparaissent de manière stochastique et le taux de nucléation en fonction de la température est contrôlé par l'équation {1-5}. Il apparaît un terme thermodynamique, où les énergies surfacique (γ_{lg}) et volumique (ΔG_V) du nucléus interviennent, et un terme cinétique. Pour exprimer ce dernier, il fait l'hypothèse que la relation de Stokes-Einstein-Eyring (SEE) est valide. Ainsi le terme cinétique est exprimé en fonction de la viscosité (η), de la constante de Planck (h) et de la distance de saut (d_L , qui correspond à environ 2 fois le rayon ionique).

$$I T \propto \frac{h}{3\pi d_L^3 \eta} \exp\left(-\frac{W^*}{k_B T}\right) \quad \{1-5\}$$



Terme cinétique



Terme
thermodynamique

$$\text{Avec } W_{hom}^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_{lg}^3}{\Delta G_V^2} \quad \{1-6\}$$

Dans le 2 me cas (nucléation hétérogène), la barrière thermodynamique (W^*) est réduite du fait de la plus faible interface entre l'hétérogénité (bulle, surface, impureté chimique...) et le germe. La nouvelle barrière énergétique peut alors s'écrire en fonction de l'angle de contact (θ) formé par le nucléus sur l'hétérogénité {1-7}.

$$W_{het}^* = \frac{2 + \cos \theta}{4} \frac{1 - \cos \theta}{2} W_{hom}^* \quad \{1-7\}$$

Après l'obtention d'un germe critique, le cristal va pouvoir se développer à partir de ce dernier. Selon la CNT, le taux de cristallisation en fonction de la température ($C(T)$) est exprimé en fonction de la barrière énergétique pour qu'un atome adhère au cristal (ΔG_D), de la distance de diffusion (d_λ), de la fréquence des vibrations atomiques (ν) et de la fraction de sites actifs à la surface du cristal (f^*).

$$C(T) = f^* \nu d_\lambda \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{k_B T}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_V}{k_B T}\right)\right) \quad \{1-8\}$$

Les taux de nucléation et de cristallisation en fonction de la température se présentent donc sous la forme de courbes en cloche (Figure 1-12). Le maximum de la courbe de nucléation se trouve toujours à plus basse

température que celui de la cristallisation mais les courbes peuvent parfois se croiser, la cristallisation et la nucléation ont alors lieu en même temps.

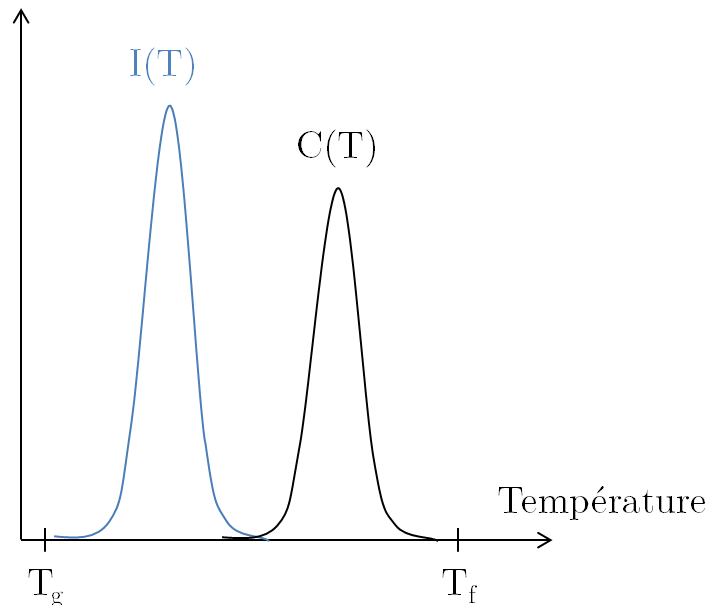


Figure 1-12 : Courbe typique du taux de nucléation en fonction de la température.

1.2.2 Critique de la CNT

Dans les verres silicatés, la CNT explique plutôt bien la forme générale des courbes de nucléation. Cependant, elle échoue à quantifier précisément le nombre de nucléi et ne reste qu'un outil qualitatif. En effet, il n'est pas rare d'observer un écart de plusieurs ordres de grandeur entre le nombre de germes prédit et celui observé expérimentalement [37, 40, 41]. Cela provient du fait que l'hypothèse fondatrice de la CNT (i.e. que le germe est supposé avoir les mêmes propriétés que le cristal qui va croître) n'est pas vérifiée dans de nombreux systèmes. En effet, il a été démontré expérimentalement que la nucléation a lieu par l'apparition de phases métastables très différentes du cristal croissant par la suite. Dans les silicates, ce sont en général les atomes les plus mobiles (les alcalins ou alcalino-terreux) qui vont former ces phases préliminaires [42, 43].

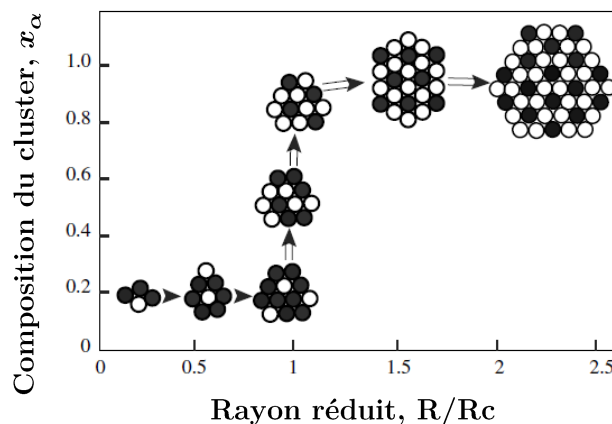


Figure 1-13 : Évolution de la composition relative du germe par rapport au cristal avec la taille de ce dernier [45].

Pour parer aux limitations de la CNT d'autres théories ont été développées plus récemment. Les plus prometteuses étant l'approche généralisée de Gibbs (GGA) ou encore le modèle en 2 étapes [37, 44]. La principale différence entre ces deux théories et la CNT, est que le nucléi n'est pas considéré comme similaire au cristal. En effet, ces théories prévoient une évolution de la composition et de la structure du germe au cours du temps pour se rapprocher petit à petit de la composition du cristal. Elles prennent aussi en compte la disparité de la diffusion entre les différents cations qui peut être très forte dans certains cas [43, 45]. Étant avéré que ces données sont relativement compliquées à acquérir expérimentalement, l'application de ces théories est limitée à des systèmes à 1 ou 2 constituants.

1.2.3 Synthèse

Le verre utilisé à la base des VC est obtenu, la plupart du temps, par la technique de fusion trempe. La microstructure du matériau est ensuite développée par traitement thermique. Le traitement thermique peut-être effectué en une seule étape quand la nucléation et la cristallisation ont lieu sur le même intervalle de températures, comme c'est le cas dans le système BaO-TiO₂-SiO₂ où la cristallisation est surfacique [46]. Quand la nucléation et la cristallisation se passent sur des gammes de température bien séparées, deux traitements thermiques sont nécessaires. Cela augmente en général les coûts associés à la céramisation mais permet un meilleur contrôle de la microstructure.

1.2.4 Propriétés

1.2.4.1 *Propriétés de transparence*

Les verres d'oxydes sont pour la plupart transparents dans le visible car la composition contient en général peu d'éléments métalliques susceptibles d'interagir avec les photons. De plus, les fréquences de vibration des liaisons et les fréquences d'absorption des électrons de valence sont situées en dehors du domaine des longueurs d'onde du visible. Cependant, pour conserver la transparence d'un matériau qui contient (au moins) 2 phases, comme dans une vitrocéramique, plusieurs conditions sont nécessaires. En effet, il faut que les 2 phases possèdent des indices de réfraction similaires, et si ce n'est pas le cas, il faut que la 2^{ème} phase ait une taille inférieure à la longueur d'onde de la lumière (i.e. pour le visible 400 nm) [47]. De ces deux règles il apparaît que la transparence est compliquée à atteindre dans le cas d'une céramisation totale (i.e. quand les cristaux représentent presque 100 % du volume), qui plus est avec des cristaux de taille micrométrique. C'est pourquoi les exemples suivants sont très intéressants. Ainsi Berthier et al. ont réussi à obtenir une vitrocéramique transparente (Figure 1-14) à partir d'un verre sodocalcique (composé de SiO₂ (≈50%), Na₂O (≈20%) et CaO (≈30%)) alors que les cristaux représentent 97 % du volume [48]. Des expériences toutes aussi probantes ont été rapportées par plusieurs auteurs dans des systèmes différents (Figure 1-15) [49-51]. La composition du verre (et donc du cristal) est le paramètre clé pour obtenir la transparence car il y a une très faible variation d'indice de réfraction entre le verre et les cristaux. Cela n'est cependant pas toujours suffisant car il faut aussi que les cristaux soient non-biréfringents et les joints de grains de faible épaisseur pour limiter la diffusion [50].



Figure 1-14 : Vitrocéramique transparente réalisée par Berthier et al. [48].

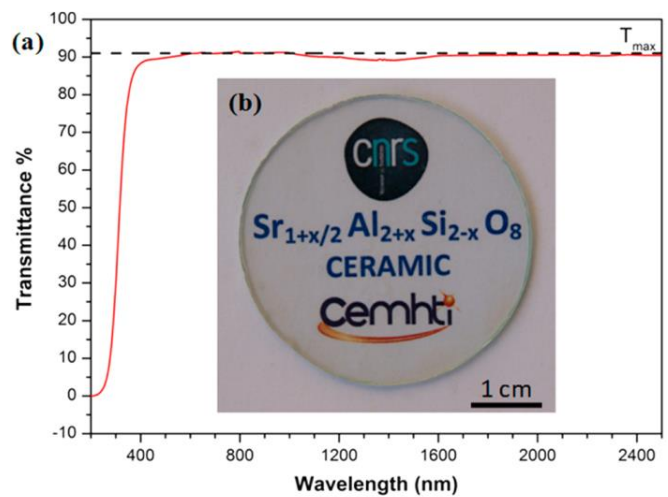


Figure 1-15 : a) Transmittance de la céramique pour une composition ou x vaut 0.2. b) Photo de la céramique transparente [50].

1.2.4.2 Propriétés mécaniques

Comme cela a été vu, le verre est dans un état hors équilibre et sa densité est en théorie plus faible que celle du cristal (Figure 1-4). Ainsi lors de la cristallisation, la matière devient plus dense. Cette densification augmente l'énergie volumique contenue dans le matériau et augmente en théorie le module d'Young et la dureté. Il est aussi nécessaire de préciser que la multiplication des interfaces à la suite de la cristallisation devrait du point de vue théorique être aussi bénéfique à la ténacité, car ces dernières sont autant de points d'accroche et de déviation des fissures. Toutefois, l'augmentation de la ténacité n'est pas toujours observée à la suite de la cristallisation. En effet, la différence de densité/coefficient de dilatation entre le cristal et le verre résiduel engendre des contraintes résiduelles qui peuvent parfois être néfastes aux propriétés du matériau [52]. Les contraintes résiduelles varient de façon linéaire avec le volume cristallisé et dépendent de la structure (i.e. anisotropie) et de la forme du cristal, il est donc a priori difficile de prédire l'impact de la cristallisation sur la fissuration et les propriétés mécaniques. En ce qui concerne les vitrocéramiques contenant des sphérulites (assemblage de cristaux sous forme sphérique), assez peu d'articles traitent des propriétés mécaniques [53]. En effet, ce type de cristallisation n'est pas considéré comme très stable, aussi il a été constaté une rupture brutale des échantillons contenant cette microstructure [54, 55].

Malgré cela de nombreuses vitrocéramiques à base d'oxydes ont donné lieu à des applications industrielles car leurs propriétés mécaniques sont bien supérieures à celle du verre parent ($E \approx 70$ GPa et $K_{IC} = [0,5 ; 0,7] \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ [22]). Par exemple, la *Pyroceram* de Corning issue du système $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ présente une ténacité (mesurée par SEPB) de l'ordre de $2,3 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ et un module d'Young proche de 115 GPa [56]. De plus, pour les applications dentaires ou biomédicales, le matériau doit être usinable pour s'adapter au mieux au patient tout en gardant des propriétés mécaniques proches de celle des matériaux naturels et de nombreuses vitrocéramiques sont utilisées pour ces applications (Tableau 1-2). La valeur de la ténacité dépend grandement de la méthode utilisée pour la caractériser [57]. De manière générale, il est convenu que des cristaux aciculaires sont ceux qui provoquent une augmentation de la ténacité apparente la plus forte car le chemin de fissuration devient très tortueux.

Système du verre parent / Cristal, fraction cristallisée	Résistance (MPa)	Transmittance (%)	Ténacité (MPa. $\sqrt{m}$)	E (GPa)
SiO ₂ -MgO-K ₂ O-Al ₂ O ₃ Mica : K _{1-x} Mg _{2,5+x/2} Si ₄ O ₁₀ F ₂ (x<2), ≈ 70 %	828 (compression)	56	2,1 (?)	70,3
SiO ₂ -Li ₂ O-K ₂ O-Al ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ Disilicate de lithium : Li ₂ Si ₂ O ₅ , ≈ 60 %	360-400 (flexion)	55-80	0,96 (Ind) 2,7 (CNB)	105
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -K ₂ O-Na ₂ O Leucite : KAlSi ₃ O ₆ , ≈ 30 %	160 (flexion)	50-60	0,57 (Ind) 1,1 (CNB)	67
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -K ₂ O-Na ₂ O-CaO-P ₂ O ₅ -F Apatite et rhenanite : Ca ₅ (PO ₄) ₃ F, NaCaPO ₄ , ≈ 10 %	80 (flexion)	10-90	0,59 (Ind) 0,7 (CNB)	73
SiO ₂ -Li ₂ O-K ₂ O-Al ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ Apatite et wollastonite : Ca ₅ (PO ₄) ₆ (O,F) ₂ , CaSiO ₃	1080 (compression) 215 (flexion)	0	2,0 (?)	118
SiO ₂ -CaO-K ₂ O-Na ₂ O-F Canasite : Ca ₅ Na ₄ K ₂ Si ₁₂ O ₃₀ F ₄ , ≈ 90 %	?	?	4,41 (CNB) 4,48 (SEPB)	85
SiO ₂ -Na ₂ O-CaO [58] Na _{4+2x} Ca _{4-x} Si ₆ O ₁₈ (x<1), ≈ 97 %	?	50	1,1 (Ind)	125

Tableau 1-2 : Tableau des propriétés mécaniques de quelques vitrocéramiques commerciales utilisées comme biomatériaux [59-61]. La ténacité a été mesurée par indentation (Ind), Chevron Notch Beam (CNB), Single Edge Precracked Beam (SEPB) ou d'une manière indéterminée (?).

Si l'utilisation du terme vitrocéramique n'est plus vraiment exacte car le terme céramique fait habituellement référence aux oxydes, la cristallisation dans divers systèmes vitreux de à base de chalcogénures [7] ou des métaux [62, 63] montre généralement une augmentation des propriétés mécaniques (dureté, modules d'élasticité ou ténacité).

1.2.4.1 Vitrocéramiques phosphorescentes

La phosphorescence (ou photoluminescence, PL) est un phénomène observé chez les insectes (par exemple les vers luisants) mais est relativement rare dans les matériaux synthétiques. Elle se différencie de la fluorescence (ou luminescence, L) par la durée de l'émission de la lumière après irradiation. Dans le cas de la luminescence l'émission de lumière dure jusqu'à quelques nanosecondes après l'arrêt de l'illumination, mais dans le cas de la phosphorescence cela peut aller jusqu'à plusieurs heures [64]. C'est d'ailleurs cette émission de lumière pendant une longue durée qui présente un intérêt industriel et commercial important. En effet, la production de ce type de matériau est prometteuse pour la réalisation de capteur [65] ou de LED [66]. La luminescence est obtenue en dopant des cristaux avec des lanthanides, typiquement le cérium (Ce) [67], l'erbium (Er) [68], l'euporium (Eu) [69, 70] et le dysprosium (Dy) [71, 72]. Sous illumination, si l'énergie de la lumière est supérieure à l'énergie de la bande interdite du cristal, un photon peut être absorbé pour exciter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Ensuite, si l'électron se désexcite immédiatement, cela produit l'émission d'un photon qui est généralement de plus basse énergie que celui ayant provoqué l'excitation : c'est la luminescence. L'ajout de lanthanides dans la structure du cristal introduit des niveaux d'énergie dans la bande interdite, les électrons excités par la lumière (i.e. se trouvant dans la bande de conduction) peuvent alors s'y retrouver piégés. L'activation thermique diffère dans le temps le processus de recombinaison de la paire électron-trou, ce qui donne lieu à la phosphorescence. Le codopage de l'Eu avec du Dy a démontré une amélioration de la PL car le Dy engendre des pièges profonds qui permettent d'augmenter la durée de vie de

l'émission lumineuse (Figure 1-16) [64]. Dans certains matériaux phosphorescents, en plus de l'activation thermique, les contraintes mécaniques permettent de déclencher la recombinaison électron-trou. Il en résulte un surplus de lumière sous chargement mécanique, c'est l'élastomécanoluminescence (EML). Il s'agit d'un phénomène encore assez mal expliqué même si des modèles théoriques commencent à émerger [73].

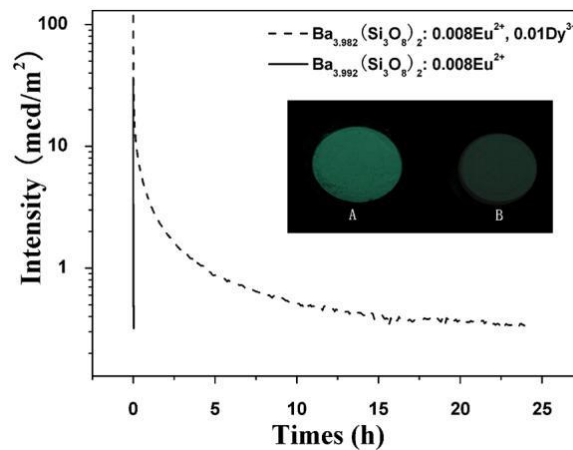


Figure 1-16 : Intensité lumineuse en fonction du temps pour des poudres $\text{Ba}_{3.962}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2$ dopées à l'Eu et au Dy. L'ajout de Dy permet d'augmenter la durée d'irradiation de façon spectaculaire [74].

Les cristaux du système BaO-SiO_2 sont connus pour montrer des propriétés de L et PL après dopage [69, 74, 75]. L'approche vitrocéramique a été relativement peu employée dans ce système pour créer des matériaux PL. Seuls des verres quasi-stœchiométriques aux cristaux BaSi_2O_5 (dopage 0,04 %_n Eu [70], 0,1 %_n de Ce [67]) et $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ (dopage 0,06 %_n de Eu [66]) ont été synthétisés. À chaque fois, la L augmente après cristallisation mais la PL reste très limitée.

1.3 Les composites vitreux

Comme nous venons de le voir le verre est de nature fragile et va se casser de façon brutale. Pour lutter contre ce problème, différentes stratégies ont été adoptées. La première est d'éviter qu'une fissure ne se forme à partir des défauts préexistants, par exemple en ayant recourt à une trempe chimique ou thermique (partie 1.1.2.4). Ces techniques reviennent à augmenter la résistance à l'ouverture d'une fissure, c'est-à-dire la ténacité. Une autre stratégie consiste à rendre la propagation d'une fissure la plus lente et la plus compliquée possible (i.e. augmenter l'énergie de rupture). L'approche vitrocéramique permet d'atteindre cet objectif mais reste limitée à quelques systèmes, car les cristaux qui apparaissent ne peuvent avoir qu'une composition relativement proche de celle du verre parent. Les Composites à Matrice Verre (CMV), dont il sera question dans cette partie, représentent donc une nouvelle approche pour mixer deux matériaux dont les propriétés et les compositions sont radicalement différentes.

1.3.1 Synthèse

1.3.1.1 Dispersion dans le verre en fusion

Dans le cas où la viscosité du verre en fusion est assez faible, la réalisation de composite est possible car cela permet une bonne dispersion des particules. L'homogénéité de la dispersion peut être assurée par mélangeage [76] ou dégazage des précurseurs [73]. Cependant les hautes températures nécessaires à la fusion du verre ont

pour conséquence une réactivité très importante entre les particules et le liquide. Les particules vont donc se dissoudre rapidement si l'étape de mélange est trop longue [73, 76]. Une technique dérivée de la fusion trempe est la technique du sandwich utilisée par Boccaccini et al. dans le cadre de la synthèse de composite à fibres macroscopiques [77-79]. Elle consiste à intercaler des fibres entre deux plaques de verre puis de fondre localement les plaques pour que les fibres se retrouvent intégrées à la matrice. Cependant cette technique n'est utilisable que pour ce type de matériau.

1.3.1.2 *Techniques de frittage*

Une poudre possède une surface spécifique très importante comparée à un matériau massif, son énergie totale (énergie volumique + énergie de surface) est donc plus importante que celle du monolithe, et cherche à être diminuée. C'est cette diminution de l'énergie qui représente la force motrice lors du frittage. À température ambiante, il existe une barrière énergétique à franchir pour permettre aux atomes de bouger ce qui explique pourquoi la matière reste à l'état pulvérulent. Pour franchir cette barrière d'énergie, il est nécessaire d'apporter de l'énergie au système via l'environnement ; cela peut être sous forme thermique (frittage naturel), mécanique (frittage sous pression ou hot pressing) ou encore électrique (spark plasma sintering, SPS). L'avantage principal des techniques de frittage est que la densification du matériau se fait sans atteindre la fusion ; elles sont donc recommandées quand les problèmes de dissolution ou de réaction des particules se présentent. L'association des matériaux, qui constituent le composite, est souvent réalisée en mélangeant mécaniquement ou manuellement les deux matériaux préalablement à l'étape de frittage [80, 81]. Cependant, les particules compliquent la densification en empêchant le verre de fluier librement [82] et il est souvent constaté de la porosité résiduelle. Cela a pour conséquence de diminuer le module d'Young du matériau [83].

1.3.1.3 *Technique Sol-Gel*

Contrairement à la fusion et aux techniques de frittage, la technique sol-gel permet d'obtenir des verres sans chauffage (i.e. à température ambiante). En effet, la réaction chimique de précurseurs en solution permet l'obtention de particules de verres de tailles nanométriques. C'est Stöber et al. qui furent les premiers à utiliser cette méthode pour la création de nanoparticules amorphes de silice [84]. Elle a depuis été adaptée pour de nombreux autres verres [85, 86]. Le principe de cette méthode repose sur l'utilisation d'alkoxydes de métal qui sont mélangés à des solvants (le plus souvent de l'eau ou des alcools), et qui permettent l'obtention d'une solution (SOL). L'hydrolyse de l'alkoxyde par les solvants, sous l'influence de l'ammoniac (le catalyseur), permet la polymérisation d'un réseau vitreux [8, 87]. Si la polymérisation est très rapide un GEL est obtenu, mais dans certaines conditions expérimentales ce sont des nanoparticules sphériques qui sont formées.

Dans le cas de la synthèse de nanocomposites, cette technique est particulièrement recommandée car, quand les réactifs sont encore en solution, les particules sont dispersées et cela permet une homogénéité parfaite, même dans le cas où des nano inclusions sont utilisées [83]. Néanmoins, cette méthode est relativement consommatrice de temps car les quantités produites sont faibles (quelques grammes au maximum pour chaque lot), et l'obtention de matériaux denses requiert une étape de frittage [88-90].

1.3.2 Transparence

Comme dans le cas des vitrocéramiques (voir partie 1.2.4.1), la taille des inclusions et la différence d'indice de réfraction entre la matrice et ces dernières doivent être contrôlées et minimisées pour obtenir la transparence, [78]. Mais ce n'est pas tout, car dans le cas des composites réalisés par frittage une densité théorique proche de 100 % doit aussi être atteinte. En effet, les bulles résultantes d'une densification imparfaite ou d'un dégazage lors du chauffage [91] provoquent la diffusion de la lumière ce qui réduit la transparence globale du matériau [92].

1.3.3 Approche théorique de la fissuration dans les composites vitreux

Pour bien comprendre le concept de ténacité dans un matériau composite à matrice fragile, il faut revenir en détail sur l'approche de Griffith. En effet, cet auteur a considéré que, lors d'un essai mécanique de rupture, le travail appliqué est défini par $W_{mécanique} = \int P du$ (P est la charge appliquée et u le déplacement). Alors, si aucun travail ni chaleur ne sont échangés avec le milieu extérieur et que l'énergie cinétique est négligée, le travail mécanique est équivalent au travail fourni pour créer une fissure : $W_{mécanique} = W_{rupture} = \int \gamma * dS$ (γ est l'énergie surfacique de rupture et S la surface de fracture). Combiné à l'étude Irwin sur l'amorce de la fissure, cela permet d'établir le principe de similarité ($K_{IC}^2 = 2E\gamma$, {1-4}).

Dans un composite, les mécanismes de dissipation d'énergie vont amener à une vraie différenciation entre le phénomène d'amorce et de propagation. Pour illustrer cela, prenons l'exemple représentatif d'un composite où une inclusion (beaucoup plus tenace que la matrice) est placée dans une matrice vitreuse à proximité d'un défaut critique. La fissuration est toujours amorcée par la rupture du « maillon le plus faible » composant le matériau (i.e. le matériau possédant le plus faible K_{IC}). Si l'inclusion est plus tenace, la fissure va s'amorcer dans la matrice vitreuse. Le facteur d'intensité de contrainte provoquant cette amorce sera défini comme la ténacité intrinsèque (K_{IC}^{int}) du matériau (Figure 1-17). Après l'amorçage de la fissure, cette dernière va se propager dans le matériau et peut être amenée à rencontrer une inclusion qui, du fait de la différence de propriétés thermomécaniques avec la matrice, va introduire des contraintes résiduelles dans la matrice (l'explication de ce phénomène sera donnée plus loin). La fissure peut alors être attirée ou repoussée par l'inclusion ce qui augmente la surface fissurée (S). Si l'on considère que les contraintes ne modifient pas l'énergie surfacique de rupture (dite intrinsèque, γ_{int}) alors $W_{rupture} = \int \gamma * dS$ a été augmentée par cette déviation. Lors d'un essai réel, il est peu réaliste de déterminer précisément la surface fracturée ($S_{réelle}$). D'un point de vue énergétique, il est donc équivalent de considérer que la fissure s'est propagée de manière rectiligne (S_{droite}) dans un milieu où l'énergie surfacique de rupture est augmentée « artificiellement » ($\gamma_{apparent}$), comme le montre la Figure 1-18 et l'équation {1-9}.

$$W_{rupture} = \int \gamma_{int} * dS_{réelle} = \int \gamma_{apparent} * dS_{droite} \quad \{1-9\}$$

Alors, si l'énergie surfacique apparente est utilisée dans la formule de similarité, il apparaît que la ténacité calculée (K_{IC}^{app}) est augmentée par rapport au cas où la fissure s'est propagée dans un milieu sans inclusion (K_{IC}^{int}).

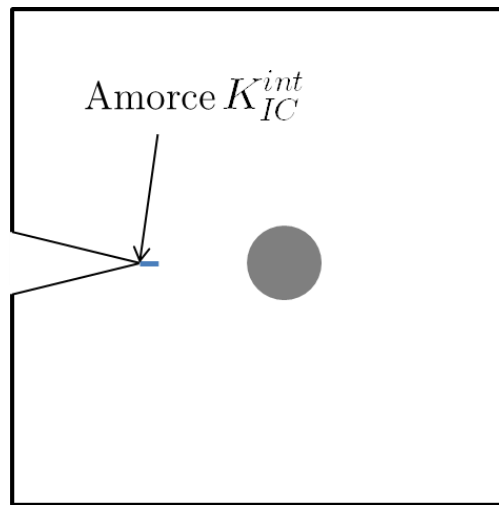


Figure 1-17 : Schéma de l'amorce de la fissure en mode I.

De cette expérience de pensée, il est clair que le facteur d'intensité de contrainte critique (K_{IC}) du matériau composite n'a pas augmenté par rapport au matériau initial car l'amorce de la fissure s'est effectuée dans les deux cas à K_{IC}^{int} . Cependant les mécanismes de dissipation d'énergie (ici la déviation de la fissure), contribuent à l'augmentation du travail de propagation et augmentent **en apparence** le facteur d'intensité de contrainte critique.

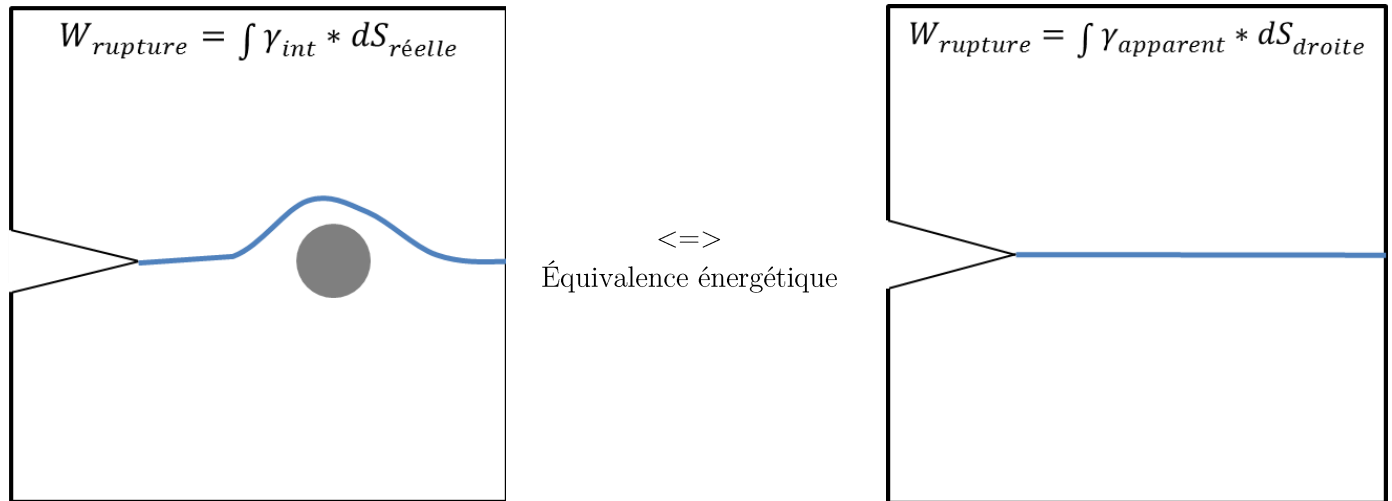


Figure 1-18 : Équivalence entre le cas réel et le cas apparent en mode I.

Cependant, il n'est pas tout à fait exact de considérer que le K_{IC}^{int} est constant dans les matériaux composites (ou dans les céramiques) car après l'amorce (Figure 1-19a) des mécanismes de dissipation d'énergie tels que le pontage de la fissure par les inclusions, le frottement entre les lèvres de la fissure (effet de sillage),... vont compliquer la propagation la fissure (Figure 1-19b). Le K_I critique à la propagation (K_{Ip} , cela correspond au K_{IC} dans le cas du verre) va augmenter avec l'accroissement de la taille de la fissure (Δa) pour se stabiliser une fois que tous les mécanismes de dissipation sont actifs à une valeur K_R , ce phénomène est connu sous le nom d'effet de courbe R (Figure 1-20).

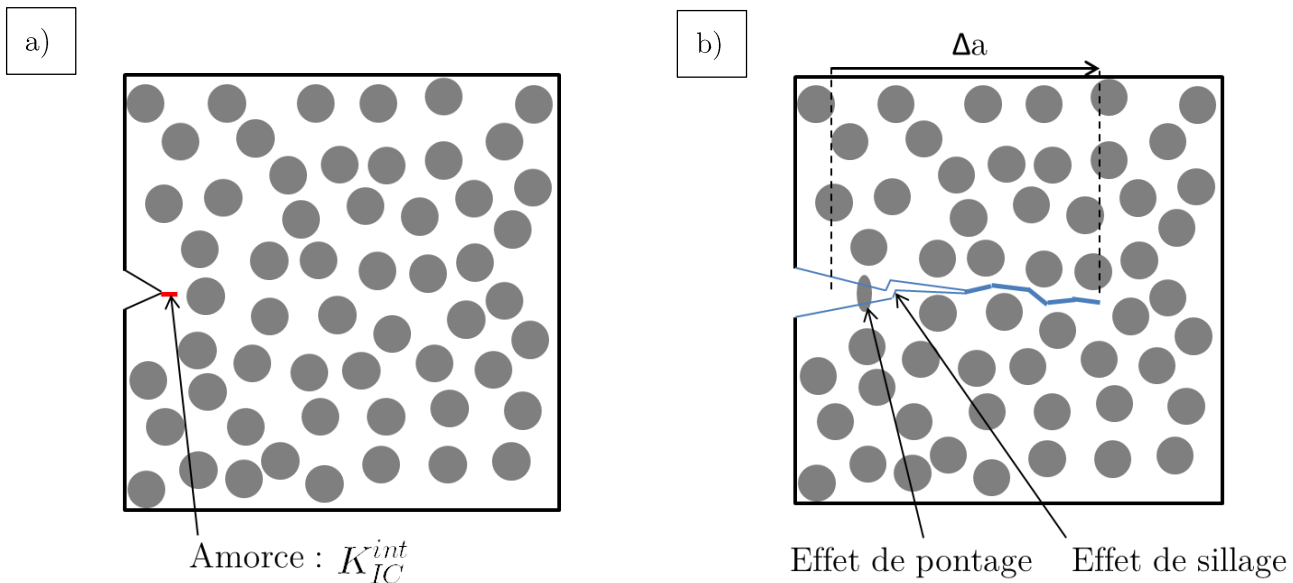


Figure 1-19 : a) Schéma de l'amorce de la fissure en mode I. b) Schéma de deux mécanismes compliquant la propagation dans un composite particulaire.

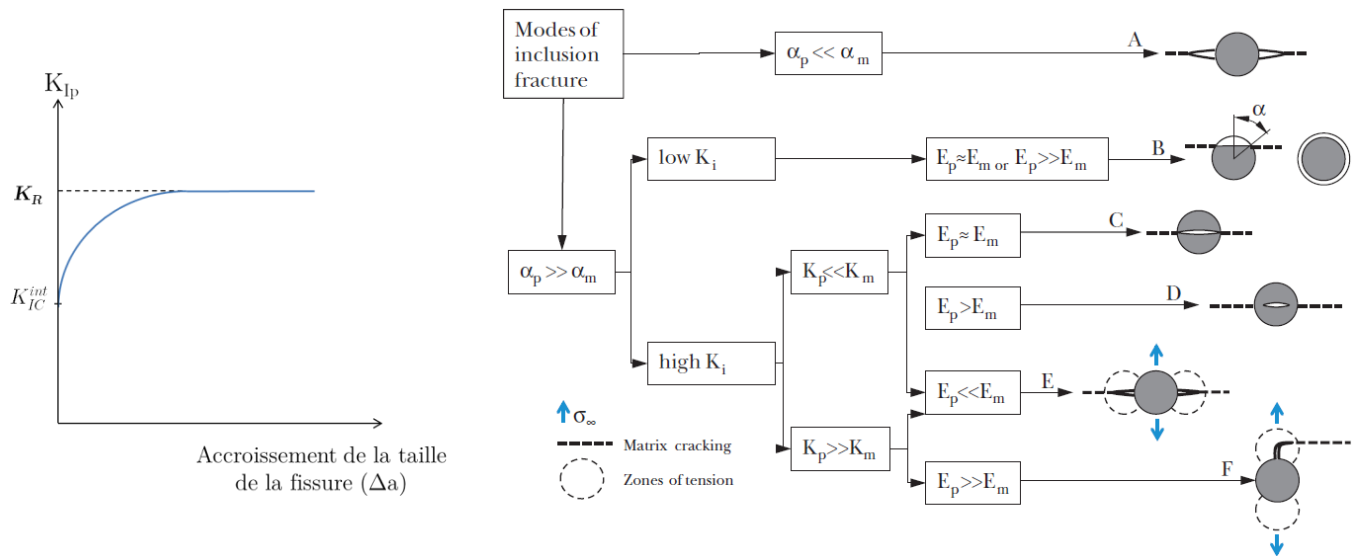


Figure 1-20 : Effet de courbe R.

Figure 1-21 : Schéma présentant les différents cas de fissuration attendus en fonction de la différence de dilatation thermique et de module d'Young entre la matrice (α_m et E_m) et la particule (α_p et E_p) et la puissance de l'interface (K_i) [57].

Comme évoqué dans l'exemple précédent, des contraintes résiduelles peuvent apparaître à la suite de l'introduction d'une particule. En effet, le différentiel de coefficient de dilatation thermique et de modules élastiques entre la matrice (E_m , ν_m et α_m) et l'inclusion (E_i , ν_m et α_m) va provoquer une discordance de déformation, après refroidissement et/ou sous l'effet d'une contrainte extérieure, entre la matrice et l'inclusion. La déformation de l'inclusion étant limitée par celle de la matrice, des contraintes sont engendrées dans la matrice et l'inclusion. Celles-ci ont été théorisées par Evans [93] et plusieurs auteurs [52, 94, 95] qui ont tenté de prévoir leur impact global sur la propagation de la fissure à l'échelle locale (Figure 1-21). L'impact de ces contraintes résiduelles est bien déterminé localement et en bon accord avec la théorie, mais il s'avère relativement compliqué de prévoir apriori l'influence de ces dernières sur les propriétés mécaniques

macroscopiques (ténacité, résistance) étant donné la diversité des mécanismes de dissipation d'énergie à considérer lors de la propagation de la fissure [52].

Le différentiel de propriétés mécaniques entre la matrice et l'inclusion, va induire le stockage d'énergie élastique dans le matériau. Davidge et al. ont montré que de la microfissuration peut apparaître autour de l'inclusion quand cette énergie élastique dépasse l'énergie nécessaire à la formation d'une fissure [96]. Si différents modèles ont été créés pour calculer le rayon critique de l'inclusion conduisant à la fissuration [96, 97] aucun d'entre eux n'est valable universellement [52]. Il existe encore donc de nombreux progrès pour comprendre et modéliser l'impact des contraintes résiduelles dans les composites.

1.3.4 Mécanismes de renforcement dans les composites

Différentes interactions entre la fissure et la matrice vont être responsables des mécanismes, de dissipation d'énergie lors de la propagation de la fissure. Les parties suivantes permettront de présenter brièvement ces différents mécanismes et leur impact sur la ténacité du matériau.

1.3.4.1 *Les particules dévient et/ou accrochent la fissure*

Comme il a été vu dans la section précédente, des particules peuvent introduire des contraintes de compression/traction dans le volume du matériau [93]. Ces contraintes vont alors lutter contre (ou au contraire favoriser) la propagation de la fissure et, quand une fissure rencontre une particule, elles vont provoquer une déviation ou l'arrêt momentané de la fissure par la particule. Dans le cas de pastilles d'alumine dispersées dans une matrice borosilicatée, il a été constaté que la ténacité mesurée (par indentation Vickers) augmentait de 70 % (de 0,8 à 1,5 MPa. $\sqrt{\text{m}}$) quand le taux de particule est de 15 %_v [98]. Les mesures plus précises de ténacité par entaille chevron réalisées par Kotoul et al. ont permis de confirmer cette tendance [94]. Ces derniers ont en plus montré que les déviations de fissures (Figure 1-22) et l'accroissement du module d'Young (dus au différentiel de propriétés entre la matrice et l'alumine) expliquaient entièrement l'augmentation observée du K_{IC} .

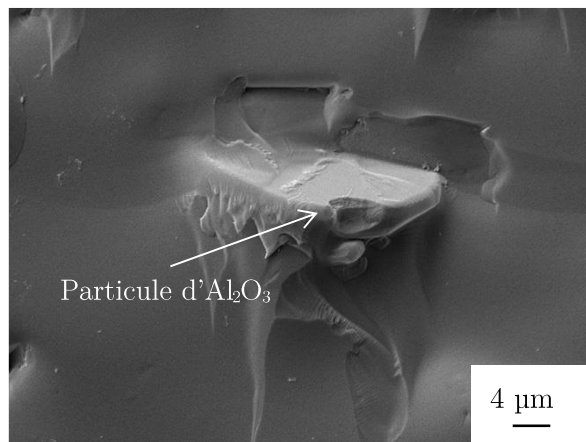


Figure 1-22: Image MEB de la surface de fracture d'un composite à matrice verre contenant des particules d'Al₂O₃. La particule d'alumine a dévié la fissure [94].

La présence de contraintes résiduelles peut aussi résulter d'une transformation de phase des inclusions. En effet, sous l'effet des contraintes en tête de fissure, les particules de zircone tétragonale stabilisée vont se

transformer en zircon monoclinique. Ce changement de phase s'accompagne d'un accroissement de volume de 4,5 % qui produit des contraintes dans la matrice environnante et provoque la déviation et le ralentissement de la fissure [99].

1.3.4.2 *Les particules se déforment et pontent la fissure*

Contrairement aux céramiques, les métaux peuvent accommoder les contraintes grâce à la propagation de dislocations, ils peuvent donc être utilisés pour renforcer une matrice fragile et améliorer sa ductilité et sa ténacité apparente. Les particules vont alors ponter les deux bords de la fissure et vont se déformer à mesure que la fissure s'ouvre (Figure 1-23). Ainsi des particules de Mo, Va, Al, Ti, Ni, Fe ont été dispersées dans des matrices silicatées et borosilicatées [82, 100-102]. L'augmentation de la ténacité apparente des composites a été mesurée par indentation [100, 101, 103] et entaille chevron [89] et modélisée [100, 103]. Si la ductilité des particules contribue à l'augmentation de la ténacité dans ces composites, il est compliqué de savoir dans quelle proportion, car d'autres mécanismes de renforcement (tel que la déviation de la fissure) sont aussi constatés (Figure 1-24) [101].

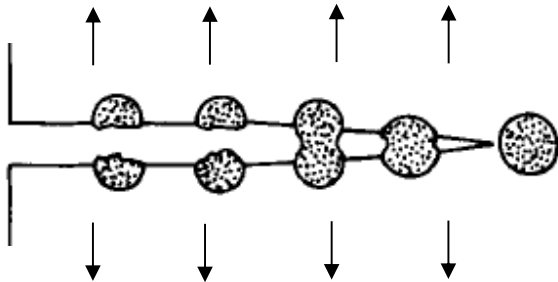


Figure 1-23 : Schéma de principe du pontage et de la déformation des particules métalliques [102].

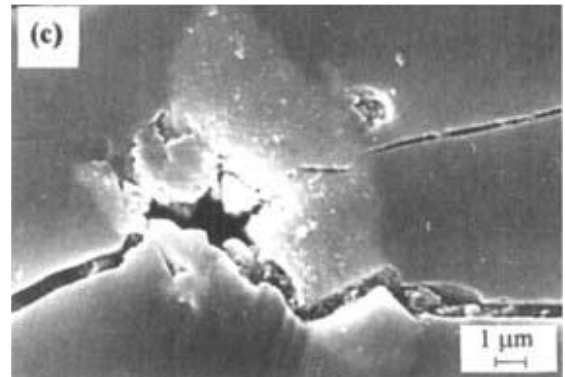


Figure 1-24 : Pontage et déviation d'une fissure par une particule de vanadium [101].

1.3.4.3 *Cas de composites fibreux*

Les fibres sont des inclusions particulières car leur rapport d'aspect fait que leur contournement est beaucoup plus compliqué et que l'interface matrice/fibre joue un rôle plus important. En effet, dans le cas de fibres fortement liées à la matrice (fibres de basalte dans une matrice silico-sodocalcique), Boccaccini et al. ont observé une rupture fragile des composites (Figure 1-25) alors que quand l'interface est plus faible, le matériau va se fissurer à cause de la délamination des fibres (Figure 1-26) [77, 78, 104]. L'interface est critique car elle doit permettre le glissement des fibres lors de la rupture tout en possédant la force nécessaire à la bonne répartition des contraintes dans le matériau. Ainsi des revêtements de ZrO_2 , BN ou encore carbone sont souvent effectués sur les fibres afin d'obtenir un comportement intermédiaire [104, 105]. Cependant, comme il est assez difficile de caractériser précisément l'interface entre la matrice et les fibres [77], le bénéfice général des fibres sur la ténacité est compliqué à mesurer et à expliquer [78].

Les matériaux précédents présentent tous la particularité d'utiliser des fibres de taille macroscopique (plusieurs microns de diamètre) mais de nombreux articles font référence à l'utilisation de nanotubes [81, 83, 88-90, 106-108] et nanoinclusions de carbone [80] ou encore de nanotubes de nitrure de bore [109, 110]. L'ajout de telles

inclusions pourrait permettre une démultiplication des mécanismes de renforcement du fait de la faible taille de ces dernières. Mais, l'utilisation de particules de taille nanométrique apporte son lot de complication comme la difficulté de dispersion [83], la cristallisation induite par les nanotubes qui servent d'agents nucléants [81, 83, 89] ou encore la faible densification des matériaux (dans le cas de la mise en forme par frittage) [83, 110]. Il apparaît néanmoins dans une revue de 2013 de Subhani et al. que l'ajout de nanotubes de carbone tend à augmenter la ténacité du verre mais que l'augmentation des propriétés mécaniques reste à mieux analyser et quantifier car tous les mécanismes de renforcement n'ont pas été encore bien identifiés [108].

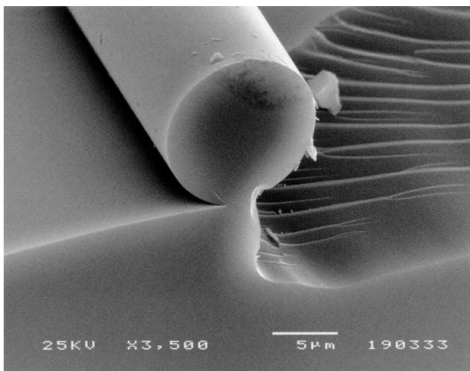


Figure 1-25: Photo MEB d'une rupture fragile d'une fibre dans une matrice en verre [77].

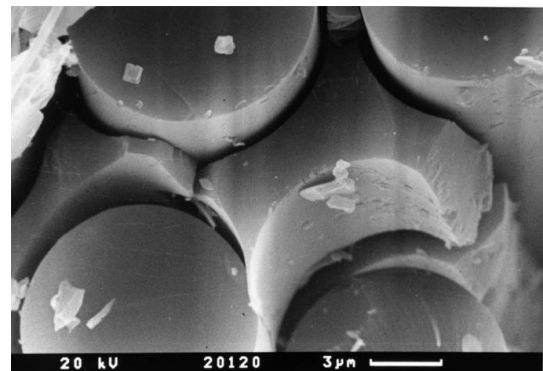


Figure 1-26: Photo MEB montrant des fibres délaminiées dans une matrice en verre [104].

1.3.5 Approches innovantes

1.3.5.1 Matériaux biomimétiques et/ou originaux

Les approches biomimétiques sont librement inspirées par notre environnement et ont déjà montré leur efficacité dans de nombreux problèmes du quotidien. Deux des meilleurs exemples sont peut-être le système du velcro inspiré par les graines de bardane, ou encore les surfaces superhydrophobes inspirées par la fleur de lotus.

La nacre est un matériau naturel de « structure » étonnant car la ténacité intrinsèque du cristal (aragonite) composant ce matériau est relativement faible, mais son assemblage sous la forme de couches permet d'atteindre une ténacité apparente relativement élevée. Cela provient du fait que la fissure se propage entre les couches (donc latéralement) plutôt qu'à travers les cristaux, le chemin de fissuration est substantiellement augmenté et le travail nécessaire à la rupture (i.e. K_{IC}^{app}) accru. Pour imiter le comportement de la nacre, différents auteurs ont créé un réseau interfacial submicronique de verre [111] ou de graphène [112] moins tenace que la matrice utilisé dans chacun des cas. Il a été montré que l'interface a favorisé la déviation et le branchement de la fissure (Figure 1-27) et que l'augmentation du chemin parcouru par cette dernière compense largement la faible énergie surfacique de rupture du réseau interfacial. Il en résulte donc une augmentation significative de la ténacité apparente (jusqu'à x5 selon des mesures par entaille chevron) à l'initiation et durant la propagation de la fissure (effet de courbe-R) dans les composites [111, 112]. Si ce raisonnement est poussé à l'extrême, le matériau qui possède l'énergie surfacique de rupture la plus faible est le « vide », Mirkhalaf et al.

ont donc décidé de guider la fissure dans du verre en générant des microfissures à l'aide d'un laser. Le chemin choisit par les auteurs a été étudié pour que des frottements très importants apparaissent entre les lèvres de la fissures (Figure 1-28). La ténacité apparente du matériau a ainsi pu être multipliée par 120 ! Il faut toutefois noter que dans ce dernier cas l'augmentation de la ténacité se fait au détriment de la résistance qui est 10x plus faible que celle du verre original car la taille du défaut critique a été augmentée drastiquement (quelques dizaines de microns).

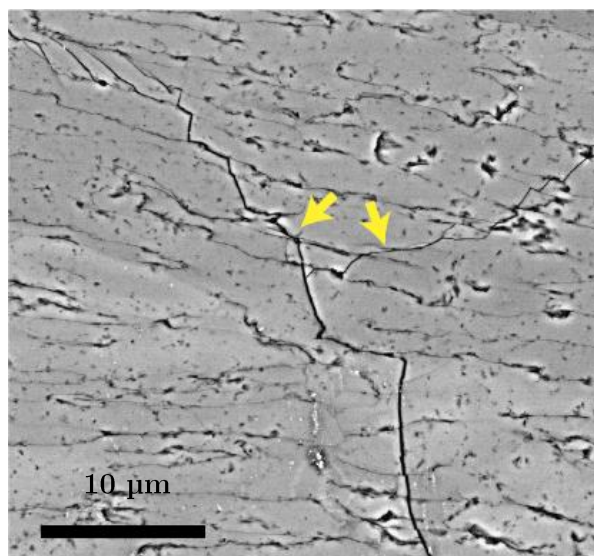


Figure 1-27 : Image MEB du chemin de fissuration dans un composite microstructuré. La fissure se propage via l'interface en graphène et des branchements peuvent parfois avoir lieu (flèches jaunes) [112].

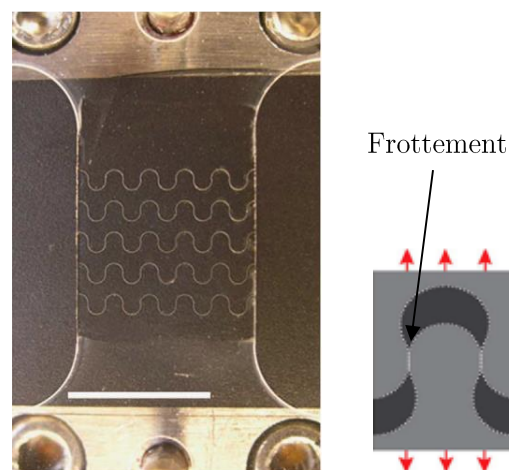


Figure 1-28 : Gauche - Image d'une éprouvette de traction où le chemin de fissuration a été "imprimé" Droite - illustration des frottements apparaissant avant la rupture finale [113].

1.3.5.2 Les composites cicatrisants

La guérison (healing en anglais) est monnaie courante dans la nature, mais est encore peu courante dans les matériaux manufacturés et encore moins dans le cas du verre car seules quelques publications en font état [114, 115]. En effet, les liaisons ionocovalentes qui constituent le réseau des verres d'oxydes laissent très peu de mobilité aux atomes et rendent impossible leur réorganisation par flux visqueux à température ambiante. Toutefois cela est rendu possible quand la température augmente. Ainsi, Singh a étudié la cinétique de cicatrisation du verre à vitre avec la température. Il est apparu qu'à sa T_g (ici 570 °C) le verre était capable de résorber des fissures faites par indentation au bout de quelques heures [114]. Une autre approche a été étudiée par Coillot et al. où des particules de B, B_4C , VB, V, and VC ont été dispersées dans une matrice de silicates de baryum. Suite à un traitement thermique à 700 °C, il est apparu que les fissures cicatrisaient à cause de la réaction entre les particules et l'oxygène ambiant (en moins de 10 min pour le cas des particules de bore) [115]. Le chauffage global subit par l'échantillon pour activer les mécanismes de cicatrisation représente la principale limite de ces deux approches en vue d'une application industrielle, car cela suppose que la totalité du produit soit en mesure de supporter le traitement à haute température. Nous verrons dans le quatrième chapitre quelles sont les solutions que nous proposons pour résoudre ce problème et permettre l'émergence de verres cicatrisants.

1.4 Résumé et conclusions

Dans cette introduction, le concept de verre a été défini. Nous savons donc que cela représente un matériau dont la structure manque d'arrangement à longue distance et présente le phénomène de transition vitreuse. Parmi les différents verres existants, nous nous sommes principalement intéressés aux verres d'oxydes car ils sont très utilisés du fait de leur transparence dans le visible. Cependant du point de vue mécanique ils présentent l'inconvénient d'être fragile, c'est-à-dire de ne pas se déformer avant rupture. Cela est caractérisé par une résistance qui dépend de la taille du plus gros défaut comme l'a montré Griffith. Pour augmenter la résistance du verre, des trempes chimiques et thermiques sont utilisées car les contraintes de compressions en surface vont compenser en partie la concentration des contraintes en bordure du défaut critique. En effet, à proximité d'un défaut, quand le facteur d'intensité de contrainte atteint une valeur critique (K_{IC} en mode d'ouverture I) la fissure va se propager de manière immédiate à travers tout le matériau. La ténacité intrinsèque (K_{IC}^{int}) des verres d'oxydes est usuellement $< 1 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$, cette faible valeur provient des liaisons ionocovalentes du verre qui sont très énergétiques et ne permettent pas les réarrangements atomiques (i.e. la dispersion d'énergie) à température ambiante.

S'il n'est pas possible d'augmenter la ténacité intrinsèque car cela reviendrait à changer la nature des liaisons, il est néanmoins possible d'augmenter l'énergie dissipée durant la propagation en introduisant des « obstacles » sur le chemin de la fissure. C'est ce qui est fait dans le cas des vitrocéramiques et composites. Dans le 1^{er} cas, les obstacles sont des cristaux apparaissant dans le verre à la suite d'un ou des traitements thermiques. En effet, le verre est un état métastable et va tendre vers le cristal qui représente l'état le plus stable. Dans le deuxième cas, deux matériaux aux propriétés différentes sont intimement mélangés lors de la synthèse. Le différentiel de propriétés thermomécaniques (E , ν et α) entre la matrice (le verre) et les inclusions (les cristaux ou les particules du composites) va induire des contraintes résiduelles dans le matériau, ces contraintes vont modifier le trajet de la fissure durant sa propagation. En plus de l'augmentation de la tortuosité de la propagation, d'autres mécanismes de dissipation d'énergie tels que l'accroche, le pontage de la fissure ou encore la déformation des inclusions vont augmenter le travail nécessaire à la rupture. La ténacité apparente (K_{IC}^{app}), qui tient compte de tous ces mécanismes, dans les composites et vitrocéramiques peut ainsi parfois atteindre des valeurs supérieures à quelques $\text{MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$. Il faut différencier K_{IC}^{int} qui se réfère à l'initiation de la fissure, de K_{IC}^{app} qui tient compte des mécanismes de dissipation d'énergie mais qui ne représente pas la ductilité réelle du matériau.

Le cœur du projet DAMage REsistant Glass, est d'étudier fondamentalement la fissuration dans les verres et de synthétiser des matériaux aux propriétés mécaniques et fonctionnelles novatrices. Dans la suite de ce manuscrit nous allons donc présenter les différents matériaux synthétisés et caractérisés au laboratoire s'inscrivant dans l'esprit du projet DAMREG. Ainsi, la réalisation et la caractérisation de vitrocéramiques sphérulitiques et phosphorescentes seront présentées dans le Chapitre 2. L'influence du différentiel de coefficient de Poisson dans un composite particulière sera étudié dans le Chapitre 3. Enfin deux approches innovantes concernant des matériaux vitreux cicatrisants seront proposées dans le Chapitre 4.

1.5 Références

1. J. Shelby, *Introduction to glass science and technology*. 2 ed, ed. R.S.o. Chemistry. 2005: Royal Society of Chemistry (Great Britain). 291.
2. W.H. Zachariasen, *The atomic arrangement in glass*. Journal of the American Chemical Society, 1932. **54**(10): p. 3841-3851.
3. G.N. Greaves, A. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux and S.J. Gurman, *Local structure of silicate glasses*. Nature, 1981. **293**: p. 611.
4. C. Le Losq, D.R. Neuville, W. Chen, P. Florian, D. Massiot, Z. Zhou and G.N. Greaves, *Percolation channels: a universal idea to describe the atomic structure and dynamics of glasses and melts*. Scientific Reports, 2017. **7**(1): p. 16490.
5. G.N. Greaves and S. Sen, *Inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids*. Advances in Physics, 2007. **56**(1): p. 1-166.
6. G.N. Greaves, *EXAFS and the structure of glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1985. **71**(1): p. 203-217.
7. L. Calvez, *New glass and glass-ceramics transparent in the infrared for thermal imaging application*. 2006. Thèse de Doctorat, Université Rennes 1.
8. A.K. Varshneya, *Chapter 20 - Fundamentals of inorganic glassmaking*, in *Fundamentals of Inorganic Glasses*, A.K. Varshneya, Editor. 1994, Academic Press: San Diego. p. 507-550.
9. T. Rouxel, *Elastic properties and short-to medium-range order in glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(10): p. 3019-3039.
10. T. Rouxel, *Driving force for indentation cracking in glass: composition, pressure and temperature dependence*. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2015. **373**(2038): p. 20140140-20140140.
11. M.L. Korwin-Edson, D.A. Hofmann and P.B. McGinnis, *Strength of high performance glass reinforcement fiber*. International Journal of Applied Glass Science, 2012. **3**(2): p. 107-121.
12. Y.-R. Luo and J.-P. Cheng, *Bond dissociation energies*, in *Handbook of Chemistry and Physics* J. Rumble, Editor. 2002.
13. G.N. Greaves, A.L. Greer, R.S. Lakes and T. Rouxel, *Poisson's ratio and modern materials*. Nat Mater, 2011. **10**(11): p. 823-837.
14. T. Rouxel, J.-C. Sangleboeuf, C. Moysan and B. Truffin, *Indentation topometry in glasses by atomic force microscopy*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **344**(1): p. 26-36.
15. A.A. Griffith, *The phenomena of rupture and flow in solids*. Phil. Trans. Royal Soc. London, Ser. A., 1921. **221**(163-198).
16. E. Orowan, *Fracture and strength of solids*. Reports on Progress in Physics, 1949. **12**(1): p. 185.
17. J. Zarzycki, *Propriétés mécaniques des verres*. Rev. Phys. Appl. (Paris), 1977. **12**(5): p. 789-796.
18. Z. Tang, N.P. Lower, P.K. Gupta, C.R. Kurkjian and R.K. Brow, *Using the two-point bend technique to determine failure stress of pristine glass fibers*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2015. **428**: p. 98-104.
19. G.R. Irwin, *Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate*. Journal of Applied Mechanics, 1957. **9**: p. 361-364.
20. T. Rouxel and S. Yoshida, *The fracture toughness of inorganic glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 2017. **100**(10): p. 4374-4396.
21. T. Rouxel, *Fracture surface energy and toughness of inorganic glasses*. Scripta Materialia, 2017. **137**: p. 109-113.

22. T. To, F. Célarié, C. Roux-Langlois, A. Bazin, Y. Gueguen, H. Orain, M. Le Fur, V. Burgaud and T. Rouxel, *Fracture toughness, fracture energy and slow crack growth of glass as investigated by the Single-Edge Precracked Beam (SEPB) and Chevron-Notched Beam (CNB) methods*. Acta Materialia, 2018. **146**: p. 1-11.
23. C.R. Kurkjian, P.K. Gupta, R.K. Brow and N. Lower, *The intrinsic strength and fatigue of oxide glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. **316**(1): p. 114-124.
24. S.M. Wiederhorn, *Influence of water vapor on crack propagation in soda-lime glass*. Journal of the American Ceramic Society, 1967. **50**(8): p. 407-414.
25. *Glass*, in *The Encyclopædia Britannica : A Dictionary of Arts, Sciences and General Literature*. 1894, Sherman & co: Philadelphia.
26. A.K. Varshneya, *Chapter 18 - Strength and toughness*, in *Fundamentals of Inorganic Glasses*, A.K. Varshneya, Editor. 1994, Academic Press: San Diego. p. 409-453.
27. S.S. Kistler, *Stresses in glass produced by nonuniform exchange of monovalent ions*. Journal of the American Ceramic Society, 1962. **45**(2): p. 59-68.
28. D.J. Green, R. Tandon and V.M. Sglavo, *Crack arrest and multiple cracking in glass through the use of designed residual stress profiles*. Science, 1999. **283**(5406): p. 1295-1297.
29. A.K. Varshneya, *Chapter 14 - Permeation, diffusion, and ionic conduction in glass*, in *Fundamentals of Inorganic Glasses*, A.K. Varshneya, Editor. 1994, Academic Press: San Diego. p. 315-352.
30. A. Tandia, K.D. Vargheese and J.C. Mauro, *Elasticity of ion stuffing in chemically strengthened glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012. **358**(12-13): p. 1569-1574.
31. C. Jijian, Z. Binfu and J. Youmei, *Chemical strengthening of $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ system glasses by surface controlled crystallization*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1986. **80**(1-3): p. 307-312.
32. S. Priller, G.H. Frischat and L.D. Pye, *Strengthening of glass through surface crystallization of β -spodumene ss*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1996. **196**: p. 144-149.
33. R. Gy, *Ion exchange for glass strengthening*. Materials Science and Engineering: B, 2008. **149**(2): p. 159-165.
34. S. Hödemann, P. Möls, V. Kiisk, T. Murata, R. Saar and J. Kikas, *Confocal detection of Rayleigh scattering for residual stress measurement in chemically tempered glass*. Journal of Applied Physics, 2015. **118**(24): p. 243103-1.
35. Y. Takahashi, M. Osada, H. Masai and T. Fujiwara, *Structural heterogeneity and homogeneous nucleation of $1\text{BaO}-2\text{SiO}_2$ glass*. Applied Physics Letters, 2009. **94**(21): p. 211907.
36. S. Mathur and T. Ruegamer, *Transparent and scratch-resistant $\text{C}:\text{ZrO}_x$ coatings on polymer and glass by plasma-enhanced chemical vapor deposition*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2011. **8**(5): p. 1050.
37. D.R. Neuville, D. Caurant, D. Caurant and L. Montagne, *Du verre au cristal : Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*. 2013, Les Ulis Cedex A, France: EDP Sciences. 630.
38. M. Volmer and A. Weber, *Germ-formation in oversaturated figures*. Zeitschrift für physikalische chemie-stoichiometrie und verwandtschaftslehre, 1926. **119**: p. 277-301.
39. R. Becker and W. Döring, *Kinetic treatment of germ formation in supersaturated vapour*. Annalen Der Physik, 1935. **24**(8): p. 719-752.
40. S. Sen and T. Mukerji, *A generalized classical nucleation theory for rough interfaces: application in the analysis of homogeneous nucleation in silicate liquids*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999. **246**(3): p. 229-239.

41. E.D. Zanotto and P.F. James, *Experimental tests of the classical nucleation theory for glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids 1985. **74**: p. 373-394.
42. Y. Takahashi, H. Masai, M. Osada, R. Ihara and T. Fujiwara, *Formation of spherulite and metastable phase in stoichiometric $Ba_2Si_3O_8$ glass*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2010. **118**(1382): p. 955-958.
43. M. Roskosz, M.J. Toplis, P. Besson and P. Richet, *Nucleation mechanisms: A crystal-chemical investigation of phases forming in highly supercooled aluminosilicate liquids*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005. **351**(14): p. 1266-1282.
44. L. Cormier, *Nucleation in glasses – New experimental findings and recent theories*. Procedia Materials Science, 2014. **7**: p. 60-71.
45. J.W.P. Schmelzer, *Crystal nucleation and growth in glass-forming melts: Experiment and theory*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(2–9): p. 269-278.
46. P. Mezeix, *Verres et vitrocéramiques du système $BaO - TiO_2 - SiO_2$: élaboration, propriétés mécaniques et couplage mécano-électrique* 2017. Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1.
47. N.P. Bansal, *Handbook of ceramic composites*. 2005, Boston: Springer.
48. T. Berthier, V.M. Fokin and E.D. Zanotto, *New large grain, highly crystalline, transparent glass-ceramics*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(15-16): p. 1721-1730.
49. M. Allix, S. Alahrache, F. Fayon, M. Suchomel, F. Porcher, T. Cardinal and G. Matzen, *Highly transparent $BaAl_4O_7$ polycrystalline ceramic obtained by full crystallization from glass*. Advanced Material, 2012. **24**(41): p. 5570-5575.
50. K. Al Saghir, S. Chenu, E. Veron, F. Fayon, M. Suchomel, C. Genevois, F. Porcher, G. Matzen, D. Massiot and M. Allix, *Transparency through structural disorder: A new concept for innovative transparent ceramics*. Chemistry of Materials, 2015. **27**(2): p. 508-514.
51. S. Alahraché, K. Al Saghir, S. Chenu, E. Véron, D. De Sousa Meneses, A.I. Becerro, M. Ocaña, F. Moretti, G. Patton, C. Dujardin, F. Cussó, J.-P. Guin, M. Nivard, J.-C. Sangleboeuf, G. Matzen and M. Allix, *Perfectly transparent $Sr_3Al_2O_6$ polycrystalline ceramic elaborated from glass crystallization*. Chemistry of Materials, 2013. **25**(20): p. 4017-4024.
52. F.C. Serbena and E.D. Zanotto, *Internal residual stresses in glass-ceramics: A review*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012. **358**(6): p. 975-984.
53. K.T. Stanton, K.P. O'Flynn, S. Kiernan, J. Menuge and R. Hill, *Spherulitic crystallization of apatite-mullite glass-ceramics: Mechanisms of formation and implications for fracture properties*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010. **356**(35): p. 1802-1813.
54. H.W.D. Morse, J. D. H., *Artificial spherulites*. The American Mineralogist, 1933. **18**(66).
55. A.H. Ramsden and P.F. James, *The effects of amorphous phase separation on crystal nucleation kinetics in $BaO-SiO_2$ glasses. Part 1*. Journal of Materials Science, 1984. **19**(5): p. 1406-1419.
56. S.R. Choi and J.P. Gyekenyesi, *Results of Mechanical Testing for Pyroceram Glass—Ceramic*. 2003.
57. D.R. Neuville, L. Cormier, D. Caurant and L. Montagne, *From glass to crystal : nucleation, growth and phase separation, from research to applications*. Materials. 2017: Les Ulis : EDP Sciences. DL 2017.
58. T. Berthier da Cunha, J.P. Wu, O. Peitl, V.M. Fokin, E.D. Zanotto, L. Iannucci and A.R. Boccaccini, *Mechanical properties and impact resistance of a new transparent glass-ceramic*. Advanced Engineering Materials, 2007. **9**(3): p. 191.
59. M. Allix and L. Cormier, *Vitrocéramiques*. Techniques de l'ingénieur : Matériaux à propriétés thermiques et matériaux pour l'énergie, 2013. **TIB536DUO**(n4802).

60. E. Apel, J. Deubener, A. Bernard, M. Höland, R. Müller, H. Kappert, V. Rheinberger and W. Höland, *Phenomena and mechanisms of crack propagation in glass-ceramics*. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2008. **1**(4): p. 313-325.
61. G.H. Beall, K. Chyung, R.L. Stewart, K.Y. Donaldson, H.L. Lee, S. Baskaran and D.P.H. Hasselman, *Effect of test method and crack size on the fracture toughness of a chain-silicate glass-ceramic*. Journal of Materials Science, 1986. **21**(7): p. 2365-2372.
62. J. Tan, Y. Zhang, M. Stoica, U. Kühn, N. Mattern, F.S. Pan and J. Eckert, *Study of mechanical property and crystallization of a ZrCoAl bulk metallic glass*. Intermetallics, 2011. **19**(4): p. 567-571.
63. A.Y. Churyumov, A.I. Bazlov, A.A. Tsarkov, A.N. Solonin and D.V. Louzguine-Luzgin, *Microstructure, mechanical properties, and crystallization behavior of Zr-based bulk metallic glasses prepared under a low vacuum*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. **654**: p. 87-94.
64. T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi and Y. Murayama, *A new long phosphorescent phosphor with high brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+}* Journal of The Electrochemical Society, 1996. **143**(8): p. 2670-2673.
65. C.N. Xu, T. Watanabe, M. Akiyama and X.G. Zheng, *Artificial skin to sense mechanical stress by visible light emission*. Applied Physics Letters, 1999. **74**(9): p. 1236-1238.
66. Z. Cui, R. Ye, Y. Hua, D. Deng, S. Zhao, C. Li and S. Xu, *Spectral analysis of a novel Eu^{2+} activated $\text{SiO}_2\text{-BaO}$ glass ceramics phosphor under UV-LED excitation*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2011. **357**(11): p. 2298-2301.
67. M.V. Korjik, A. Vaitkevicius, D. Dobrovolskas, E.V. Tret'yak, E. Trusova and G. Tamulaitis, *Distribution of luminescent centers in Ce^{3+} -ion doped amorphous stoichiometric glass BaO-2SiO_2 and dedicated glass ceramics*. Optical Materials, 2015. **47**: p. 129-134.
68. A. Masuno, H. Inoue and Y. Saito, *Broadband infrared fluorescence in Er^{3+} -doped BaO-SiO_2 glasses*. Optical Materials, 2011. **33**(12): p. 1898-1901.
69. F. Xiao, Y.N. Xue and Q.Y. Zhang, *Bluish-green color emitting $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ ceramic phosphors for white light-emitting diodes*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2009. **74**(3): p. 758-760.
70. A. Herrmann, A. Simon and C. Rüssel, *Preparation and luminescence properties of Eu^{2+} -doped BaSi_2O_5 glass-ceramics*. Journal of Luminescence, 2012. **132**(1): p. 215-219.
71. R.J. Amjad, M.R. Sahar, S.K. Ghoshal, M.R. Dousti and R. Arifin, *Synthesis and characterization of Dy^{3+} doped zinc-lead-phosphate glass*. Optical Materials, 2013. **35**(5): p. 1103-1108.
72. A.M. Babu, B.C. Jamalaiah, J.S. Kumar, T. Sasikala and L.R. Moorthy, *Spectroscopic and photoluminescence properties of Dy^{3+} -doped lead tungsten tellurite glasses for laser materials*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(2): p. 457-462.
73. M. Dubernet, Y. Gueguen, P. Houizot, F. Célarié, J.-C. Sangleboeuf, H. Orain and T. Rouxel, *Evidence and modeling of mechanoluminescence in a transparent glass particulate composite*. Applied Physics Letters, 2015. **107**(15): p. 151906.
74. Y. Gong, Y. Wang, Y. Li, X. Xu and W. Zeng, *Fluorescence and phosphorescence properties of new long-lasting phosphor $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+}* . Optics Express, 2011. **19**(5): p. 4310-4315.
75. P. Wang, X. Xu, D. Zhou, X. Yu and J. Qiu, *Sunlight Activated Long-Lasting Luminescence from $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ Phosphor*. Inorganic Chemistry, 2015. **54**(4): p. 1690-1697.
76. J. Zhao, X. Zheng, E.P. Schartner, P. Ionescu, R. Zhang, T.-L. Nguyen, D. Jin and H. Ebendorff-Heidepriem, *Upconversion nanocrystal-doped glass: A new paradigm for photonic materials*. Advanced Optical Materials, 2016. **4**(10): p. 1507-1517.

77. A.R. Boccaccini, S. Atiq and G. Hensch, *Optomechanical glass matrix composites*. Composites Science and Technology, 2003. **63**(6): p. 779-783.
78. D. Desimone, I. Dlouhy, W.E. Lee, D. Koch, J. Horvath and A.R. Boccaccini, *Optically-transparent oxide fibre-reinforced glass matrix composites*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010. **356**(44-49): p. 2591-2597.
79. M.H. Akonda, B.K. Kandola, A.R. Horrocks and P. Myler, *The effect of fibrous reinforcement on optical and impact performance of fibre-reinforced transparent glass composites*. Journal of Materials Science, 2014. **49**(4): p. 1903-1913.
80. P. Harshit, T. Peter, G. Salvatore, H. Chunfeng, R.B. Aldo, D. Ivo and J.R. Mike, *Toughened and machinable glass matrix composites reinforced with graphene and graphene-oxide nano platelets*. Science and Technology of Advanced Materials, 2013. **14**(5): p. 055007.
81. S. Guo, R. Sivakumar and Y. Kagawa, *Multiwall carbon nanotube-SiO₂ nanocomposites: Sintering, elastic properties and fracture toughness*. Advanced Engineering Materials, 2007. **9**(1-2): p. 84-87.
82. E.J. Minay, A.R. Boccaccini, P. Veronesi, V. Cannillo and C. Leonelli, *Processing of novel glass matrix composites by microwave heating*. Journal of Materials Processing Technology, 2004. **155-156**: p. 1749-1755.
83. A.R. Boccaccini, B.J.C. Thomas, G. Brusatin and P. Colombo, *Mechanical and electrical properties of hot-pressed borosilicate glass matrix composites containing multi-wall carbon nanotubes*. Journal of Materials Science, 2007. **42**(6): p. 2030-2036.
84. W. Stöber, A. Fink and E. Bohn, *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*. Journal of Colloid and Interface Science, 1968. **26**(1): p. 62-69.
85. Y.Y. Ivanova, E.P. Kashchieva and Y.B. Dimitriev, *Sol-gel synthesis of glasses in the systems B₂O₃-M_nO_m (M=Li, Ba, Zn)*. Physics and Chemistry of Glasses, 2000. **41**(6): p. 349-351.
86. F. Foroutan, J.V. Jokerst, S.S. Gambhir, O. Vermesh, H.-W. Kim and J.C. Knowles, *Sol-Gel Synthesis and Electrospraying of Biodegradable (P2O5)55-(CaO)30-(Na2O)15 Glass Nanospheres as a Transient Contrast Agent for Ultrasound Stem Cell Imaging*. ACS Nano, 2015. **9**(2): p. 1868-1877.
87. E. Sada, H. Kumazawa and E. Koresawa, *Reaction kinetics and size control in the formation of monosized silica spheres by controlled hydrolysis of tetraethyl orthosilicate in ethanol*. The Chemical Engineering Journal, 1990. **44**(3): p. 133-139.
88. B.T.T. Chu, G. Tobias, C.G. Salzmann, B. Ballesteros, N. Grobert, R.I. Todd and M.L.H. Green, *Fabrication of carbon-nanotube-reinforced glass-ceramic nanocomposites by ultrasonic in situ sol-gel processing*. Journal of Materials Chemistry, 2008. **18**(44): p. 5344-5349.
89. A. Mukhopadhyay, B.T.T. Chu, M.L.H. Green and R.I. Todd, *Understanding the mechanical reinforcement of uniformly dispersed multiwalled carbon nanotubes in alumino-borosilicate glass ceramic*. Acta Materialia, 2010. **58**(7): p. 2685-2697.
90. B.J.C. Thomas, M.S.P. Shaffer and A.R. Boccaccini, *Sol-gel route to carbon nanotube borosilicate glass composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009. **40**(6-7): p. 837-845.
91. R. Müller, S. Reinsch and M. Gaber, *Degassing phenomena during sintering and crystallization of glass powders*. 2000.
92. O. Yong-Taeg, S. Fujino and K. Morinaga, *Fabrication of transparent silica glass by powder sintering*. Science and Technology of Advanced Materials, 2002. **3**(4): p. 297-301.
93. A.G. Evans, *The role of inclusions in the fracture of ceramic materials*. Journal of Materials Science, 1974. **9**(7): p. 1145-1152.

94. M. Kotoul, J. Pokluda, P.  andera, I. Dlouh y, Z. Chlup and A.R. Boccaccini, *Toughening effects quantification in glass matrix composite reinforced by alumina platelets*. Acta Materialia, 2008. **56**(12): p. 2908-2918.
95. T. Lacondemine, C. Roux-Langlois and T. Rouxel, *Role of Poisson's ratio mismatch on the crack path in glass matrix particulate composites*. International Journal of Fracture, 2017. **207**(1): p. 73-85.
96. R.W. Davidge and T.J. Green, *The strength of two-phase ceramic/glass materials*. Journal of Materials Science, 1968. **3**(6): p. 629-634.
97. R.I. Todd and B. Derby, *Thermal stress induced microcracking in alumina-20% SiC_p composites*. Acta Materialia, 2004. **52**(6): p. 1621-1629.
98. E. Bernardo and G. Scarinci, *Sintering behaviour and mechanical properties of Al₂O₃ platelet-reinforced glass matrix composites obtained by powder technology*. Ceramics International, 2004. **30**(5): p. 785-791.
99. V. Naglieri, P. Palmero, L. Montanaro and J. Chevalier, *Elaboration of alumina-zirconia composites: Role of the zirconia content on the microstructure and mechanical properties*. Materials, 2013. **6**(6): p. 2090-2102.
100. V. Cannillo, C. Leonelli, T. Manfredini, M. Montorsi, P. Veronesi, E.J. Minay and A.R. Boccaccini, *Mechanical performance and fracture behaviour of glass-matrix composites reinforced with molybdenum particles*. Composites Science and Technology, 2005. **65**(7-8): p. 1276-1283.
101. I. Dlouhy, M. Reinisch, A.R. Boccaccini and J.F. Knott, *Fracture Characteristics of Borosilicate Glasses Reinforced by Metallic Particles*. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 1997. **20**(9): p. 1235-1253.
102. V.V. Krstic, P.S. Nicholson and R.G. Hoagland, *Toughening of glasses by metallic particles*. Journal of the American Ceramic Society, 1981. **64**(9): p. 499-504.
103. V. Cannillo, T. Manfredini, M. Montorsi, F. Tavoni, E.J. Minay and A.R. Boccaccini, *Characterisation of glass matrix composites reinforced with lead zirconate titanate particles*. Materials Science and Engineering: A, 2005. **399**(1-2): p. 281-291.
104. D. H ulsenberg, P. Fehling and T. Leutbecher, *Damage tolerant, translucent oxide fiber/glass matrix composites*. Composites Part B: Engineering, 2008. **39**(2): p. 362-373.
105. A.F. Dericioglu and Y. Kagawa, *Improvement of fracture resistance in a glass matrix optomechanical composite by minicomposite unit bridging*. Materials Science and Engineering: A, 2005. **406**(1-2): p. 142-151.
106. J. Ning, J. Zhang, Y. Pan and J. Guo, *Fabrication and mechanical properties of SiO₂ matrix composites reinforced by carbon nanotube*. Materials Science and Engineering: A, 2003. **357**(1-2): p. 392-396.
107. G. Otieno, A.A. Koos, F. Dillon, A. Wallwork, N. Grobert and R.I. Todd, *Processing and properties of aligned multi-walled carbon nanotube/aluminoborosilicate glass composites made by sol-gel processing*. Carbon, 2010. **48**(8): p. 2212-2217.
108. T. Subhani, M.S.P. Shaffer and A.R. Boccaccini, *7 - Carbon nanotube (CNT) reinforced glass and glass-ceramic matrix composites*, in *Ceramic Nanocomposites*. 2013, Woodhead Publishing. p. 208-256.
109. S.R. Choi, N.P. Bansal and A. Garg, *Mechanical and microstructural characterization of boron nitride nanotubes-reinforced SOFC seal glass composite*. Materials Science and Engineering: A, 2007. **460-461**: p. 509-515.

-
110. P. Tatarko, S. Grasso, H. Porwal, Z. Chlup, R. Saggar, I. Dlouhý and M.J. Reece, *Boron nitride nanotubes as a reinforcement for brittle matrices*. Journal of the European Ceramic Society, 2014. **34**(14): p. 3339-3349.
 111. F. Bouville, E. Maire, S. Meille, B. Van de Moortèle, A.J. Stevenson and S. Deville, *Strong, tough and stiff bioinspired ceramics from brittle constituents*. Nat Mater, 2014. **13**(5): p. 508-514.
 112. O.T. Picot, V.G. Rocha, C. Ferraro, N. Ni, E. D'Elia, S. Meille, J. Chevalier, T. Saunders, T. Peijs, M.J. Reece and E. Saiz, *Using graphene networks to build bioinspired self-monitoring ceramics*. Nature Communications, 2017. **8**: p. 14425.
 113. M. Mirkhalaf, A.K. Dastjerdi and F. Barthelat, *Overcoming the brittleness of glass through bio-inspiration and micro-architecture*. Nat Commun, 2014. **5**.
 114. R.N. Singh, *Kinetics of self-repair in inorganic glasses: modeling and experimental verification*. Journal of Materials Science, 2014. **49**(14): p. 4869-4879.
 115. D. Coillot, F.O. Méar, R. Podor and L. Montagne, *Influence of the active particles on the self-healing efficiency in glassy matrix*. Advanced Engineering Materials, 2011. **13**(5): p. 426-435.

Chapitre 2 :
Vitrocéramiques dans le système
SiO₂-BaO

Chapitre 2 :

2.1	Introduction.....	43
2.1.1	Motivations	43
2.1.2	État de l'art sur le système BaO-SiO ₂	44
2.2	Synthèse	48
2.2.1	Protocole de fusion trempe.....	48
2.2.2	Influence du type du précurseur de SiO ₂	48
2.2.3	Ajout de l'alumine dans la composition	50
2.2.4	Stabilité thermique.....	50
2.3	Microstructure.....	51
2.3.1	Étude de la nucléation	51
2.3.2	Étude de la cristallisation.....	58
2.3.3	Mécanismes proposés pour la nucléation et la cristallisation.....	76
2.3.4	Influence de la cristallisation sur la transparence.....	77
2.4	Propriétés mécaniques	78
2.4.1	Présentation des échantillons testés.....	78
2.4.2	Préparation des échantillons	80
2.4.3	Propriétés élastiques.....	80
2.4.4	Dureté et ténacité.....	82
2.5	Fonctionnalisation par dopage avec des terres rares.....	92
2.5.1	Synthèse.....	92
2.5.2	Influence du dopage sur la stabilité thermique et la cristallisation	94
2.5.3	Propriétés fonctionnelles.....	97
2.5.4	Propriétés mécaniques.....	102
2.6	Conclusion et perspectives.....	103
2.7	Références.....	106

2.1 Introduction

2.1.1 Motivations

Les verres du système BaO-SiO₂ ont été étudiés pour 1) leurs propriétés de démixtion quand le taux de silice est supérieur à 68 % [1-3] ; 2) la variété des structures cristallographiques obtenues après traitement thermique [4-6] en fonction du ratio Si/Ba (Ba₃SiO₅, Ba₂SiO₄, BaSiO₃, Ba₂Si₃O₈, Ba₅Si₈O₂₁, Ba₃Si₅O₁₃, BaSi₂O₅). La plupart de ces études ont été faites dans les années 70-80 car ce système était intéressant du point de vue théorique notamment pour tester les différents modèles de démixtion, cristallisation et nucléation. Plus récemment, la communauté scientifique a remis au goût du jour ces verres car la théorie classique de la nucléation est de plus en plus critiquée et de nouveaux instruments (du type TEM-HR, EELS-STEM) sont maintenant disponibles [7, 8]. Ce système est aussi considéré comme matériau utilisable dans les piles à combustibles (SOFC) [9, 10] et comme substitut pour remplacer les verres à haut indice de réfraction au plomb [11].

Le système BaO-SiO₂ présente aussi la particularité de cristalliser sous forme de sphérulites (voir 2.1.2). Pouvant être considérés comme isotropes, ces cristaux de géométrie sphérique offrent un bon point de comparaison avec la modélisation. De plus, comme cela sera montré par la suite, l'influence de la cristallisation sur la transparence des échantillons est modérée, ce qui permettra de suivre la fissuration par observation directe dans le volume et en surface.

Enfin, les verres à base de BaO et SiO₂ sont très intéressants car des cristaux issus de ce système montrent une phosphorescence de longue durée (plusieurs heures) quand ils sont dopés par des terres rares [12-14]. L'approche vitrocéramique a d'ailleurs été employée par Cui et al. pour faire apparaître des cristaux phosphorescents de Ba₂Si₃O₈ (B₂S₃) dans un verre parent dopé avec 6 % d'Eu₂O₃ [12]. Une particularité de certaines céramiques phosphorescentes est de montrer le phénomène d'élastomécanoluminescence (EML, un surplus d'émission lumineuse durant la phosphorescence lors de l'application d'une contrainte). La plus connue est SrAl₂O₄:Eu-Dy : SAOED qui a été utilisée par Dubernet et al. pour faire un composite à matrice EML [15].

Le système BaO-SiO₂, et plus particulièrement le cristal Ba₂Si₃O₈, présente de nombreux atouts, c'est pourquoi la nucléation et cristallisation d'un verre de ce système ont été étudiées. L'impact de la cristallisation sur les propriétés mécaniques et optiques a ensuite été déterminé. Enfin le dopage du verre par des terres rares a permis d'obtenir une vitrocéramique fonctionnalisée.

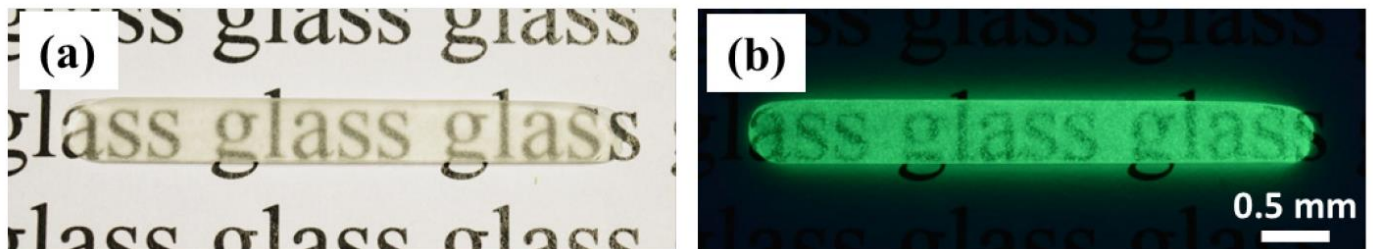


Figure 2-1 : Image d'un composite EML sous lumière blanche (a), dans le noir après irradiation UV (b) [15].

2.1.2 État de l'art sur le système BaO-SiO₂

2.1.2.1 Nucléation

L'étude de la nucléation étant très laborieuse et longue, seuls quelques verres ont été étudiés avec attention dans les silicates de baryum. Cependant Fokin et al. ont montré, en faisant une revue des études de nucléation sur les verres silicatés en général, que la nucléation homogène était fortement corrélée à la T_{gr} (où $T_{gr} = \frac{T_g}{T_f}$ avec T_f la température de fusion des cristaux). En effet, pour les auteurs, plus la T_{gr} est grande, plus la température maximum de nucléation T_{max} est proche (voire inférieure) à la T_g . La viscosité étant importante à proximité de la T_g , cela provoque l'augmentation du temps d'induction de la nucléation et rend impossible l'observation de la nucléation dans le volume sur des temps raisonnables. Ainsi la nucléation volumique est seulement observée quand $T_{gr} < 0,6$; sinon la nucléation a lieu en surface [16]. De plus, dans ces mêmes verres, Takashi et al. ont émis l'idée que le type de nucléation (homogène ou inhomogène) serait dû en partie à la structure de la phase qui cristallise. Selon eux, si la structure cristallisante possède une structure 1 ou 2D, les réarrangements structuraux nécessaires à la nucléation sont moins importants que dans le cas d'un cristal avec une structure 3D. Ainsi pour les cristaux 1D et 2D, la nucléation homogène serait facilitée [17].

Plus précisément, en ce qui concerne la nucléation dans le système BaO-SiO₂, les études se sont focalisées autour des verres dont la composition est proche du cristal BaSi₂O₃ (disilicate de baryum ou sandbornite). Par exemple, Ramsden et al. ont étudié l'influence du taux de baryum sur la nucléation pour des taux compris entre 25 et 34 %_n. Certaines de ces compositions rendent possible la démixtion (voir partie suivante), l'effet de cette dernière sur la nucléation a donc été aussi quantifiée. Les auteurs ont constaté une diminution du taux de nucléation dans les verres de silicate de baryum quand la démixtion avait lieu. D'autre part, le taux de nucléation maximum est atteint quand la composition du verre est très proche de celle du cristal [6]. Les auteurs ont aussi démontré que le nombre de sphérulite évolue linéairement avec le temps de traitement et que la concentration en baryum des phases demixées était prépondérante pour la nucléation [18]. Le baryum semble donc intervenir de façon prépondérante lors de la nucléation.

2.1.2.2 Cristallisation

La cristallisation dans les verres de silicate de baryum a fait l'objet de plusieurs publications dans les années 70-80. Comme il est possible de le voir sur le diagramme de phase, de nombreuses structures cristallines sont possibles en fonction du ratio Si/Ba (Figure 2-2).

Une des principales caractéristiques de ce système est que la cristallisation peut apparaître sous forme de sphérulite et ce pour différents cristaux : BaSi₂O₃ [6, 19], Ba₃Si₅O₂₁ [5] et Ba₂Si₃O₈ [20]. Ce type de cristallisation sous la forme de sphères est régulièrement observé dans les verres naturels mais reste assez exceptionnel pour les verres d'oxydes synthétiques [21]. La croissance sphérulitique de ces cristaux donne lieu à des microstructures relativement complexes. Ainsi, pour des compositions proches du disilicate de baryum (BaSi₂O₃), la cristallisation dans les sphérulites a été reliée à deux systèmes cristallins : un système orthorhombique donnant lieu à des axialites de taille micrométrique et un système monoclinique composé de nombreux cristaux fibrillaires de taille nanométrique (Figure 2-3) [6, 19].

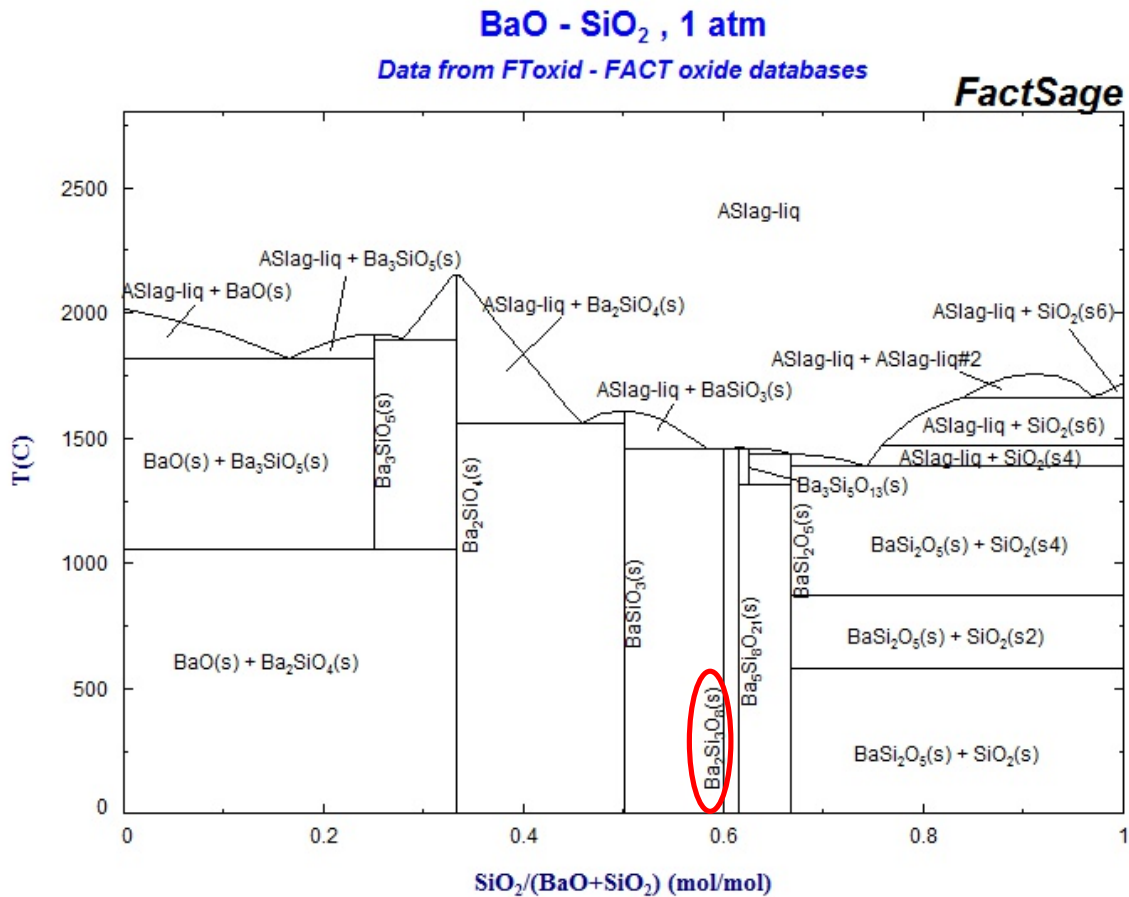


Figure 2-2: Modélisation du diagramme binaire BaO-SiO₂.^{*} L'ellipse rouge représente la composition du verre B₂S₃ étudiée par la suite.

La croissance des fibrilles évolue linéairement avec le temps à une température donnée, elle est donc contrôlée par un mécanisme interfacial. Elle se différencie ainsi d'une croissance dendritique qui est contrôlée par la diffusion (de chaleur ou des atomes) et qui évolue avec la racine carrée du temps. De plus, lors d'une croissance dendritique, la croissance des branches latérales a lieu selon des orientations précises qui correspondent à certains plans cristallographiques, ce qui n'est pas le cas pour les sphérulites [21] car l'orientation des fibrilles varie légèrement à mesure de la cristallisation [6, 19, 21]. La croissance sphérulitique n'est pas la seule forme de cristallisation notée dans ce système. En effet, à plus haute température ou pour des temps longs, la recristallisation des sphérulites sous forme de cristaux lamellaires est constatée (Figure 2-4) [19].

^{*}http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?xlabel=&ylabel=&maxx=&minx=&maxy=&miny=&calc=1&file=Ba-Si-O_BaO-SiO2.jpg&y=&cat=&dir=FToxid&lang=&type=&coords=?326,358

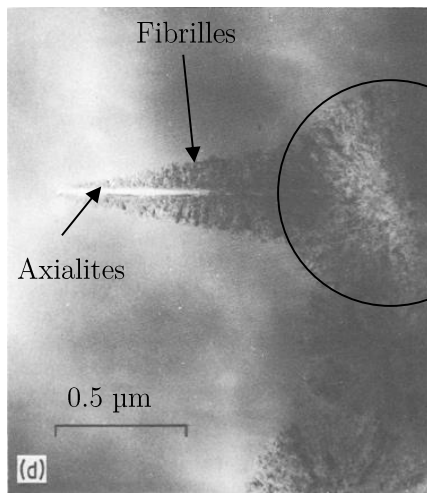


Figure 2-3 : Image de sphérulites et axialites dans le système BaO-SiO_2 [6]

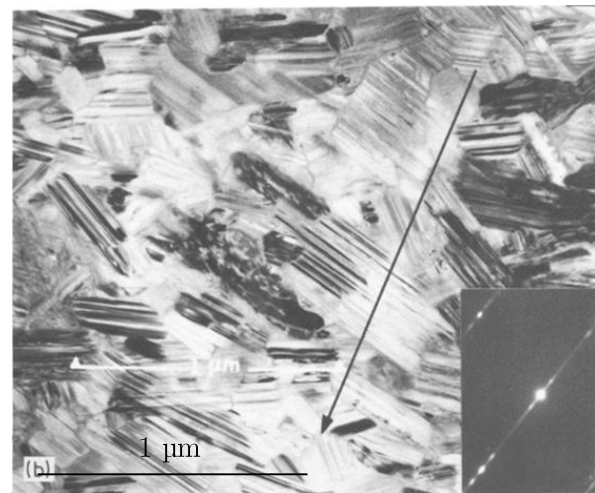


Figure 2-4 : Image de recristallisation lamellaire des sphérulites [19].

2.1.2.3 Démixtion

Le verre est considéré comme homogène à l'échelle de la centaine de nm, mais pendant certains recuits thermiques il peut arriver une séparation de phases de 2 verres de composition distinctes ; ce phénomène est appelé la démixtion. La démixtion a été beaucoup reportée dans le cas des silicates et des borosilicates [22] et est relativement bien expliquée par la thermodynamique. Le système BaO-SiO_2 présente une zone de démixtion pour les compositions entre 0 et 30 %_n de BaO. Trois types de démixtion ont été observés dans ce système [1-3]. Quand la quantité de BaO est inférieure à 6 %, la microstructure est constituée de globules riches en baryum de diamètre inférieur à 100 nm (Figure 2-5). Dans le cas où la composition contient entre 8 et 14 % de BaO, la démixtion observée est spinodale. C'est-à-dire que les deux phases sont très interconnectées et l'interface assez diffuse (Figure 2-6). Enfin, pour les verres contenant de 16 % à 24 % de BaO, la démixtion observée est de nouveau nodulaire mais avec des globules enrichis en silice (Figure 2-7).

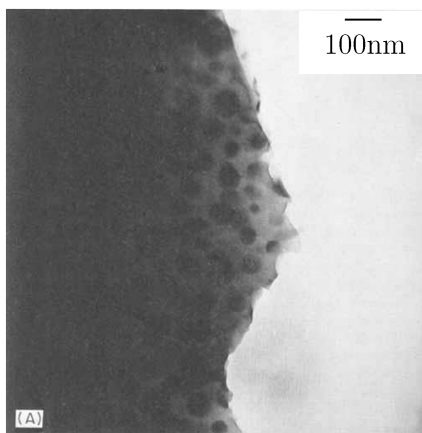


Figure 2-5 : Démixtion globulaire pour un verre contenant 6 % de BaO [2].

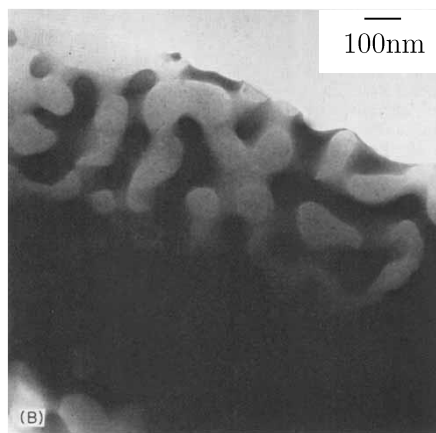


Figure 2-6 : Démixtion spinodale pour un verre contenant 10 % de BaO [2].

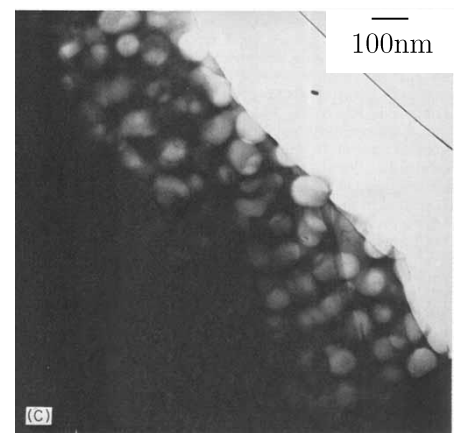


Figure 2-7 : Démixtion globulaires pour un verre contenant 24 % de BaO [2].

2.1.2.4 Fonction de l'alumine dans le système BaO-SiO₂

Les verres industriels contiennent généralement plus de deux constituants et il n'est pas rare que de l'alumine (Al₂O₃) soit ajoutée pour augmenter les propriétés mécaniques ou thermiques du fait de son caractère réfractaire. Quand de l'alumine est présente à l'état d'impureté ou est ajoutée en petite quantité (typiquement 1 ou 2 %_n) dans un verre silicaté contenant des oxydes modificateurs, elle se trouve dans le réseau vitreux sous sa forme quadrivalente [AlO₄]. Il y a donc apparition de charges négatives supplémentaires et cela va conduire à la stabilisation des alcalins ou alcalino-terreux (dans le cas de BaO-SiO₂ : Ba²⁺) [23, 24]. Les alcalins stabilisant les tétraèdres d'alumine, il y a moins d'oxygènes non-pontants dans la structure du verre et celle-ci est plus stable. Il a d'ailleurs été constaté une diminution de la vitesse de nucléation [6] et de la facilité à la démixtion [23, 24]. L'addition de petites quantités d'alumine permet aussi d'améliorer la frittabilité des verres de ce système [25].

Quand la quantité d'alumine est plus importante, de nouvelles phases cristallines contenant de l'aluminium apparaissent dans le diagramme de phase (Figure 2-8). La plus étudiée est le celsiane (BaAl₂Si₂O₈, BAS₂) car ce cristal a une bonne stabilité chimique et thermique (point de fusion à 1750 °C, [26]), un faible coefficient de dilatation thermique ($2,29 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, [27]) et est communément trouvé à l'état naturel [28]. La cristallisation dans les verres de composition quasi-stœchiométrique avec BAS₂ a été étudiée [29] pour servir de matrice verre pour la réalisation de composite [30, 31]. Cependant le caractère réfractaire de ce cristal (point de fusion > 2000 °C) rend la synthèse de ce matériau relativement compliquée [27].

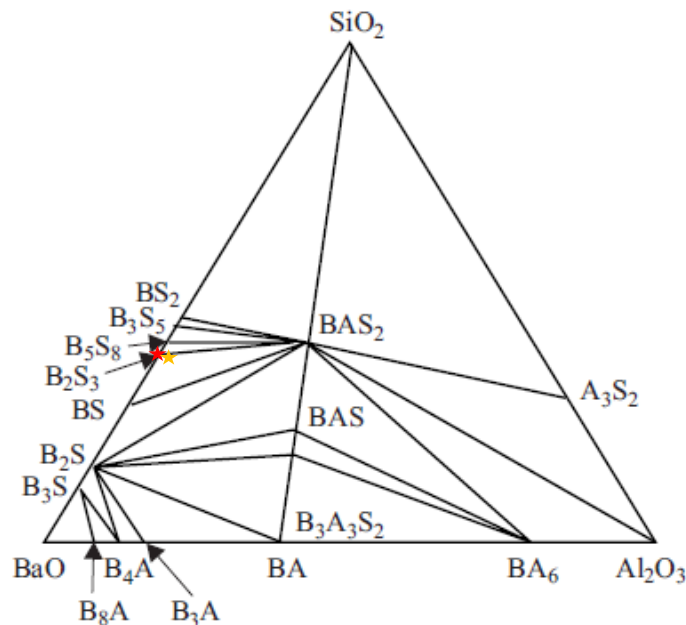


Figure 2-8 : Diagramme de phase et triangle de stabilité du système BaO-Al₂O₃-SiO₂ [32]. Les lettres B, A et S font respectivement référence à Ba, Al₂ et Si ; ainsi BAS₂ => BaAl₂Si₂O₈. L'étoile rouge et orange représentent, respectivement, les verres B₂S₃ et B₂S₃-A étudiés dans la suite.

2.2 Synthèse

2.2.1 Protocole de fusion trempe

Un des objectifs de cette étude est la cristallisation de cristaux de structure $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$, nous souhaitons donc synthétiser un verre de composition stœchiométrique afin de favoriser l'apparition de cette structure. La composition de notre verre sera initialement la suivante :



Pour cela des précurseurs de SiO_2 (Sigma-Aldrich, pureté $>99,5\%$) et BaCO_3 (Sigma-Aldrich, pureté $>99\%$) ont été utilisées. Le précurseur de silice est chauffé à 200°C durant 2 h pour évaporer l'eau adsorbée qui peut représenter jusqu'à 10% de la masse pesée. Après avoir pesé les bonnes quantités et les avoir mélangées pendant 5 min grâce à un *Turbula*, les précurseurs sont chauffés jusqu'à 1500°C en 4 h (soit $6,15^\circ\text{C}/\text{min}$) dans un creuset en Platine-Rhodié (10%) placé dans un four *Nabertherm*. Une période d'homogénéisation d'1 h à cette température de palier est effectuée avant que le verre en fusion soit coulé dans un moule en laiton. Cette première coulée ne permet pas d'obtenir un verre homogène car de l'effet sirop est visible. L'effet sirop est dû à des inhomogénéités dans la composition chimique du verre et est problématique pour la suite car cela va entraîner des inhomogénéités microstructurales pendant la cristallisation. Afin d'obtenir un verre le plus homogène possible, nous allons procéder à deux fusions (1500°C pendant 1 h) et trempes successives. Avant chaque refonte le verre est broyé dans un mortier en agate. Malgré cela, de l'effet sirop est parfois observé dans certaines parties du verre (Figure 2-9). L'utilisation d'un creuset en platine à fond plat permet de résoudre ce problème, mais induit une cristallisation graduelle (voir 2.3.2.5).

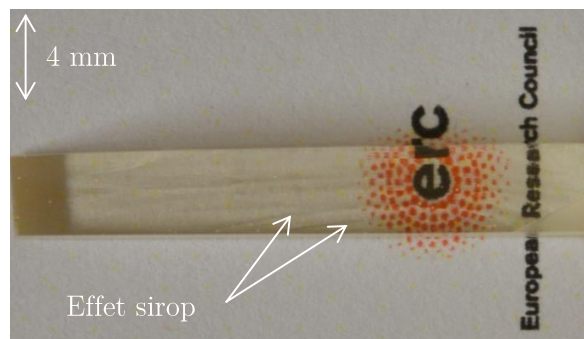


Figure 2-9 : Photo d'une barrette présentant de l'effet sirop.

Enfin, pour supprimer les contraintes thermiques résiduelles apparues après la trempe, un recuit à 650°C pendant 3 h est réalisé après la dernière coulée. Cette température a été choisie car, comme nous le verrons par la suite, elle est inférieure à la T_g et à la température minimum de nucléation (voir partie 2.3.1.2).

2.2.2 Influence du type du précurseur de SiO_2

Trois types de précurseurs de silice étaient disponibles pour synthétiser le verre. Ces dernières présentant différents taux d'impureté et des granulométries différentes (Tableau 2-1), l'effet de ces 2 caractéristiques a donc été observé.

N° de poudre	Type	Granulométrie	Pureté
1	Silice amorphe	granulaire (2-3 mm)	>99.9 %
2	Silice quartz	pulvérulente (1-10 μm)	>99 %
3	Silice amorphe	pulvérulente (<44 μm)	>99.5 %

Tableau 2-1 : Tableau présentant les différents types de silice utilisées.

La présence d'impureté influence grandement la cristallisation [18, 19], la poudre 1 a donc été utilisée préférentiellement car elle est la plus pure. Cependant le mélange des différents précurseurs n'est pas idéal. En effet, cette « poudre » a une granulométrie importante (2 à 3 mm) et elle ne se mélange pas très bien avec les précurseurs de BaCO_3 et Al_2O_3 qui ont des granulométries très inférieures (<40 μm). Par conséquent pendant la montée en température, de la poudre BaCO_3 très réfractaire restait sur les bords du creuset et ne réagissait pas avec le reste des précurseurs. La composition du verre était donc différente de celle attendue (masse volumique diminuée de 0,05 g.cm^{-3} par rapport à 4,00 g.cm^{-3} attendu [33]).

Une masse volumique de 3,99 g/cm^3 a été constatée dans les verres utilisant les précurseurs 2 et 3. Nous avons conclu que ces dernières permettent d'atteindre la composition souhaitée. La principale différence entre ces précurseurs est la pureté. Il a été remarqué que les deux verres cristallisaient à la coulée mais que la couleur des cristaux était différente. En effet, dans le cas de la poudre 2 (moins pure) les cristaux sont teintés de rose (Figure 2-10) tandis qu'ils sont de couleur blanche dans le cas de la poudre 3 (Figure 2-11).



Figure 2-10 : Photo de la cristallisation du verre utilisant la poudre 2.



Figure 2-11 : Photo de la cristallisation du verre utilisant la poudre 3.

Malheureusement la documentation du fournisseur ne fournit aucune indication concernant les principales impuretés de ces deux précurseurs. Par conséquent, nous n'avons pas pu aller plus loin dans l'analyse de cette coloration durant la cristallisation. La poudre 3 étant la plus pure, c'est celle qui sera utilisée de manière systématique.

2.2.3 Ajout de l'alumine dans la composition

Lors des premières synthèses, nous avons remarqué la présence de cristallisation lors de la coulée (Figure 2-11). Ceci est problématique car la microstructure doit être contrôlée précisément. L'alumine permet de stabiliser le verre [23, 24], nous avons donc décidé d'introduire 3 %_n d'Al₂O₃ (Sigma Aldrich, >98 %) dans la composition en gardant le ratio Si/Ba constant. Dans la suite ce verre est noté sous la forme B₂S₃-A et a pour composition :



Suite à cet ajout, la cristallisation à la coulée est invisible à l'œil nu et au microscope optique.

2.2.4 Stabilité thermique

Les verres B₂S₃ et B₂S₃-A ont été étudiés par DSC (404 F3 Pegasus de Netsch). Pour cela, 50 mg de poudre de verre (granulométrie entre 100 et 200 μm) ont été placés dans un creuset en platine et ont subi une rampe de température à 10 °C/min. La T_g des verres a été déterminée à l'intersection des dérivées autour de la transition vitreuse (Figure 2-12). La température de début de cristallisation (T_x) a été définie comme la température où la dérivée du signal commence à s'écarter de l'asymptote (Figure 2-12). La stabilité du verre par rapport à la cristallisation a pu être évaluée en calculant ΔT=T_x-T_g. Enfin, la température du pic de cristallisation T_p a été déterminée. L'écart entre T_p et T_x est représentatif de la rapidité de la cristallisation dans le verre durant la trempe.

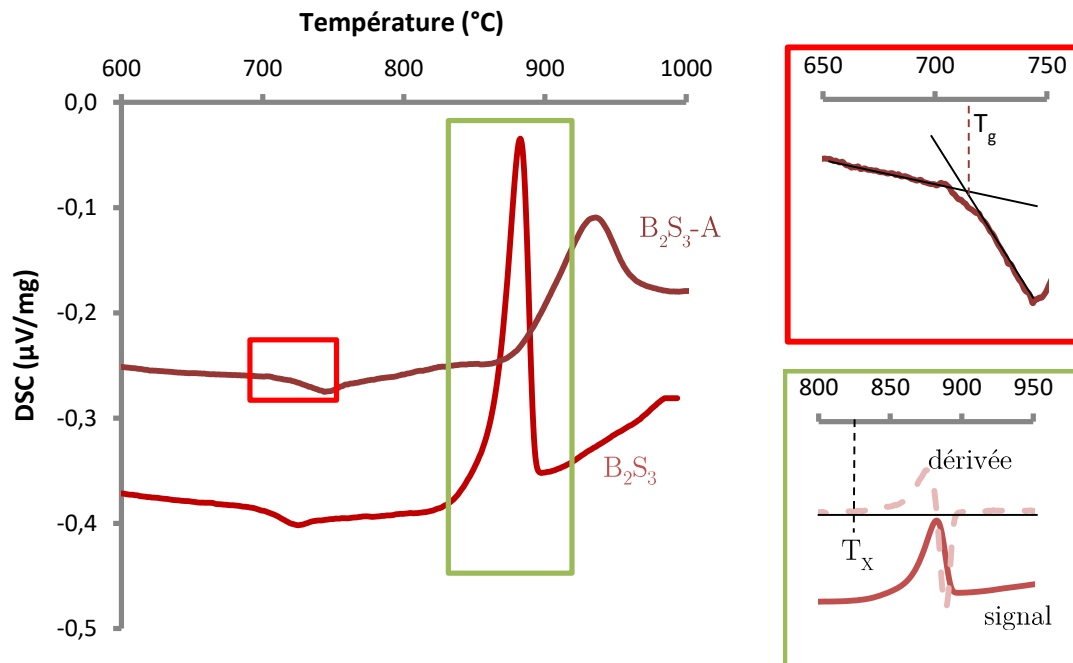


Figure 2-12 : DSC à 10°C/min de B₂S₃ et B₂S₃-A. Les cadres rouges et verts représentent des zooms sur, respectivement, la région de transition vitreuse et sur le pic de cristallisation du verre B₂S₃.

Les T_g mesurées (Tableau 2-2) sont en assez bon accord avec les données de la littérature pour B₂S₃. L'addition de l'alumine change assez fortement le comportement du verre vis-à-vis de la température (Figure 2-12) car la T_g augmente de 17 °C. Ceci combiné au fait que le ΔT passe de 120 à 145 °C, illustre bien le caractère

stabilisateur de l'alumine sur le verre [23, 24]. Enfin l'élargissement du pic de cristallisation (écart entre T_p et T_x) indique qu'il n'y a pas de nucléation ou cristallisation durant la coulée.

Verre	T_g (°C)	T_x (°C)	T_p (°C)	Donnée de la littérature concernant T_g
B_2S_3	700 ± 5	820 ± 5	883 ± 5	694 °C [33], 700 °C [34], 706 °C [20], 713 °C [35]
B_2S_3 -A	717 ± 5	862 ± 5	936 ± 5	735 °C, 55 SiO ₂ – 40 BaO – 5 Al ₂ O ₃ [36] 709 °C, 50 SiO ₂ – 45 BaO – 5 Al ₂ O ₃ [10]

Tableau 2-2 : Températures caractéristiques de la stabilité thermique des verres. T_g : température de transition vitreuse, T_x : température du début de cristallisation, T_p : température du pic de cristallisation. L'incertitude sur les températures est estimée à ± 5 °C.

2.3 Microstructure

Le verre synthétisé ne contenant pas de cristaux, il est maintenant nécessaire de connaître les cinétiques de nucléation et cristallisation afin de pouvoir maîtriser la microstructure et connaître l'influence de cette dernière sur les propriétés mécaniques. La cristallisation dans les verres se fait habituellement en deux étapes. Une première étape de nucléation permet de maîtriser la densité volumique de cristaux alors que l'étape de cristallisation contrôle la taille de ces derniers. Ces deux phénomènes vont être étudiés de façon séparée car ils apparaissent dans deux gammes de température différentes.

2.3.1 Étude de la nucléation

2.3.1.1 Calorimétrie

La technique calorimétrique développée par Marotta et al. permet d'étudier la nucléation dans le verre par DSC [37]. Avec cette technique, un palier à une température de nucléation variable mais d'une durée fixée est réalisé et est suivi d'une rampe de température où apparaît un pic exothermique de cristallisation. En se basant sur la théorie d'Avrami, les auteurs ont ensuite montré que la différence entre la température du pic de cristallisation (T'_p), après un traitement de nucléation donné, et la température du pic de cristallisation (T_p) sans nucléation, est reliée au nombre de nucléi (N) selon la fonction {2-3}.

$$T'_p - T_p = A * \ln N + B \quad \{2-3\}$$

Où A et B sont des constantes.

Un palier de nucléation d'une durée de 4 h, suivi d'une rampe (10°C/min), a été réalisé à différentes températures, sur des échantillons massifs de masse 38 ± 1 mg par DSC. Après analyse des courbes avec le logiciel Proteus, la différence $T_p - T'_p$ a été tracée (Figure 2-13). Pour estimer l'incertitude sur T_p , les mesures ont été doublées pour les nucléations faites à 720 et 750 °C. Pour chacune de ces deux nucléations, la différence entre les T_p des deux mesures est de 15 °C ! Cela représente une incertitude entre 20 et 25 % sur la valeur moyenne. L'erreur relative systématique sur la mesure de T_p a donc été fixée à 22,5 % pour les autres mesures.

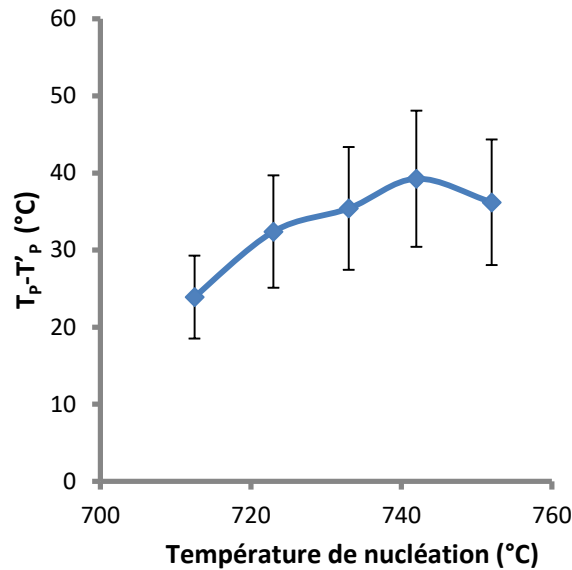


Figure 2-13 : Évolution de la différence $T_p - T'_p$ en fonction de la température de nucléation.

Comme le montre le graphe ci-dessus, dans cette expérience la température maximum de nucléation se situe autour de 740 °C. La valeur du maximum de nucléation obtenue dans cette étude est supérieure d'une trentaine de degrés à celle obtenue pour des verres de compositions proches (3 BaO - 5 SiO₂ et BaO - 2 SiO₂) [5, 6]. Ce constat, cumulé à la grande variabilité des mesures, met en doute la validité de la technique pour déterminer précisément la température de nucléation maximum. Il a donc été décidé d'utiliser une méthode alternative (mais plus longue à mettre en œuvre) pour étudier la nucléation.

2.3.1.2 Par observation optique

L'étude de la nucléation est impossible par microscopie optique car les germes à l'origine des cristaux font quelques Å. Cependant quand la nucléation et la cristallisation s'effectuent dans différentes gammes de température, comme c'est le cas avec le verre étudié, il est possible d'utiliser la méthode de Tammann [38]. Cela consiste à faire une première étape de nucléation suivie d'une courte étape de cristallisation servant à développer les cristaux jusqu'à une taille visible. Le microscope *Keyence VHX-5000* peut obtenir une série d'images focalisées à différentes profondeurs ce qui va permettre de compter le nombre de sphérulites dans un volume donné. Cette technique est relativement simple mais elle demande beaucoup de temps car il faut compter une à une les sphérulites sur toutes les images. C'est pourquoi une routine a été développée pour automatiser cette tâche (Annexe 1).

L'influence de la température de traitement sur la nucléation a été étudiée dans un premier temps. Un four tubulaire a été utilisé pour faire le traitement de nucléation d'une durée de 8 h à température constante (des essais préliminaires nous ont montré que ce temps permettait d'étudier une grande gamme de température). Les cristaux ont ensuite été « développés » par un traitement thermique de 30 min à 825 °C car cela permet d'obtenir des sphérulites de $\approx 10 \mu\text{m}$ de diamètre ce qui est suffisant pour une observation au microscope optique tout en étant suffisamment petit pour empêcher le contact entre 2 sphérulites en croissance. Les sphérulites ont ensuite été comptées et la densité de nucléi a été déduite à partir du nombre d'images acquises (i.e. du volume sondé). Comme le montre la Figure 2-14, la température maximum de nucléation est située

autour de 700 °C. Cela est en bon accord avec les températures déterminées par la méthode de Tammann sur des verres de compositions proches [5, 6].

L'influence du temps de traitement de nucléation a été scrutée de manière similaire. Pour cela, la température à 720 °C a été choisie de façon arbitraire et la durée de nucléation a été modifiée entre 4 h à 9 j (Figure 2-15). Même si cette température est différente du maximum de nucléation, elle permet une étude sur une large gamme de temps par microscopie optique (i.e. la transparence est conservée). Il a ainsi été montré que si le nombre de germes augmente avec le temps de traitement, la densité de cristaux augmente de moins en moins à mesure que le traitement de nucléation est long. La densité de sphérulites étant en bon accord avec une évolution en fonction de la racine carrée du temps ($R^2=0,91$) cela indique que la nucléation est limitée par la diffusion.

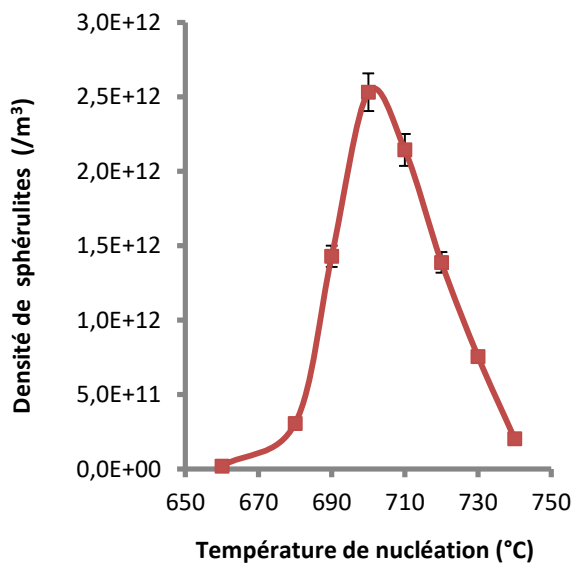


Figure 2-14 : Évolution de la densité de sphérulites en fonction de la température pour un temps de nucléation de 8 h.

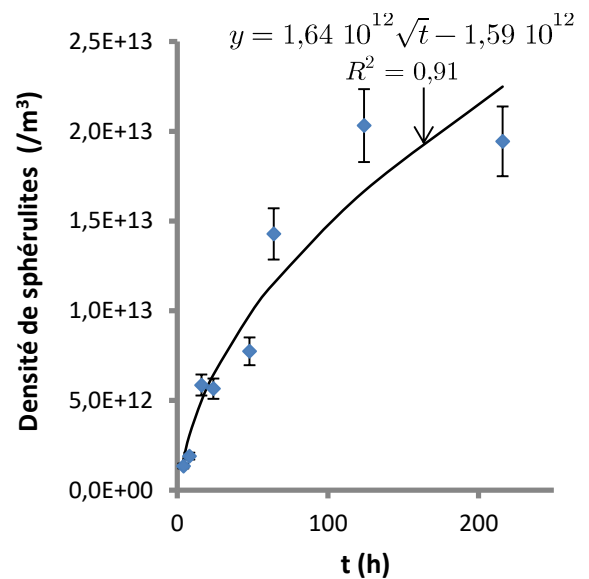


Figure 2-15 : Évolution de la densité de sphérulites en fonction du temps de nucléation à 720 °C.

2.3.1.3 Évolution de la viscosité lors de la nucléation

Il est clair que le nombre de nouveaux nucléi diminue avec le temps de traitement. Nous avons voulu voir si cela était dû à un changement de la viscosité. En effet, ce paramètre rentre en compte dans la théorie de la nucléation dans le cadre de la CNT.

Pour mesurer l'évolution de la viscosité en fonction du temps, une expérience de fluage a été réalisée avec le dilatomètre *L75 PT Vertical* de *Linseis*. Pour cela une éprouvette de dimension 1,66 x 1,72 x 9,3 mm a été préparée. Puis une pression de 50 kPa a été appliquée sur cette éprouvette par l'intermédiaire de pistons en alumine. Pour limiter la nucléation durant la montée en température et reproduire les conditions de chauffage dans le cas de l'étude de nucléation, la température est augmentée à 50°C/min jusqu'à 700 °C (le maximum de nucléation). Avec l'équation {2-4}, la déformation de l'échantillon est ensuite tracée en fonction du temps (Figure 2-16). Il est visible qu'après une première étape de transition d'environ 8 h, la déformation évolue de façon non-linéaire (Figure 2-16). Ceci est assez étonnant car cela devrait être une étape de fluage stationnaire

où la déformation devrait évoluer linéairement avec le temps. Cela suggère une évolution structurale du verre pendant l'étape de nucléation. Le déplacement durant la 2^{ème} étape de fluage a été modélisé par une fonction polynomiale d'ordre 3 ($R^2 = 0,999$). La loi de Trouton (équation {2-5}, [39]) a ensuite permis de déterminer l'évolution de la viscosité en fonction du temps (Figure 2-17).

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \quad \{2-4\}$$

$$\eta = \frac{\sigma}{3\varepsilon} \quad \{2-5\}$$

La T_g correspond à une viscosité de 10^{12} Pa.s et a été déterminée par DSC à 717 °C. Après 8 h la viscosité est de $8,3 \times 10^{12}$ Pa.s, cela est cohérent avec le fait que le traitement de nucléation à 700 °C est fait sous la T_g . Ensuite la viscosité évolue à partir de cette valeur quasi-linéairement avec le temps. La relaxation structurale qui se traduit par une augmentation de la viscosité du verre [40], a lieu en quelques heures pour des températures proches de la T_g . Cette étude dure plusieurs jours, la relaxation structurale a donc eu lieu au début de l'expérience et la variation de viscosité observée tout au long de l'expérience est significative d'une modification du réseau vitreux. L'étude par microscopie optique nous a montré un ralentissement de la cinétique de nucléation en fonction du temps de traitement. Ce dernier est corrélé avec la modification de la viscosité qui ralentit les déplacements atomiques. Une étude de la nucléation par MET a été effectuée pour caractériser les germes et permettre de mieux comprendre l'augmentation de la viscosité et le ralentissement de la nucléation avec le temps.

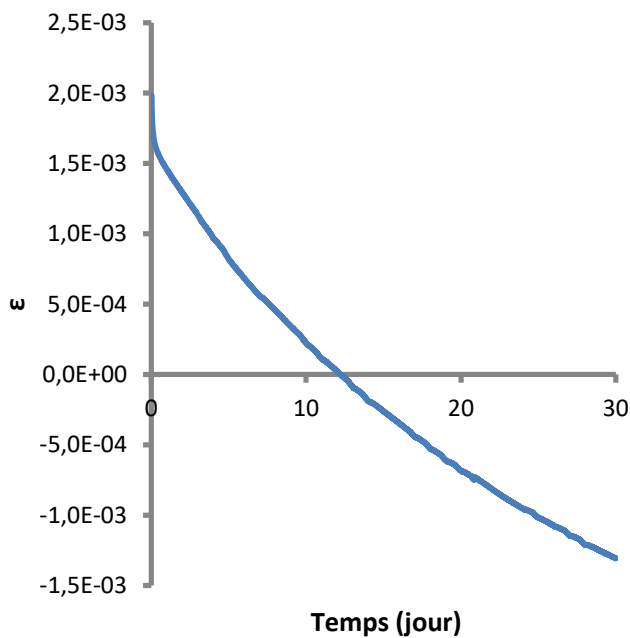


Figure 2-16 : Fluage du verre B₂S₃-A en fonction du temps pour un traitement thermique à 700°C.

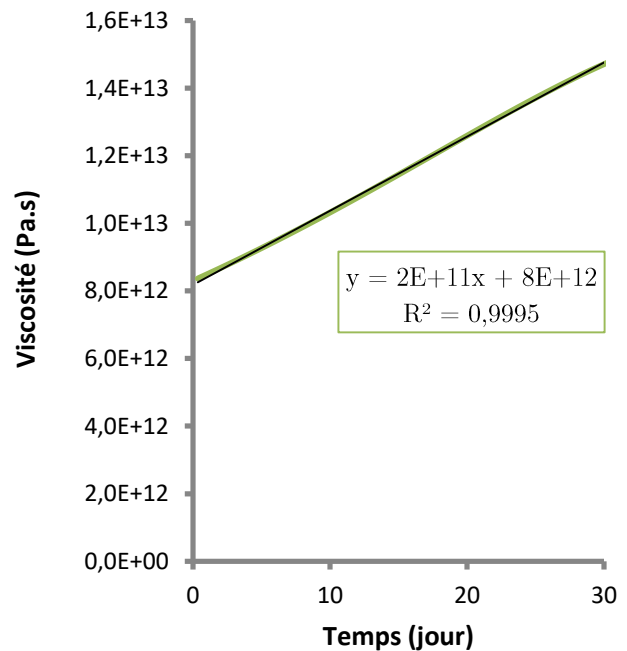


Figure 2-17 : Évolution de la viscosité en fonction du temps à 700°C.

2.3.1.4 Étude des nucléi par microscopie électronique

Afin de comprendre ce qui pourrait déclencher cette augmentation de la viscosité avec le temps, un échantillon nucléé pendant 3 semaines à 700 °C a été observé par MET (*JEOL 2100 LaB6*) à Rennes. L'observation a été effectuée sur des morceaux de verre après broyage dans de l'éthanol.

La Figure 2-18a, montre un monocristal aciculaire dont l'aspect de surface est endommagé par le broyage. Ce n'est pas réellement un monocristal car son cliché de diffraction (Figure 2-18d) montre clairement des tâches de diffraction assez larges, ce qui prouve la présence de cristaux faiblement désorientés. Cela est en adéquation avec la cristallisation et la croissance sphérulitique présentée par Keith et al. {Keith, 1963 #607} et rejoint l'observation de Takahashi et al. {Takahashi, 2010 #424} qui ont observé la nucléation sous forme de sphérulite dans le verre 60 SiO₂ – 40 BaO.

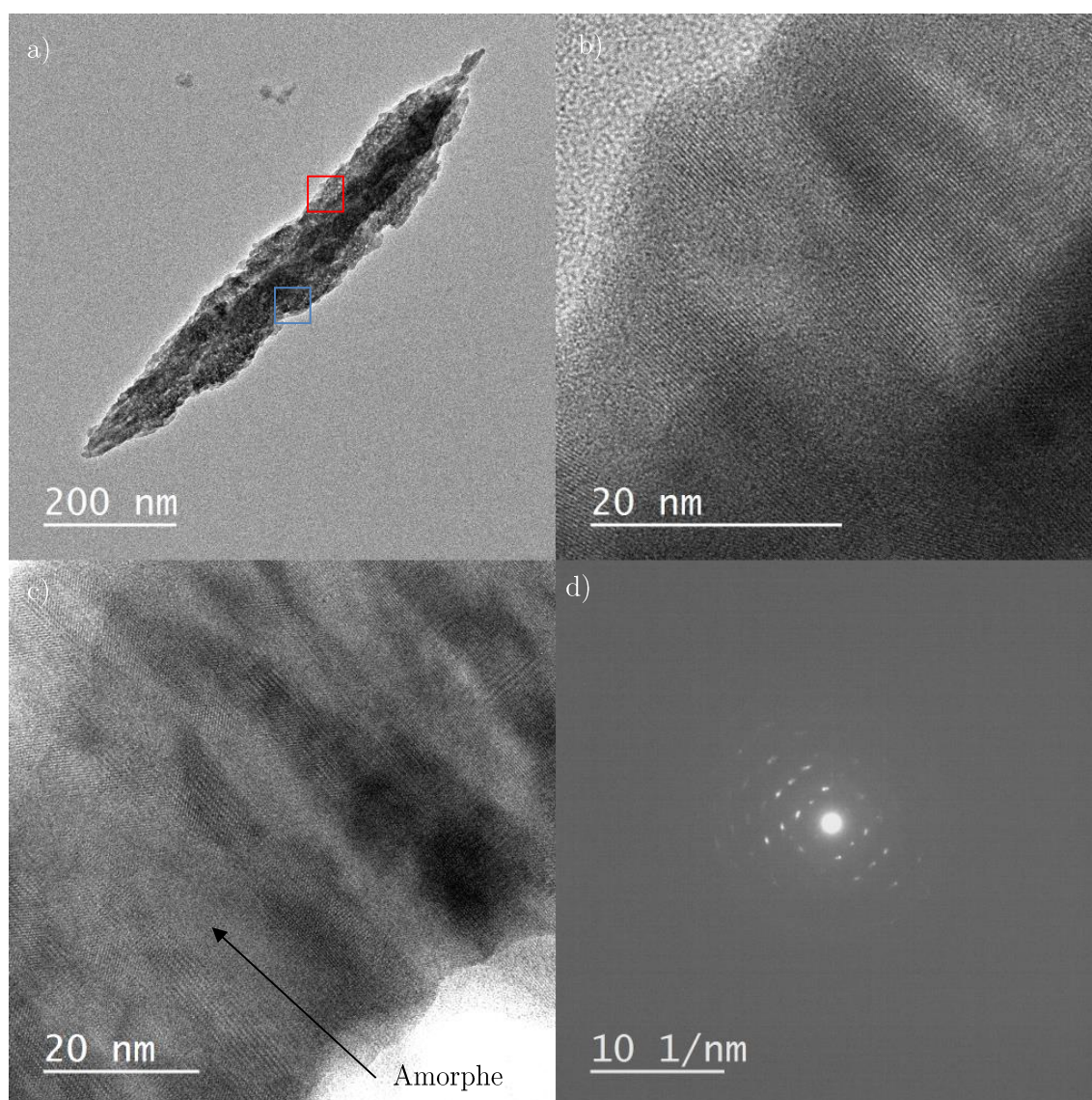


Figure 2-18 : a) Image MET d'un "monocristal". b) Image HRTEM du carré rouge de l'image a. c) Image HRTEM du carré bleu de l'image a. d) Cliché de diffraction de l'image b).

Les images HRTEM montrent que l'arrangement spatial de certaines zones est interrompu par des zones amorphes dues au broyage (Figure 2-18b et c). L'espacement entre les franges dans les zones organisées est compris entre 3 et 3,2 Å. L'analyse EDS de la composition de ce germe montre une très forte proportion de baryum et d'oxygène (Tableau 2-3, Zone 1) avec une moindre quantité de Si et Ca. De cette observation, nous avons conclu que ce nucléus est formé d'un oxyde de baryum. Cela provient de la forte mobilité des atomes de Ba aux températures sous la T_g dans les systèmes silicatés [41]. Ceci concorde avec les observations de plusieurs auteurs qui ont montré indirectement que la nucléation dans les verres démixés du système BaO-SiO₂ était due à des zones riches en baryum [17, 18]. La présence de silicium n'est pas très étonnante car c'est l'un des composants du verre, il est donc probable que des résidus de verre se situent à la surface du nucléus. La présence de Ca est plus inattendue mais peut s'expliquer par la présence d'impureté de CaO contenue dans les précurseurs (quelques 0,01 %_m de Ca).

Il est bon de constater que la taille du germe observé (longueur 800x120 nm) est très grande par rapport à celle des nucléi communément visualisés dans les autres systèmes, car ces derniers ont des tailles de l'ordre de la dizaine de nm [42]. La durée du traitement de nucléation (3 semaines) peut expliquer que les nucléi ont pu se développer et atteindre des tailles si importantes.

Atomes	Théorie	Zone 1	Zone 2	Zone 3
O	61,5	78,2 ± 1,0	73,6 ± 3,4	62,9 ± 4,4
Si	21,8	2,4 ± 0,4	24,1 ± 2,3	22,7 ± 6,3
Al	14,5	18,1 ± 0,7	1,1 ± 0,8	12,5 ± 3,9
Ca	2,3		0,7 ± 0,6	1,8 ± 0,7
Ba		1,4 ± 0,1		
Si/Ba		0,2 ± 0,2	25,7 ± 14,1	2,1 ± 1,3

Tableau 2-3 : Compositions de différentes zones mesurées par EDS. Zone 1 : Nucléi aciculaire. Zone 2: Verre sur le pourtour du nucléus. Zone 3: Verre loin des nucléi. Les compositions sont la moyenne de 3 mesures distinctes.

	Distance interplanaire (Å)	Fréq. (/3)
d1	4,61 - 4,80	2
d2	3,99	1
d3	3,75 - 3,83	3
d4	3,49	1
d5	2,71 - 2,72	3

Tableau 2-4 : Moyenne dans l'espace réel des plans produisant les tâches de diffraction de la Figure 2-19. La fréquence représente le nombre de fois où la tâche a été mesurée sur les différents clichés réalisés.

Si des monocristaux ont été observés, des agrégats (Figure 2-19) ont aussi été discernés et ont donné lieu à des clichés de diffraction de polycristaux (Figure 2-20). Il est difficile de savoir si ces agglomérats sont dus au broyage ou bien sont en fait des observations de nucléi sous forme de sphérulites comme cela a été vu par Takahashi et al. [20]. La Figure 2-20, semble montrer que trois branches sont issues du même point de nucléation car chaque branche est faiblement désorientée par rapport aux autres. Cela montre aussi que les germes et monocristaux observés ne sont pas le nucléus en lui-même mais pourrait être la cristallisation d'une espèce métastable. Le « vrai » nucléus serait en fait situé à l'origine de ce cristal. L'observation d'une surface amincie ioniquement pourrait permettre de mieux comprendre la cinétique de croissance du germe car le broyage rend compliqué l'interprétation fine des images et clichés de diffraction. L'analyse des tâches de diffraction montre une bonne correspondance entre la tâche d3 (3,75 - 3,83 Å) et le paramètre de maille (a≈3,80 Å) des peroxydes de baryum (composition BaO_x avec 1,5<x<2) dans une structure tétragonale [43, 44]. La structure des nucléi doit donc être assez proche de celle d'un peroxyde de Ba.

Les compositions des zones proches des germes ont été mesurées (Tableau 2-3, Zone 2). Il a été trouvé que ces régions sont très appauvries en Ba. Ce qui est plutôt logique car cet atome ayant été concentré dans les germes, l'environnement de ces derniers s'en trouve dépourvu. Le Tableau 2-3 montre aussi que la composition du verre loin des cristaux (Zone 3 du tableau) est assez proche des valeurs théoriques. Ces deux mesures illustrent la diffusion du Ba dans le verre durant la nucléation, ce qui nous amène à déduire que ce mécanisme est celui limitant la nucléation dans ce système. Cela est aussi cohérent avec les observations macroscopiques ; car si le nombre de nucléi n'augmente pas de manière linéaire avec la durée de nucléation c'est à cause de l'augmentation du temps de diffusion du Ba induit par la concentration de ces atomes dans les monocristaux. La viscosité du verre augmente à cause de l'apparition des zones riches en silice qui sont très visqueuses et de la présence de nucléi qui empêche le verre de fluer librement.

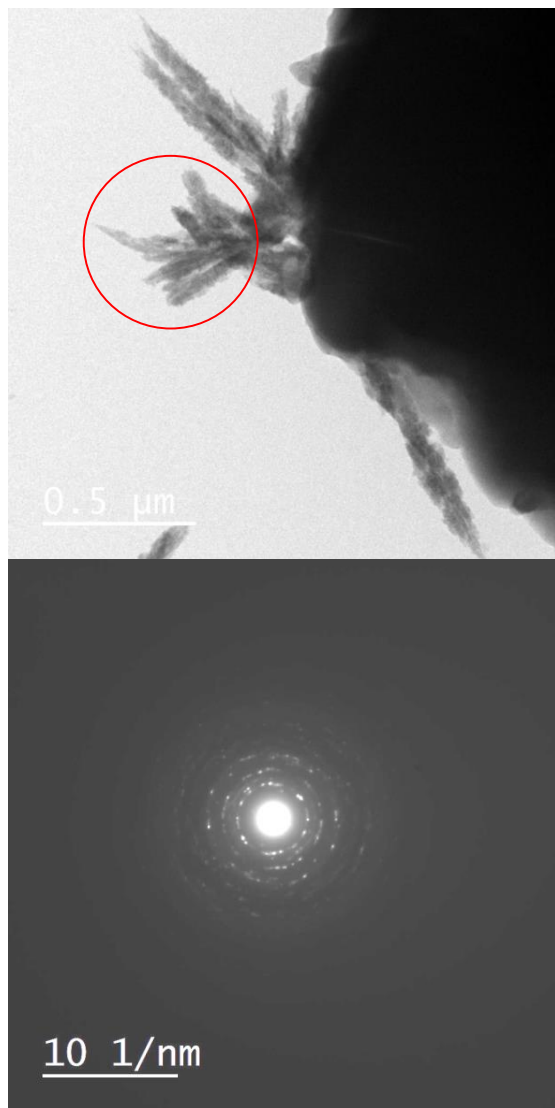


Figure 2-19 : Image MET d'un agglomérat de germes et du cliché de diffraction effectué dans le cercle rouge.

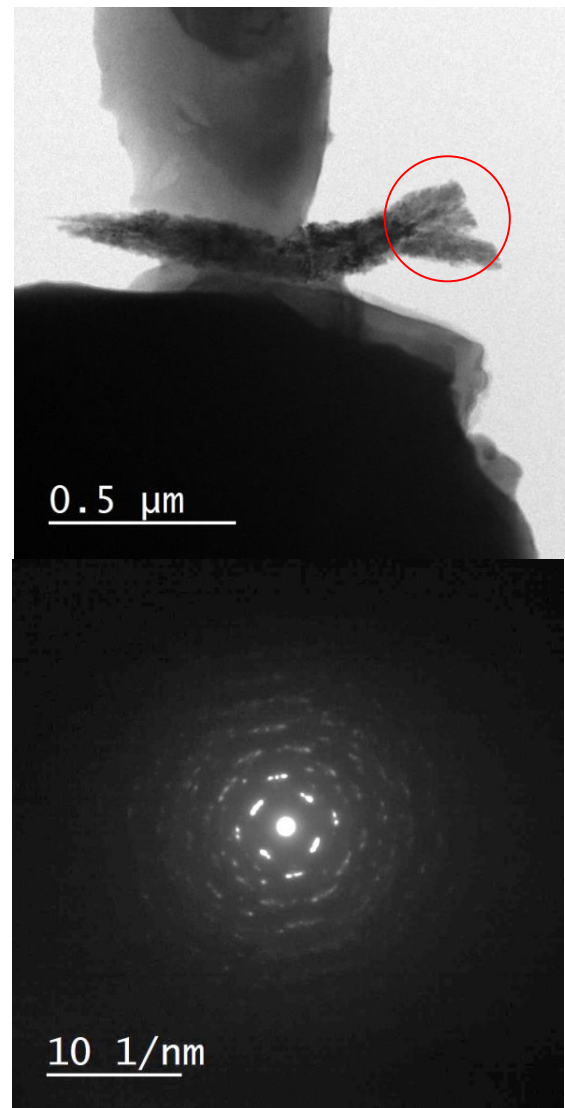


Figure 2-20 : Image de 3 germes et du cliché de diffraction obtenu dans le cercle rouge.

Au cours des observations par MEB, il a parfois été observé au centre des sphérulites, des centres de cristallisation dont la nature semble complètement différente du reste de l'échantillon (Figure 2-21). Une analyse EDS de ces zones a révélé que ces centres de nucléation étaient composés uniquement de platine. Le

platine est un agent nucléant relativement bien identifié [45, 46] et provient sans aucun doute du creuset en platine rhodié utilisé lors de la fusion. Cette dernière hypothèse est confirmée par la mesure de l'évolution de la masse du creuset qui diminue de ≈ 35 mg à chaque production de verre où la température est > 1500 °C. La nucléation par le Pt est très minoritaire par rapport à celle par les cristaux enrichis en Ba.

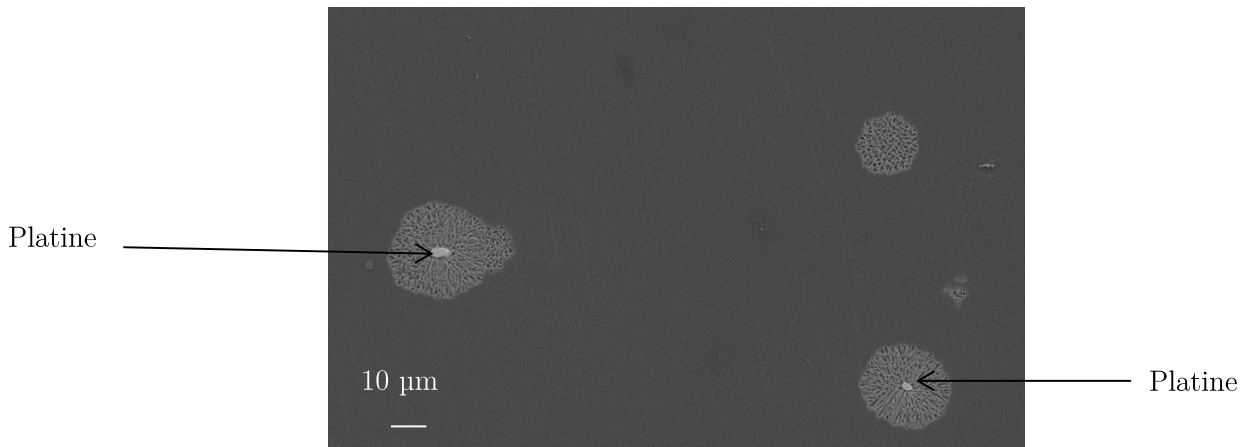


Figure 2-21 : Sphérulites cristallisées à partir de noyaux de platine.

2.3.2 Étude de la cristallisation

2.3.2.1 Influence de la température et du temps de traitement

Dans le cas de vitrocéramiques translucides ou transparentes, la microscopie optique (MO) est un outil de choix car elle permet d'observer directement les cristaux. Comme nous le verrons par la suite, notre système possède cette particularité et nous avons ainsi pu utiliser le microscope *Keyence VHX-5000* pour étudier l'influence des différents traitements thermiques effectués.

La cristallisation dans les verres du système BaO-SiO_2 peut avoir lieu sous la forme de sphérulites, c'est-à-dire que les cristaux s'arrangent en forme de sphère [5, 45]. Il en est de même dans le verre de composition stœchiométrique $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$. [20]. Ce même type de cristallisation a été constaté dans le volume et en surface de nos échantillons. La cristallisation de surface et de volume s'effectue à la même vitesse car l'épaisseur de la couche de surface est quasiment équivalente au rayon de la sphérulite (Figure 2-22). La cristallisation en volume étant plus facilement observable après polissage de la surface, seule cette dernière sera étudiée en MO.

Il a été démontré par Lewis et al. que le temps et la température de traitement pouvait influencer la morphologie des cristaux de BaSi_2O_3 [19]. Ainsi quand la cristallisation est prolongée ou effectuée à haute température les sphérulites recristallisent sous une forme aciculaire. Il est donc apparu nécessaire d'étudier l'influence de la température et du temps de traitement sur la cristallisation.

La taille moyenne du rayon des sphérulites (Figure 2-23) en fonction de la température a d'abord été étudiée. En MO l'observation est restreinte à une certaine gamme de température car quand la croissance est très rapide les sphérulites vont s'enchevêtrer et il va être impossible de faire une mesure de leur diamètre. Ainsi au-delà de 875 °C aucune mesure n'a pu être effectuée. À contrario, quand la température de cristallisation est

faible le diamètre des sphérulites est trop petit pour être observable au MO ($<5 \mu\text{m}$). Il n'a pas été possible de mesurer le rayon des sphérulites pour une température inférieure à 815°C .

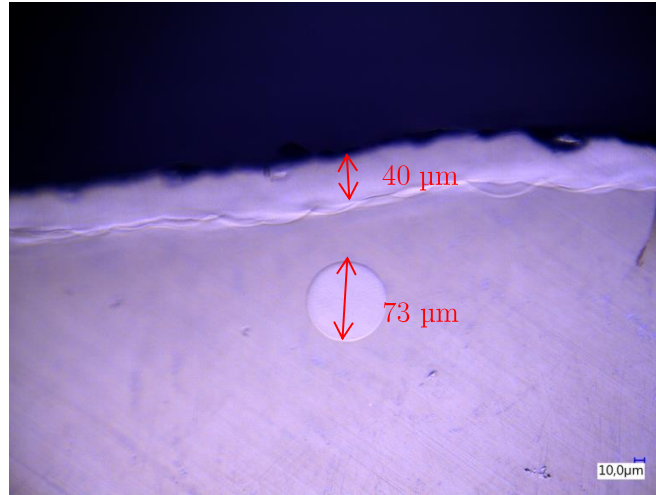


Figure 2-22 : Image de la cristallisation surfacique et volumique des verres $\text{B}_2\text{S}_3\text{-A}$.

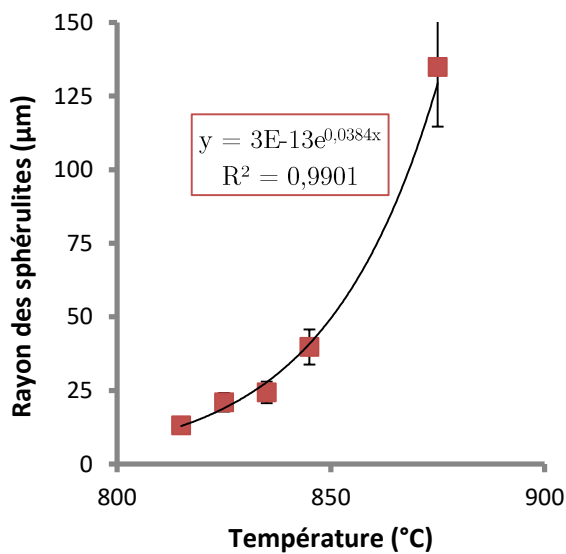


Figure 2-23 : Rayon moyen des sphérulites en fonction de la température de traitement pour une durée d'1 h.

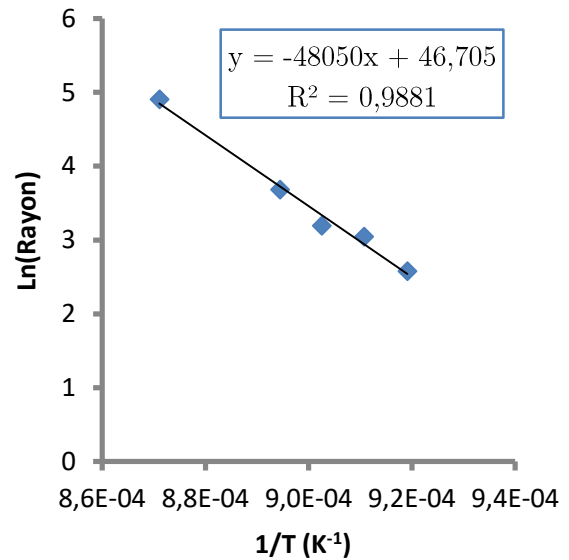


Figure 2-24 : Logarithme népérien du rayon des sphérulites en fonction de l'inverse de la température.

Comme la Figure 2-23 permet de le voir, le rayon des sphérulites augmente exponentiellement avec la température. Cela témoigne d'un phénomène thermiquement activé. Or la CNT (voir Chapitre 1) montre aussi que la cristallisation évolue exponentiellement (équation {2-6}) avec l'inverse de la température. Nous allons donc pouvoir essayer de déterminer expérimentalement l'énergie d'activation de la cristallisation dans le cadre de la CNT. Pour cela l'évolution du $\ln$ du rayon a été tracée en fonction de l'inverse de la température (Figure 2-24). La régression linéaire de la droite obtenue est de bonne qualité ($R^2 \approx 0,99$), ce qui témoigne d'une bonne adéquation avec le modèle de la CNT. L'équation de l'évolution du rayon en fonction de la température est ensuite déduite (équation {2-7}) dans la gamme de température 815 à 875°C . Cette dernière permet une extrapolation aux températures légèrement inférieures et supérieures.

$$C(T) = A \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{k_B T}\right) \left(1 - \exp\left(\frac{\Delta G_V}{k_B T}\right)\right) \quad \{2-6\}$$

Où T est la température, k_B la constante de Boltzmann, ΔG_D l'énergie nécessaire à un atome pour s'attacher au cristal, ΔG_V est la variation d'énergie libre entre le liquide et le cristal.

$$r(T) = 1,92 \times 10^{20} \exp\left(-\frac{48857}{T}\right) \quad \{2-7\}$$

L'équation {2-7}, permet aussi de déduire l'énergie d'activation ($E_{microscopie}$) de la cristallisation à partir de la constante située dans l'exponentielle. Cette énergie peut être assimilée à ΔG_D en considérant que le degré de surfusion dans la gamme de température étudiée est très important. Cela implique que la 2^{ème} exponentielle de l'équation {2-6} tend vers 0 et ΔG_D vaut alors 400 ± 56 kJ.mol⁻¹. Dans la littérature, Bansal et al. ont trouvé une valeur d'énergie d'activation de 558 kJ.mol⁻¹ pour un verre de composition : 45 SiO₂ – 20 BaO – 19 Al₂O₃ – 0,5 MoO₃ [30]. Dans sa thèse Mezeix a étudié la cristallisation de fresnoite (Ba₂TiSi₂O₈) dans un verre de composition 30 BaO – 20 TiO₂ – 50 SiO₂ et a trouvé que l'énergie d'activation de la cristallisation surfacique dans ce verre est de 469 kJ.mol⁻¹ [47]. Dans les verres stœchiométriques au disilicate de baryum, l'énergie d'activation de la cristallisation a été déterminée entre 200 et 230 kJ.mol⁻¹ [6, 48]. Nous pouvons donc voir que notre valeur est située entre ces extrêmes. La température de 825 °C a été choisie pour étudier l'influence du temps de cristallisation. En effet, à cette température, la vitesse de croissance est intermédiaire ce qui permet d'étudier une large gamme de temps par MO. L'évolution du rayon des sphérulites a donc été mesurée en fonction du temps en faisant varier la durée du traitement thermique à 825°C (Figure 2-25).

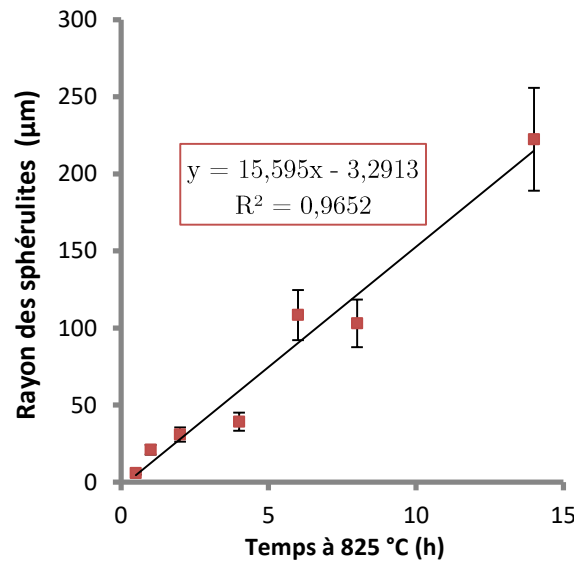


Figure 2-25 : Rayon des sphérulites en fonction du temps de traitement à 825 °C. L'erreur sur la mesure du rayon est de 15 %.

Selon la Figure 2-25, nous pouvons voir que la taille des sphérulites augmente de façon linéaire avec le temps de traitement (R^2 de 0,96). Cela revient à dire que le mécanisme limitant (ou contrôlant) la réaction est l'adjonction d'atomes à l'interface du cristal [49]. Le temps d'induction de la cristallisation à cette température peut aussi être évalué à 12,6 min, ce qui est comparable à la valeur trouvée (à 570°C) par Deubener et al. pour un verre de disilicate de lithium [50]. Par ailleurs, ce comportement linéaire est typique de la cristallisation

sphérulitique comme l'ont montré Keith et al. [21]. Par conséquent, le volume (V) d'une sphérulite évolue, à 825 °C, avec le temps (t , en heure) selon l'équation {2-8}.

$$V(t) = \frac{4}{3}\pi (15,227 * t)^3 \quad \{2-8\}$$

Les points de la Figure 2-25 ne sont pas totalement bien alignés même si le coefficient de régression est proche de 1. Cela suggère que des hétérogénéités de composition existent toujours dans le verre malgré les différentes coulées. Nous avons d'ailleurs pu le constater dans certains échantillons où deux tailles de population de sphérulites étaient présentes.

Avec les observations directes de la croissance en fonction de la température et du temps, nous sommes maintenant en mesure de contrôler assez précisément la taille des sphérulites.

2.3.2.2 Détermination de l'énergie d'activation par méthode calorimétrique

Comme il a été vu, la microscopie optique permet seulement d'étudier la cristallisation dans une gamme de température assez restreinte car la transparence doit être conservée. Pour nous permettre de sonder une plus large gamme de température, la méthode calorimétrique empirique de Ray et al. [51] a été appliquée. Cette technique de DSC repose sur un cycle thermique prédéterminé. Tout d'abord, un palier à la température de cristallisation (T_C) est réalisé après une montée en température à 20 °C/min. Ce dernier est suivi par une trempe, un palier à T_g et une rampe de température rapide à 40 °C/min (Figure 2-26). Lors de la dernière rampe, l'aire du pic exothermique de cristallisation est proportionnelle à la proportion non cristallisée de l'échantillon [51]. Les mesures par calorimétrie sont très sensibles à la forme, au type (poudre ou massif) et à la masse des échantillons utilisés [52]. Pour contrôler cela au mieux et limiter l'influence de la cristallisation de surface, des échantillons massifs de même dimension et masse (30 ± 3 mg) ont été utilisés pour les différentes T_C .

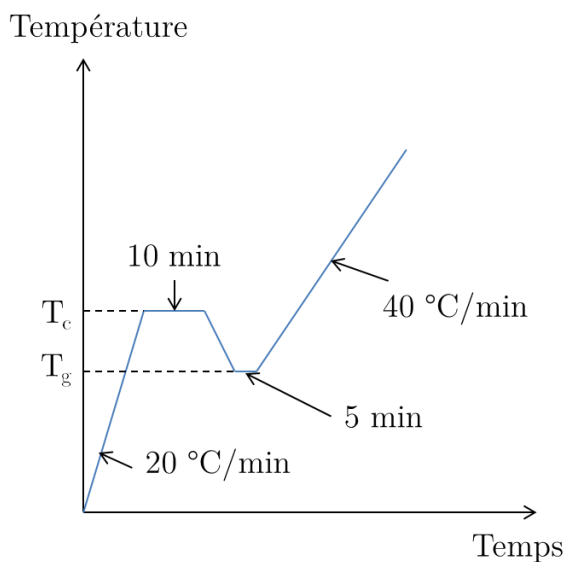


Figure 2-26 : Cycle de chauffage par la méthode de Ray et al.

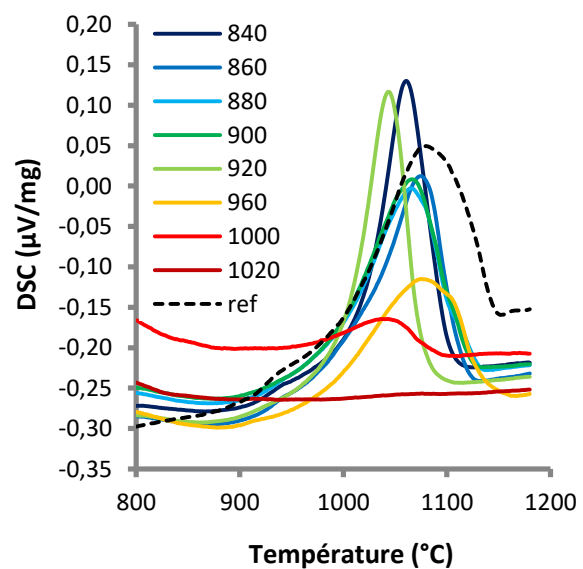


Figure 2-27 : Pics de cristallisation en fonction de la température du palier de cristallisation T_C .

La variation de T_C permet de voir que l'aire du pic de cristallisation diminue avec l'augmentation de la température de palier de cristallisation. Ceci est conforme aux observations microscopiques car la température provoque une cristallisation plus rapide durant le palier et ainsi une diminution de l'aire du pic de cristallisation lors de la 2^{ème} rampe. En traçant la différence entre l'aire du pic de cristallisation sur un échantillon n'ayant pas subi de traitement de cristallisation (A_0) et l'aire du pic de cristallisation à chaque T_C , il est possible d'étudier plus précisément l'évolution de la vitesse de croissance des cristaux avec la température. L'erreur de mesure (2 $\mu\text{V}/\text{mg}$) a été déterminée en effectuant deux fois de suite la mesure faite à $T_C=1000^\circ\text{C}$.

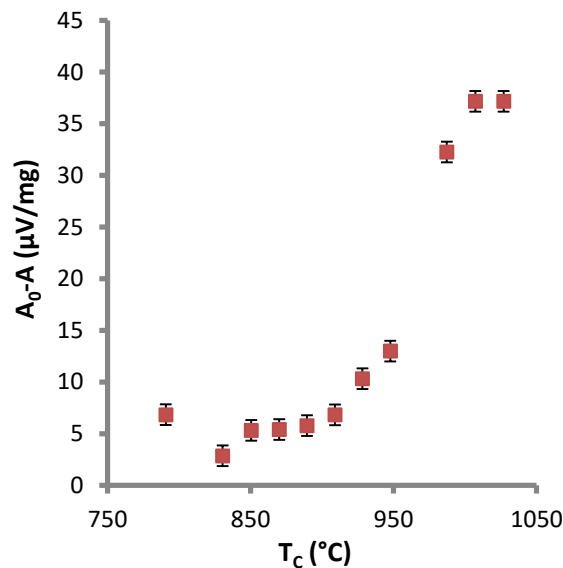


Figure 2-28 : Évolution de la différence d'aire des pics de cristallisation en fonction de T_C .

Comme le montre la Figure 2-28, la différence d'aire évolue de manière significative après 890°C et sature après 1000°C . Avant 890°C , un palier est observé autour de $5 \mu\text{V}\cdot\text{g}^{-1}$ ce qui ne permet pas vraiment d'aller plus loin et de déterminer la température de début de cristallisation. Il n'a pas été possible avec cette méthode d'étudier les températures supérieures à 1000°C car la cristallisation totale du matériau a lieu lors de la première étape du cycle thermique (la montée en température + le palier + la trempe). En effet, la montée et la descente en température à partir et jusqu'à T_g peuvent représenter une durée non négligeable comparée au temps de palier de 10 min (le temps de montée augmente de 5 min quand T_C augmente de 100°C). Il est très compliqué d'estimer la quantité de verre cristallisée durant ces temps de transition et il n'est pas possible de remonter à l'énergie d'activation à partir de ces mesures.

La méthode de Ray et al. est relativement rapide à mettre en place mais ne permet pas une étude précise des mécanismes de cristallisation. Au contraire des méthodes calorimétriques basées sur la théorie JMAK. Cette théorie, fruit de la collaboration entre Johnson – Mehl – Avrami et Kolmogorov au début des années 40, est très générale car elle s'applique à toutes les transitions de phase dans les solides (cristallisation, changement de phase...) et permet d'identifier le type et les mécanismes de cristallisation. En effet, cette théorie considère l'apparition d'une phase β dans une phase α en fonction du temps (voir {2-9}). Les hypothèses principales

sont que l'apparition de la nouvelle phase ne génère pas de contrainte (i.e. la transformation se fait à volume constant) et que sa nucléation se fait de manière homogène.

$$1 - X_t = \exp(-kt^n) \quad \{2-9\}$$

Où X_t est l'avancement de la réaction au temps t , k une constante, t le temps depuis le début de la réaction et n l'exposant d'Avrami.

Contrairement à la CNT, qui considère une étape de nucléation et cristallisation séparée, il est bien clair que l'approche JMAK en une seule étape ne permet pas une analyse très fine de la cristallisation. Toutefois, cette méthode est beaucoup utilisée car elle permet d'identifier les paramètres d'Avrami (n et k) par mesures calorimétriques. Ainsi Kissinger [53] et Ozawa [54] ont exprimé le taux d'avancement de la réaction en fonction des paramètres de chauffage et des paramètres de cristallisation. Cependant, MacFarlan [55] et Matusita [56] ont permis de montrer que ces méthodes ne s'appliquaient que dans des cas particuliers (cristallisation surfacique pour Kissinger, taux de nucléi constant pour Ozawa) et ont proposé une équation (voir {2-10}) généralisant l'approche en fonction de l'évolution du nombre, du type de nucléi et du mécanisme contrôlant la cristallisation. Dans cette équation deux exposants n et m permettent de décrire les différents types de nucléation et cristallisation (Tableau 2-5).

$$-\ln(1 - X_t) = Kq^{-n} \exp\left(\frac{-mE}{RT}\right) \quad \{2-10\}$$

Où K est une constante, q la vitesse de chauffage, R la constante des gaz parfaits, T la température, E l'énergie d'activation de la cristallisation.

Mécanisme de dominant la croissance Type de nucléation	Croissance contrôlée par l'interface		Croissance contrôlée par la diffusion	
	n	m	n	m
Nombre de nucléi non-constant	Ozawa (Matusita)		MacFarlan	
Croissance 3D	4	3	2,5	1,5
Croissance 2D	3	2	2	1
Croissance 1D	2	1	1,5	0,5
Nombre de nucléi constant	Ozawa		MacFarlan	
Croissance 3D	3	3	1,5	1,5
Croissance 2D	2	2	1	1
Croissance 1D	1	1	0,5	0,5
Nucléation de surface	Kissinger		MacFarlan	
	1	1	0,5	0,5

Tableau 2-5 : Tableau résumant les différentes valeurs des exposants n et m en fonction des types de nucléation et cristallisation.

De l'équation {2-10} et du Tableau 2-5, il découle que 3 paramètres (E , m et n) sont nécessaires pour décrire la cristallisation. Ainsi la détermination de l'énergie d'activation ne pourra se faire que si les mécanismes de croissance et nucléation sont connus. Pour le verre B_2S_3 -A, la nucléation évolue avec le temps, la croissance est

sous forme sphérulitique (i.e. en 3D) et le mécanisme qui contrôle la croissance est interfacique donc les paramètres n et m ont été définis à 4 et 3 respectivement. Ces derniers étant connus, l'énergie d'activation peut être déterminée en utilisant le modèle JMAK.

Pratiquement, cela nécessite d'acquérir la cinétique de cristallisation pour différentes rampes de température. L'utilisation d'échantillons massifs permet de limiter l'influence de la nucléation de surface, c'est pourquoi des morceaux de verre de 42 ± 2 mg ont été découpés et ont été soumis à une rampe de température q comprise entre 1 et 40 °C/min. La DSC a ensuite enregistré la quantité de chaleur échangée par l'échantillon pendant la rampe. Le taux d'avancement de la réaction en fonction de la température T (noté X_T) a pu être déterminé à partir des courbes obtenues avec le logiciel *Proteus* développé par *Netzsch*. Pour cela, l'aire sous la courbe (A_T , aire comprise entre les températures de début de cristallisation (T_0) et T) est mesurée et est ramenée à l'aire totale (A_{tot}) du pic de cristallisation (schéma de la Figure 2-29a). Les températures de début et de fin (T_f) de cristallisation sont importantes pour le calcul des aires. Pour les déterminer, la dérivée du signal est calculée et deux lignes de base sont tracées de part et d'autre du pic (Figure 2-29b). La température initiale/finale de la cristallisation est identifiée au moment où la dérivée s'éloigne/se rapproche de la ligne de base initiale/finale. À la suite de ça, le taux d'avancement est déterminé par le logiciel qui calcule automatiquement le ratio des aires en fonction de la température (Figure 2-29b).

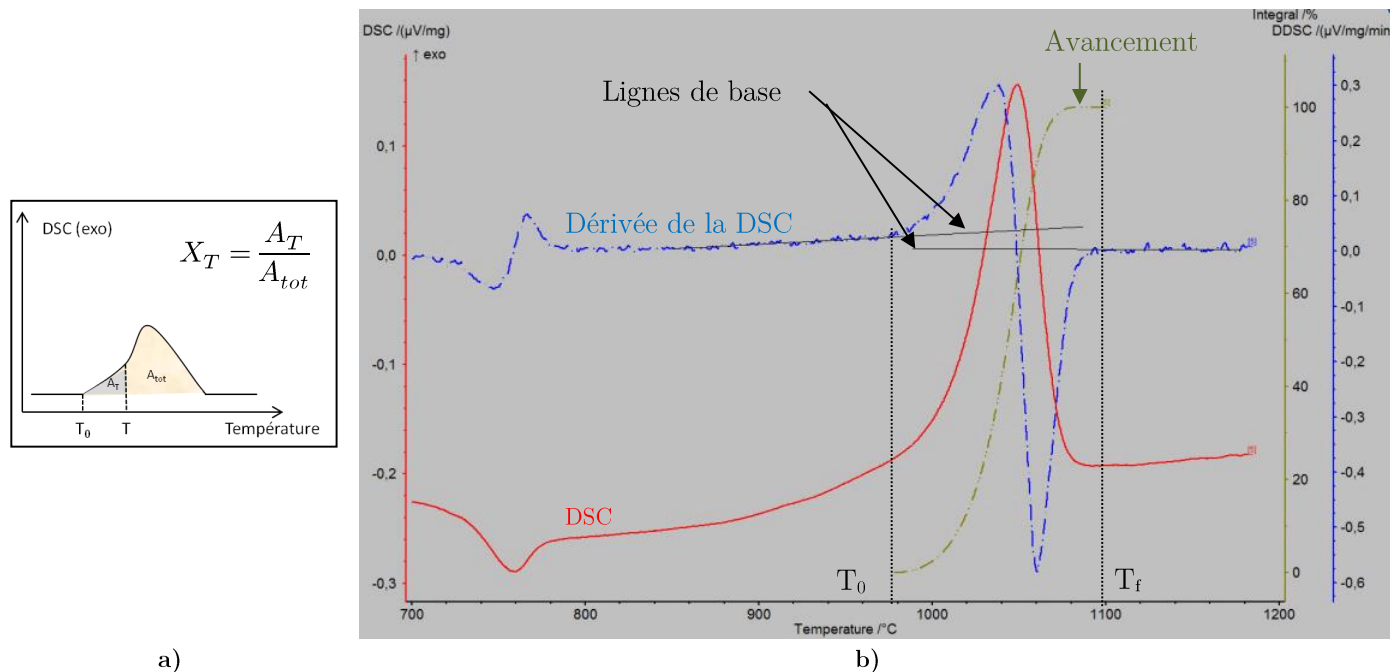


Figure 2-29 : a) Schéma représentant l'avancement de la cristallisation. b) Capture d'écran du logiciel Proteus montrant la courbe (en rouge) de DSC à 30 °C/min d'un échantillon massif de verre B₂S₃-A. La dérivée du signal est tracée en bleu et la courbe verte représente l'avancement de la cristallisation. Les courbes noires sont les lignes de base de la dérivée permettant de trouver T_0 et T_f .

Connaissant l'avancement de la réaction en fonction de la rampe (Figure 2-31), les valeurs de n et m (4 et 3), l'énergie d'activation peut être déterminée par l'équation {2-11} à partir de la pente (a) des courbes représentant le logarithme népérien de la rampe de température en fonction de l'inverse de la température (Figure 2-32).

$$E_{DSC_{Matusita}} = -a * \frac{n}{m} \quad \{2-11\}$$

Nous pouvons remarquer que l'énergie d'activation évolue linéairement en fonction du taux d'avancement (R^2 de 0,95) et que sa valeur moyenne est de 468 kJ.mol⁻¹ ; la valeur $E_{DSC_{Matusita}}$ est donc comparable à $E_{microscopie}$ (400 ± 50 kJ.mol⁻¹). Cela justifie la validité de l'approche de Matusita et des valeurs choisies pour n et m . L'évolution de l'énergie d'activation en fonction du taux d'avancement est une tendance assez surprenante qui pourrait en fait témoigner d'un changement du type de cristallisation. En effet, il n'est pas aberrant de penser qu'une fois que les sphérulites sont entrelacées, la croissance ne s'effectue qu'en surface (n et $m = 1$) ou bien que la dimension de la cristallisation diminue (cristallisation en 2D ou 1D).

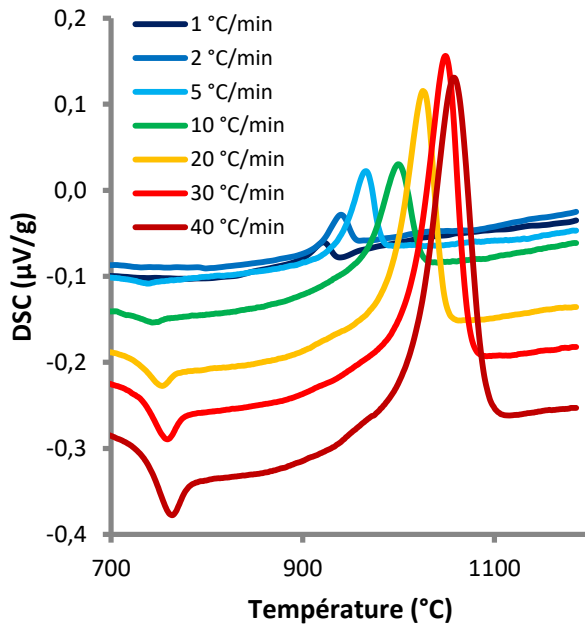


Figure 2-30 : Signal DSC pour différentes rampes de température.

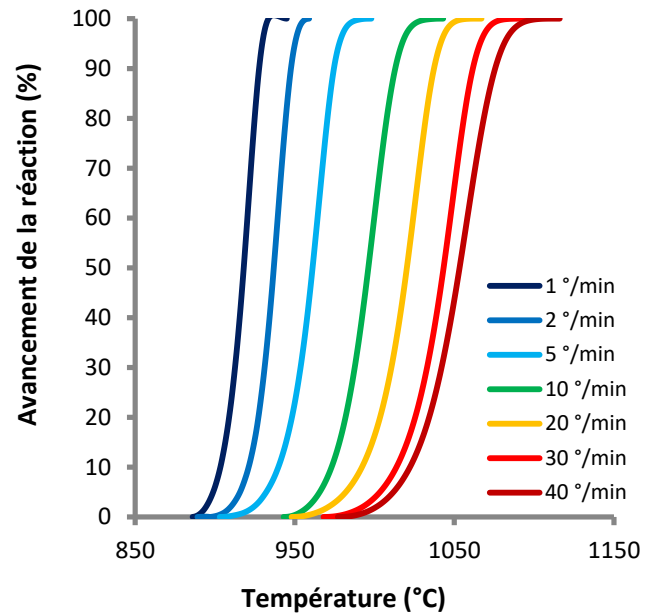


Figure 2-31 : Avancement de la cristallisation en fonction de la température et de la rampe.

Pour étudier cela, l'hypothèse d'une énergie d'activation constante avec le taux d'avancement est faite. Ainsi après avoir fixé la valeur de E à 509 kJ.mol⁻¹ (valeur à $X_T=0$ selon la régression linéaire), le ratio $\frac{n}{m}$ est calculé pour tous les avancements à partir de l'équation {2-11}. Comme il est possible de le voir dans la Figure 2-33, le ratio $\frac{n}{m}$ n'est pas constant et diminue avec l'avancement. En effet, au début de la cristallisation les sphérulites croissent en 3D (ratio $\frac{n}{m} = 1,33$) mais au fur et à mesure que la cristallisation continue, ces dernières vont s'imbriquer et seule la cristallisation 2D (ratio $\frac{n}{m} = 1,5$) est possible. Cette explication est soutenue par l'étude de Lewis et al. qui ont observé la (re)cristallisation des sphérulites (géométrie 3D) sous forme de latte (géométrie 2D) pour des avancements ou des températures élevés dans un verre BaSi₂O₃ [45].

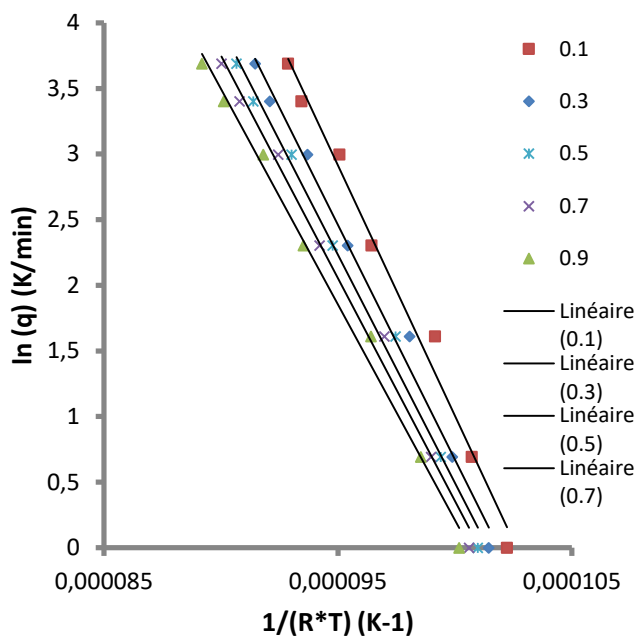


Figure 2-32 : Logarithme népérien de la rampe de température en fonction de l'inverse de la température pour différents taux d'avancement.

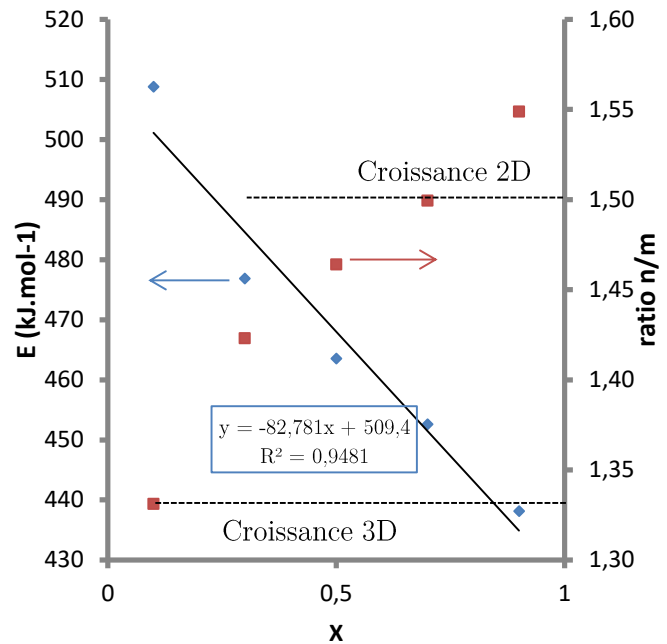


Figure 2-33 : Évolution de l'énergie d'activation pour n/m constant (bleu) et du ratio n/m pour E constant en fonction de l'avancement.

Avec les études faites dans cette partie, l'énergie d'activation de la cristallisation a été déterminée de plusieurs manières. L'observation directe et la méthode de Matusita amènent à des résultats assez similaires avec une énergie d'activation E comprise entre 400 et 500 kJ.mol⁻¹.

2.3.2.3 Étude de la structure des cristaux par DRX

La cinétique de croissance est maintenant connue avec précision, cependant la nature des espèces cristallisantes n'est pas encore déterminée. L'objectif de la synthèse de ce verre est la cristallisation de cristaux de B₂S₃, la diffraction des rayons X (DRX) a donc été utilisée. Une poudre de verre (de granulométrie 25 à 50 µm) a été soumise à une rampe de température (10°C/min) entrecoupée de palier de 10 min tous les 20 °C depuis 600 °C jusqu'à 1000 °C. Lors de chaque palier un diagramme DRX était acquis avec diffractomètre PANalytical X'Pert Powder équipé d'un système goniométrique à deux cercles en géométrie Bragg-Brentano θ - θ et muni d'un détecteur PIXcel 1D. Le générateur de rayon X, est alimenté par une tension de 40 kV et un courant de 40 mA et est composé d'une cathode en cuivre. Le signal contient un mélange de deux raies ($K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,54056$ Å) et $K_{\alpha 2}$ ($\lambda = 1,54439$ Å)) du cuivre. Un diagramme a été acquis après chauffage une fois la température redescendue à 40°C, il est noté 40-2. Les diagrammes en températures ont subi un petit décalage angulaire du fait de la dilatation thermique des poudres, nous avons donc décalé les courbes pour que les pics soient alignés avec ceux de 40-2.

Comme le montre la Figure 2-34, la cristallisation apparaît à partir de 820 °C ce qui concorde avec les observations effectuées par microscope optique (aucune cristallisation observée en dessous de 815 °C). Nous pouvons aussi remarquer que les pics deviennent de plus en plus définis avec l'augmentation de la température, ce qui témoigne d'une augmentation de la cristallisation dans l'échantillon. Trois pics caractéristiques de BaAl₂Si₂O₈ (01-088-1048) apparaissent à partir de 960 °C (ronds bleus, Figure 2-34). Pour les autres pics, il est

assez compliqué de les relier à un cristal en particulier car le faible ratio signal sur bruit, rend difficile l'analyse ; d'autant plus qu'il existe de nombreuses phases cristallines de composition proches de celle du verre qui possèdent des diagrammes de diffraction relativement similaires (Figure 2-35). Les échantillons qui seront caractérisés par la suite, sont cristallisés à des températures beaucoup plus basses (typiquement 825 °C). Le diagramme 40-2 (réalisé sur poudre) a ainsi été comparé avec ceux réalisés sur des échantillons massifs cristallisés à 825 °C pendant des durées de 24, 48 et 72 h (Figure 2-35). Étant donné que les pics les plus importants sont détectés entre 20 et 35°, l'analyse est restreinte à ce domaine angulaire.

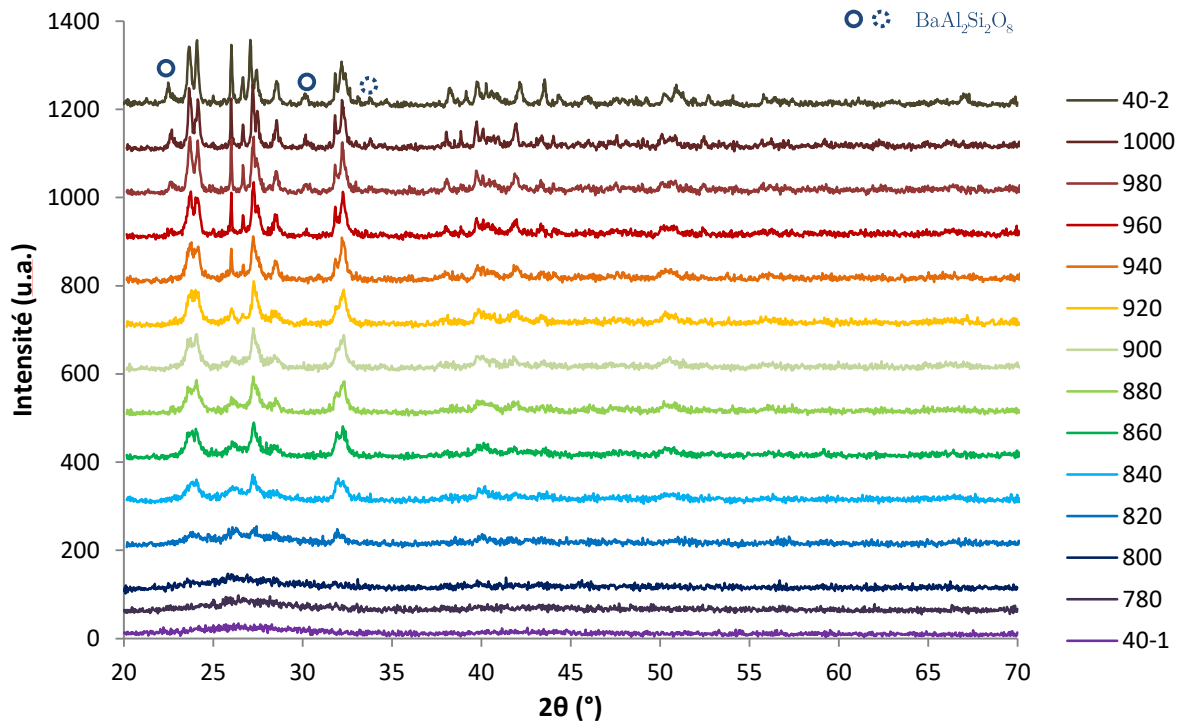


Figure 2-34 : Diagramme de diffraction de la poudre de B_2S_3-A en fonction de la température. Les pics caractéristiques de $BaAl_2Si_2O_8$ sont indiqués par les ronds bleus, l'indexation est précise quand le trait est plein ou moyenné quand le trait est en pointillé (01-088-1048).

La Figure 2-35 montre que la rampe de température jusqu'à 1000 °C et les paliers de temps à 825 °C conduisent à l'obtention du même type de cristallisation car les pics sont placés quasiment aux mêmes angles pour les deux expériences. Les pics de $BaAl_2Si_2O_8$ apparaissant à haute température ne sont pas visibles à 825 °C même pour des temps longs, nous concluons que cette espèce ne cristallise pas à basse température. En fonction du temps de traitement à 825 °C, les pics n'évoluent pas mais sont de mieux en mieux définis. Cela indique un taux de cristallisation qui augmente avec le temps ou un accroissement de la taille des cristaux. Toutefois, entre la poudre et les échantillons massifs, il faut noter que les pics dominants sont très différents dans les deux cas. En effet, dans le cas du palier de température ce sont les pics aux alentours de 32° qui sont dominants et mieux définis tandis que tout au long de la rampe de température les pics à 23° sont équivalents ou supérieurs en intensité à ceux situés à 32°. La surface a été étudiée sur les échantillons massifs et il est donc possible qu'il y ait une orientation particulière des cristaux à la surface. Cela a d'ailleurs été constaté dans un système similaire ($BaO-TiO_2-SiO_2$, [47]). La diffraction réalisée sur l'échantillon céramisé 72 h présente les pics les mieux définis. C'est donc celle qui a été étudiée en détails. Avec cette courbe, il est possible de constater

que parmi les cristaux du système BaO-SiO₂, Ba₂Si₃O₈ semble être le cristal présentant les pics de diffraction qui correspondent le mieux à ceux observés (Figure 2-36). Les pics situés à 32° sont beaucoup plus intenses que ceux de la référence, ce qui semble indiquer une orientation préférentielle selon le plan (2 0 4).

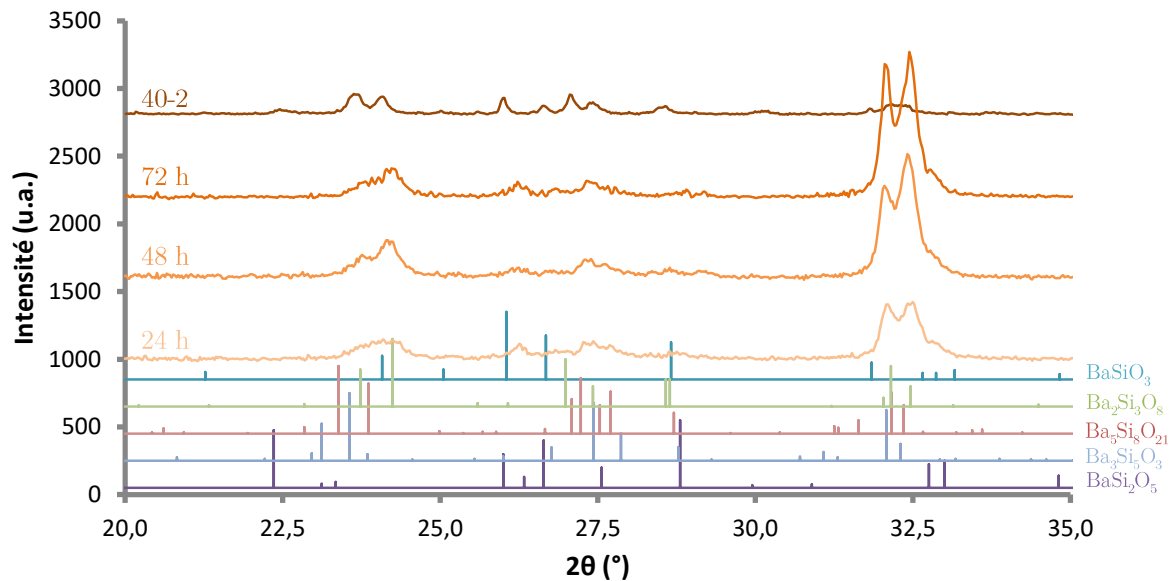


Figure 2-35 : Évolution du diagramme de diffraction en fonction du temps de cristallisation à 825 °C (massif, courbes 24, 48 et 78 h) ou après rampe à 10 °C/min jusqu'à 1000 °C (poudre, courbe 40-2). Les fiches JCPDS des cristaux référencés sont : BaSiO₃ (00-026-1402), Ba₂Si₃O₈ (00-027-1035), Ba₅Si₈O₂₁ (00-035-0766), Ba₃Si₅O₁₃ (00-026-0179) et BaSi₂O₅ (00-026-0176).

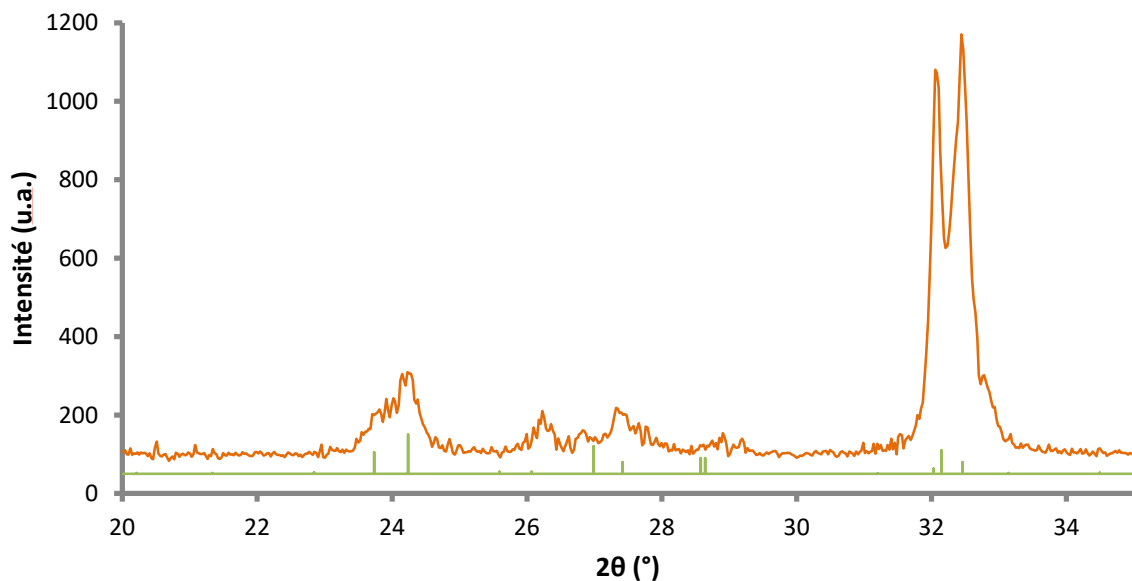


Figure 2-36 : Diagramme de diffraction de l'échantillon cristallisé 72 h. Les traits bleus représentent le cristal Ba₂Si₃O₈ (00-027-1035).

Ces études nous permettent de conclure que le cristal Ba₂Si₃O₈ apparaît dès 820°C. De plus, une cristallisation de BaAl₂Si₂O₈ est visible à partir de 960°C. Par ailleurs, les pics sont assez larges, ce qui semble témoigner de la présence de structures de taille nanométriques. Des observations par microscopie électronique ont donc été effectuées pour vérifier cet aspect et permettre de mieux caractériser les cristaux.

2.3.2.4 Étude des cristaux par microscopie électronique

La cristallisation dans ce système est sphérulitique, c'est-à-dire que les cristaux s'arrangent sous la forme de sphères. [20] Nous avons observé par microscopie électronique un échantillon partiellement céramisé pendant 4 h à 825 °C puis poli jusqu'à 1 µm avec une pâte diamantée.

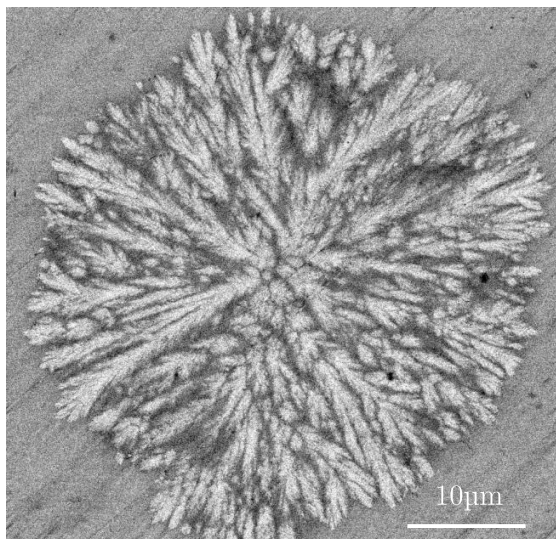


Figure 2-37 : Image MEB (électrons rétrodiffusés) d'une sphérulite dans B₂S₃-A après un traitement thermique à 825 °C pendant 4 h.

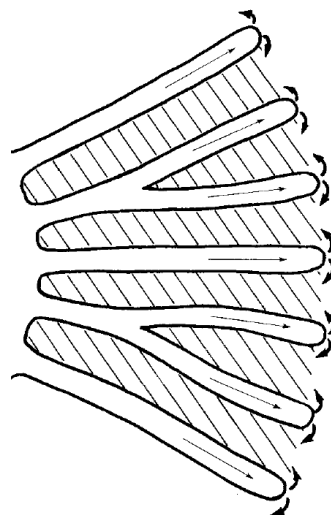


Figure 2-38 : Mécanisme de cristallisation sphérulitique imaginé par Keith and al. [21] et illustré par Lewis et al. [45]. Les flèches représentent l'expulsion des impuretés.

La Figure 2-37 montre la microstructure d'une sphérulite de l'échantillon partiellement cristallisé. La microstructure est assez similaire à celle d'une fleur ou d'un pompon et ressemble fortement à la microstructure des sphérulites proposée par Keith et al. (Figure 2-38) [21]. Dans le mécanisme proposé par ces derniers, les impuretés jouent un rôle prépondérant durant la cristallisation car, comme elles sont expulsées du cristal pendant la croissance, elles empêchent la cristallisation sur les côtés de la branche en croissance (i.e. cristallisation dendritique). La cristallisation par fibrillation (faible désorientation angulaire) est alors privilégiée et c'est ce que nous observons sur l'image (Figure 2-37). L'analyse EDS de la composition des différentes zones n'a pas été concluante car la taille des zones blanches et noires est inférieure à la limite de résolution de la mesure (<1 µm). Cependant pour les longs temps d'acquisition, il apparaît quand même que les zones blanches sont plus concentrées en baryum que les zones noires mais ceci dans une faible proportion (<1 %_n).

Une surface de fracture d'un échantillon nucléé pendant 64 h à 700 °C et céramisé à 825 °C pendant 30 min a aussi été observée. La microstructure est composée de sphérulites éparpillées de diamètre 10 µm (Figure 2-39). Les sphérulites qui ont été traversées par la fissure sont composées de 2 types de zones : des zones très rugueuses et des zones lisses parsemées de sphères de diamètre 50 nm (Figure 2-39). Les zones rugueuses sont typiques de cristaux tandis que les zones lisses seraient assimilables à un verre ayant subi une démixtion. Cette hypothèse est étayée par l'observation au Microscope Électronique en Transmission (MET) de nanoparticules (NPs) de verre dans le même échantillon broyé (Figure 2-40a et b). Ces NPs possèdent une taille similaire aux sphères observées sur la surface de fracture et ont déjà été observés dans des verres possédant un taux de baryum légèrement inférieur (Figure 2-40c).

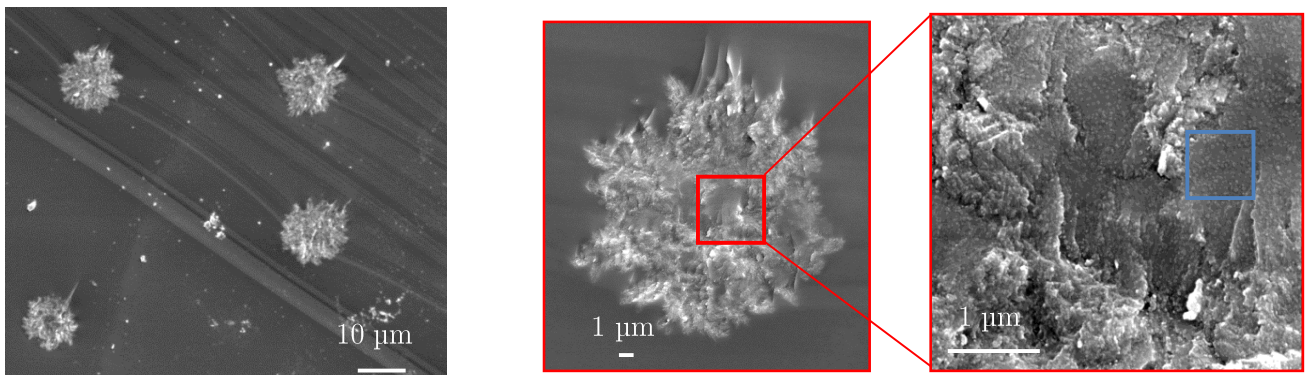


Figure 2-39 : Images MEB (électrons secondaires) de sphérulites fracturées à différents grossissements. La zone bleue montre les sphères de diamètre égal à 50 nm.

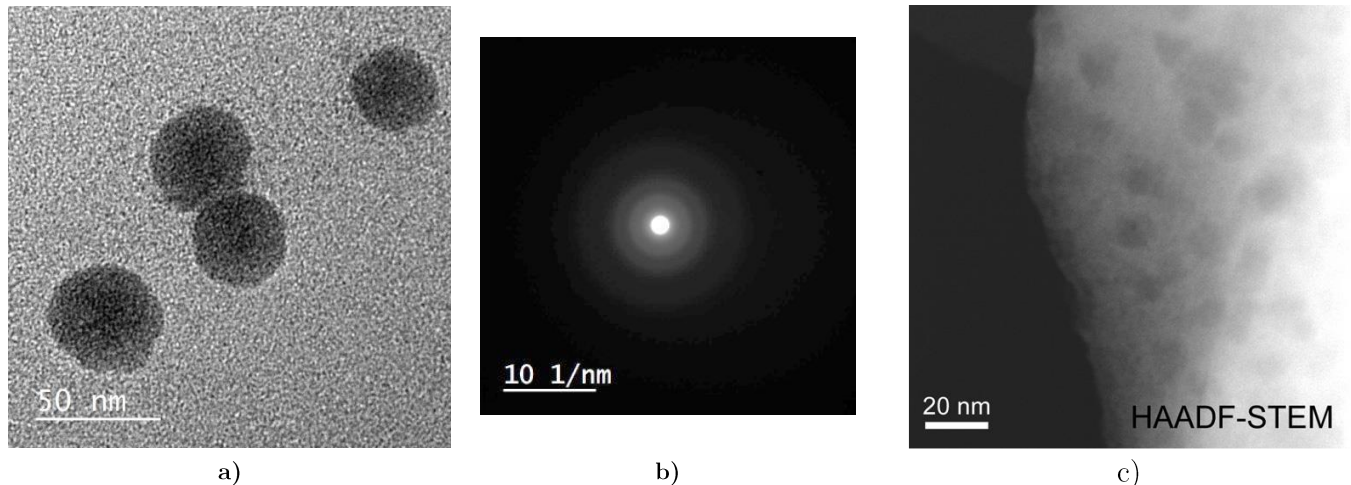


Figure 2-40 : a) Image MET des NPs observées à la suite du broyage. b) Cliché de diffraction des nanobilles. c) Image HAADF-STEM de la démixtion dans un verre de composition 80 SiO_2 - 20 BaO [3]

L'observation d'échantillons totalement céramisés permet d'observer l'imbrication des sphérulites quand leur croissance est très importante. Ainsi un échantillon céramisé pendant 24 h à 825 °C a été observé au MEB. Cependant pour observer la microstructure, une attaque chimique doit être effectuée car le contraste chimique est très difficile à observer. Pour cela l'échantillon est trempé pendant 10 sec dans une solution concentrée à 1,4 %_v d'acide chlorhydrique (HCl , 37 %_m, Sigma). Comme il est possible de le voir sur la Figure 2-41, les sphérulites imbriquées présentent des joints de grains bien nets. Les différences de microstructure visibles entre les grains proviennent des différentes orientations de la croissance des sphérulites dans le plan de polissage. Il est aussi visible qu'une des phases des sphérulites est dégradée préférentiellement par l'attaque chimique. Nous supposons que c'est la phase la plus riche en Ba (zone blanche sur les images en électrons rétrodiffusés) car l'acide chlorhydrique réagit facilement avec les alcalins et alcalino-terreux pour former des chlorures qui sont solubles dans l'eau [57].

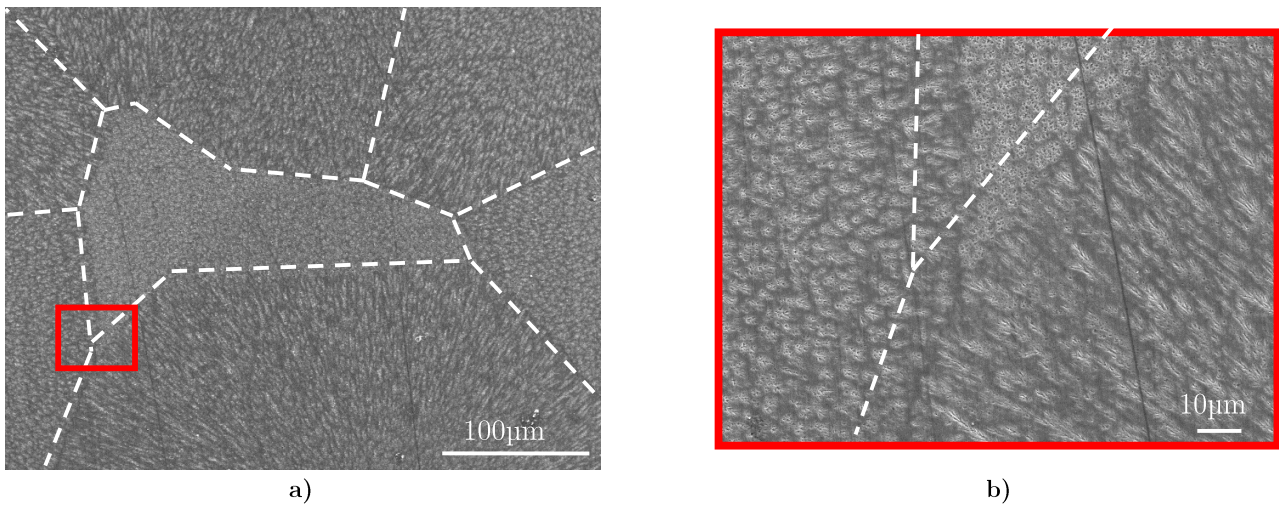


Figure 2-41: Image MEB (électrons secondaires) du verre céramisé pendant 24 h à 825 °C et attaqué chimiquement. Les pointillés montrent les différentes sphérulites imbriquées. a) Grossissement x200, le carré rouge montre la zone agrandie dans l'image b). b) Image d'un joint de grain triple

Ce même échantillon a été observé au MET dans le cadre d'un séjour de recherche de 6 semaines à l'AIMR (Advanced Institute for Material Research) de l'université du Tohoku (Japon) en collaboration avec Pr. Akihiko Hirata. Pour cela nous avons poli l'échantillon totalement céramisé (825 °C pendant 24 h) jusqu'à une épaisseur de 10-20 μm. Puis l'amincisseur ionique PIPS II a permis d'affiner l'épaisseur jusqu'à quelques nanomètres pour que l'échantillon soit transparent aux électrons. Pour préserver la surface de l'échantillon, plusieurs étapes d'amincissement sous azote liquide (nécessaire pour éviter l'échauffement du matériau durant le bombardement ionique) ont été effectuées et celles-ci sont résumées dans le Tableau 2-6.

Étape	Angle (°)	Temps	Énergie (keV)	Commentaire
1	8	Jusqu'à obtention d'un trou	5	Azote liquide
2	5	0 h 20'	2	Azote liquide
3	5	0 h 45'	1	Azote liquide
4	5	0 h 45'	0,5	Azote liquide

Tableau 2-6 : Protocole d'amincissement utilisé pour préparer notre échantillon de vitrocéramique.

L'échantillon préparé a ensuite été observé par STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy). Ceci permet d'obtenir deux types d'images : le HAADF-STEM (High Angle Annular Dark Field, Figure 2-42) et le BF-STEM (Bright Field, Figure 2-43) dont le contraste provient respectivement des différences de composition/masse volumique et diffraction. Sur les Figure 2-42 et Figure 2-43, apparaissent deux zones clairement différentes. En HAADF-STEM, des zones blanches définissent une microstructure très complexe où des branches sont séparées par une zone grise relativement homogène. Il en est de même pour l'image BF-STEM car des zones de fort contraste sont entrecoupées par des zones où le niveau de gris est relativement constant. Les zones à fort contraste de diffraction (BF STEM, Figure 2-43) correspondent aux zones blanches dans l'image HAADF-STEM (Figure 2-42).

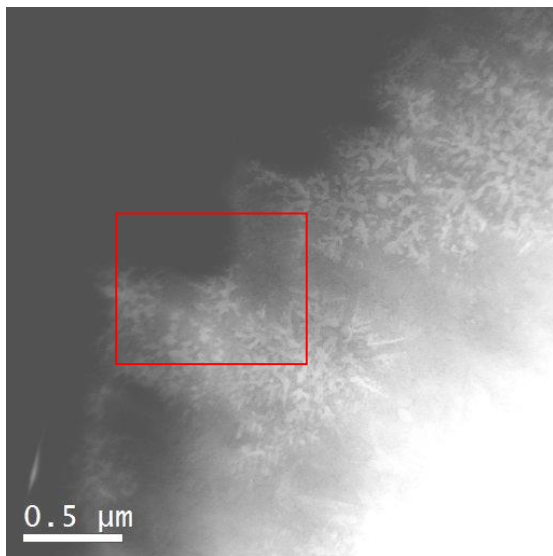


Figure 2-42 : Image HAADF-STEM de la microstructure. Le cadre rouge est visible dans la Figure 2-44.

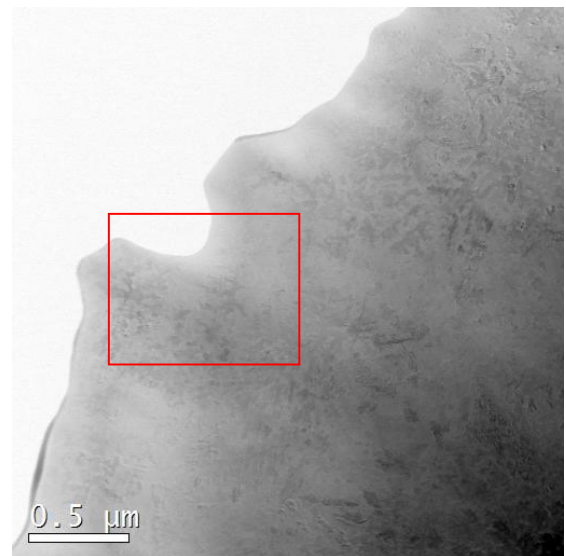


Figure 2-43 : Image BF-STEM en champ clair de la microstructure. Le cadre rouge est visible dans la Figure 2-44.

Des clichés de diffraction des différentes zones ont été acquis par MET classique (Figure 2-44). Les zones homogènes montrent un cliché de diffraction composé d'un halo diffus qui est typique d'un verre. Tandis que les zones à fort contraste présentent différentes tâches de diffraction sur lesquels se superpose le halo diffus du verre. Ces dernières sont donc cristallines mais contiennent aussi une partie de verre résiduel. Ces images nous permettent de conclure que les zones blanches observées au MEB (électrons rétrodiffusés) et HAADF STEM sont cristallines tandis que les zones plus grisées au MEB représentent du verre interstitiel. Les zones blanches en HAADF-STEM (Figure 2-42) correspondent à un fort contraste dans l'image BF-STEM (Figure 2-43), il est donc possible de déduire que les cristaux sont désorientés les uns par rapport aux autres.

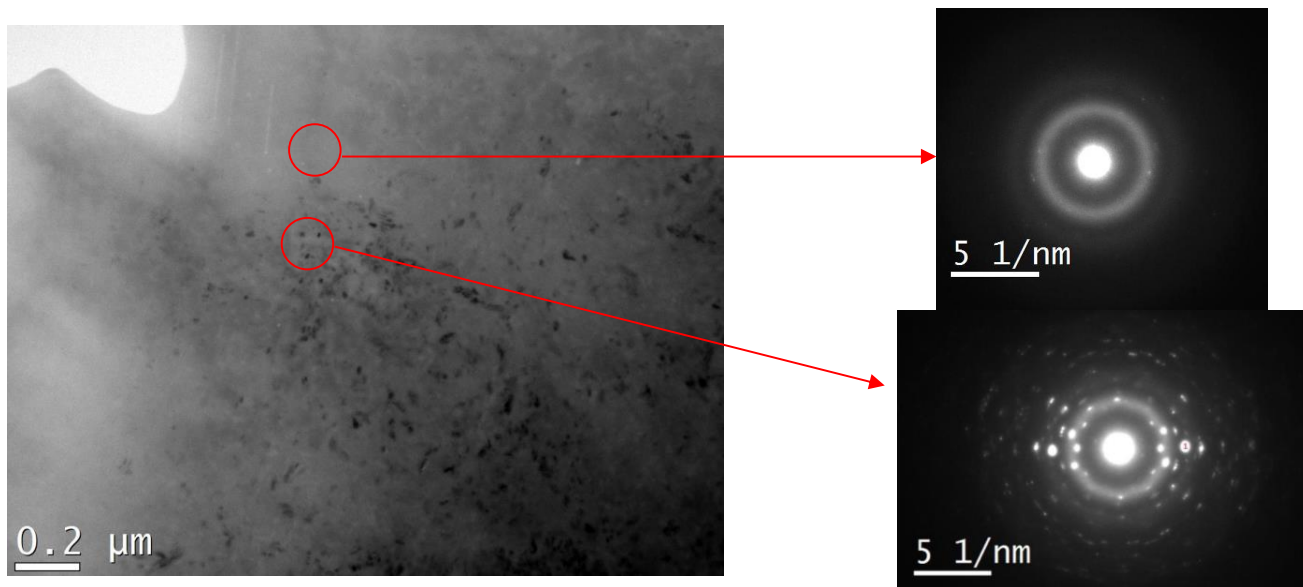


Figure 2-44 : Image BF-TEM de la microstructure et les clichés de diffractions des zones cristallisées et vitreuses.

L'analyse des tâches du cliché de diffraction permet d'identifier quelques-unes des principales distances interplanaires. Pour vérifier la nature du cristal observé, nous avons comparé les distances interplanaires avec

celles des principaux cristaux du système BaO-SiO₂. Il est apparu que l'accord avec le cristal Ba₄Si₆O₁₆ (BaS₆, 01-072-1804) est le meilleur (Tableau 2-7). Les cristaux BaS₆ et B₂S₃ sont équivalents en composition et montrent des diagrammes de diffraction très similaires, c'est pourquoi il a été conclu que ces cristaux sont en fait le même composé [58]. Les observations faites par MET sont donc cohérentes avec celles de DRX car cela renforce l'idée que la croissance sphérulitique de notre système provient de la formation de B₂S₃.

	Distance moyenne (Å)	Nombre de tâches étudiées	Accord potentiel avec BaS ₆	Distance du plan de BaS ₆ (Å)	Intensité relative de BaS ₆
1	3,75	7	$[-1\ 2\ 1]$	3,74	100
2	3,20	7	$[2\ 2\ 1]$	3,25	46,3
3	2,63	6	$[-3\ 3\ 1]$ / $[-2\ 4\ 1]$	2,64 / 2,60	0,7 / 2,5
4	2,36	5	$[-1\ 5\ 1]$ / $[0\ 0\ 2]$	2,38 / 2,34	2,1 / 25,0
5	1,90	3	$[1\ 4\ 2]$	1,91	10,9

Tableau 2-7 : Distance interplanétaire des taches du cliché de diffraction et accord potentiel avec BaS₆.

L'observation de la microstructure à plus fort grossissement (Figure 2-46) montre clairement une très forte intrication des cristaux à l'échelle nanométrique. Des cristaux de 20 nm sont entrelacés et ne montrent pas une croissance dendritique prononcée. En effet, la caractéristique de ce type de croissance est le branchement des nouveaux cristaux à des orientations cristallines particulières (Figure 2-78), or cela ne semble pas être le cas dans ce verre. Cela est concordant avec l'hypothèse de croissance cellulaire avancée par Keith et al. sur la formation des fibrilles et des branches dans la croissance sphérulitique [21].

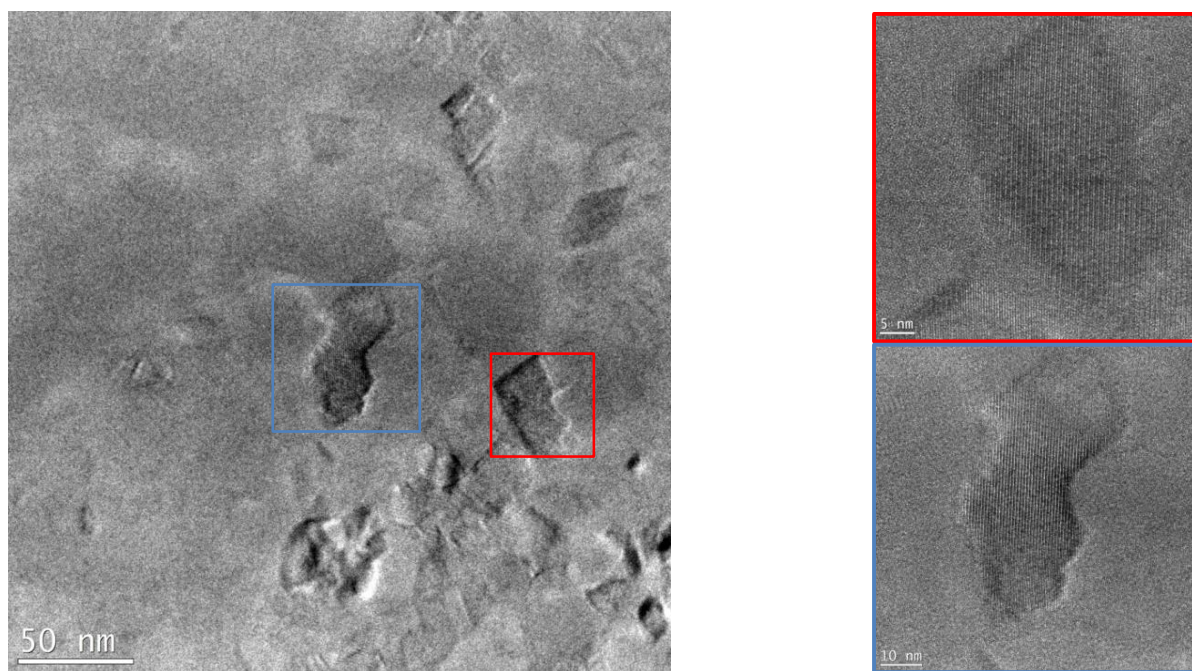


Figure 2-45 : Image MET haute résolution (HRTEM) des zones cristallisées. Des franges d'interférence sont clairement visibles dans les cristaux les mieux orientés (zoom bleu et rouge).

Comme le montre la Figure 2-45, des nanocristaux sont présents dans le verre. La longueur d'onde des franges a été mesurée par transformée de Fourier et vaut autour de 7,0 Å, ce qui correspond assez bien à l'espacement

entre les plans $[2\ 0\ 0]$ du cristal B_4S_6 ($6,965\ \text{\AA}$). Ces images montrent bien que les cristaux sont de taille nanométrique et confirment la supposition faite par DRX.

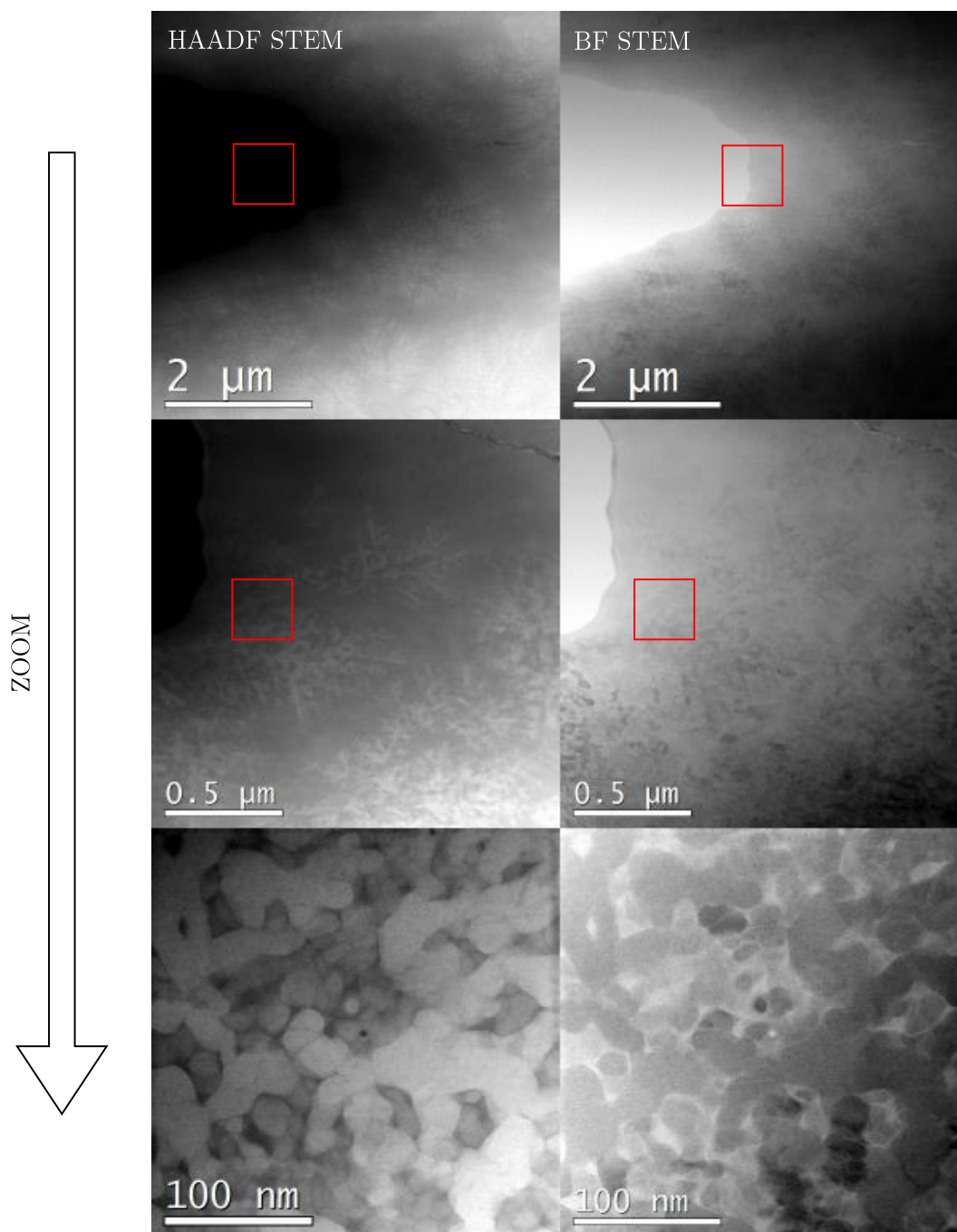


Figure 2-46 : Images HAADF (à gauche) et BF-STEM (à droite) à différents niveaux de grossissement. Les carrées rouges représentent la zone qui a été agrandie au niveau de zoom suivant.

2.3.2.5 Gradient de cristallisation

Lors de la coulée de nos verres, des inhomogénéités chimiques du type effet sirop sont parfois apparues. En plus d'être néfaste pour la transparence, cet effet sirop peut résulter en une inhomogénéité dans la microstructure de la vitrocéramique après traitement thermique. L'effet sirop peut être diminué quand aucune coulée du verre n'est effectuée. Pour cela, des morceaux de verre issus d'une coulée classique ont été placés

dans un creuset à fond plat en platine (pur), car cela permet de démouler facilement le verre après recuit. Ce dernier a été enfourné pendant 5 min à 1500 °C pour liquéfier le verre. Après un recuit à 650 °C pendant 3 h, un verre sans effet sirop est obtenu et facilement démoulé. Les quelques bulles visibles en surface sont causées par les aspérités du creuset en platine qui encapsule de l'air lors de la fusion du verre (Figure 2-47).



Figure 2-47 : Image des bulles emprisonnées lors de la coulée dans le petit creuset.

Pour l'étude de la ténacité (voir 2.4.4) des barrettes ont été préparées dans ce verre et ont subi les traitements thermiques suivants : une nucléation de 64 h à 700 °C suivie par une cristallisation de 2 h à 825 °C. Il en a résulté une microstructure inhomogène mais graduelle en fonction de l'épaisseur de l'échantillon : le verre en contact avec l'air étant beaucoup moins cristallisé que celui en contact avec creuset en platine. Pour mieux observer ce phénomène, une surface polie a été étudiée par MEB et EDS (Figure 2-48).

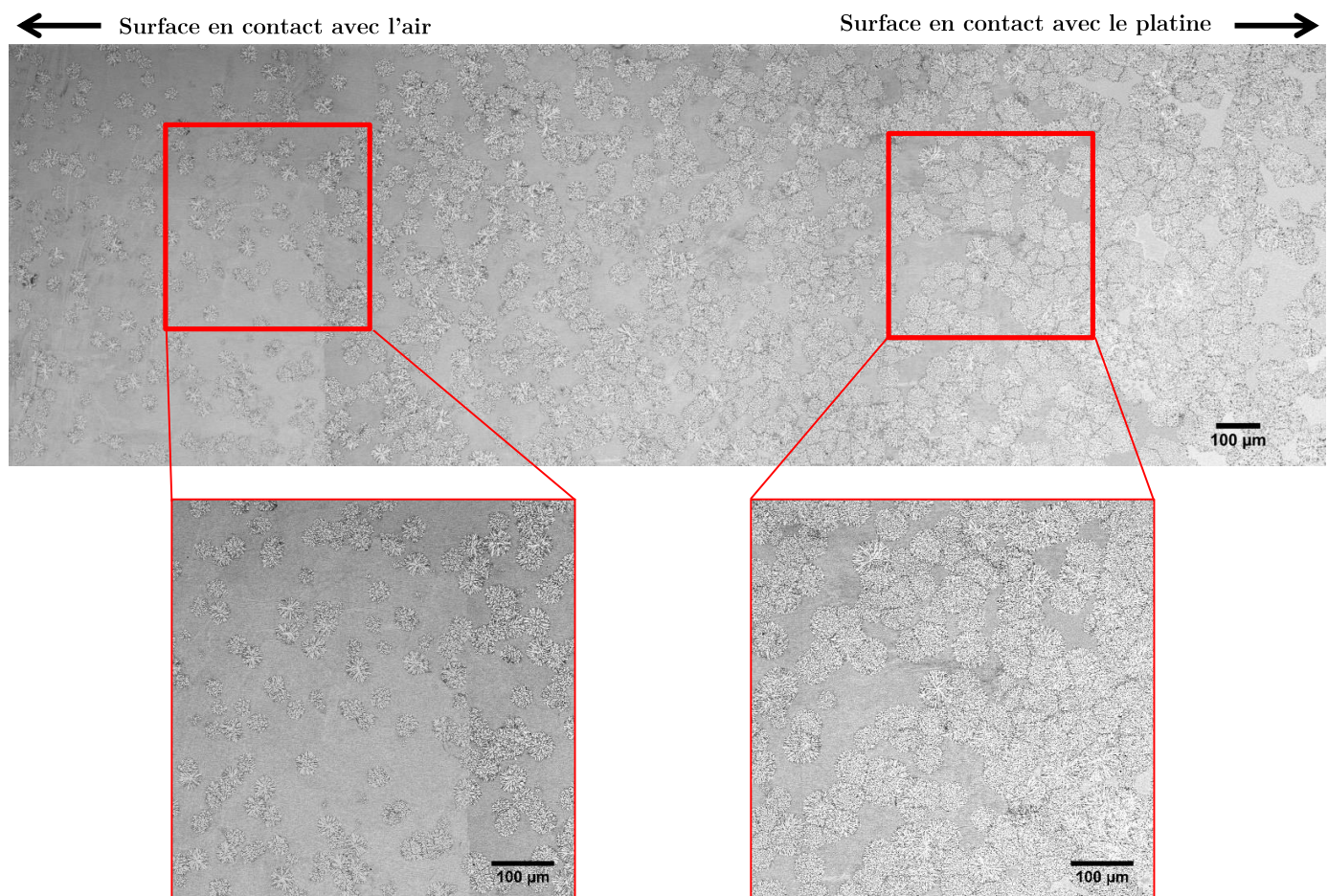


Figure 2-48 : Évolution de la microstructure en fonction de la profondeur.

Le constat est fait que le nombre de cristaux dans la partie basse (i.e. proche du platine) semble plus important que dans la partie haute. La taille des cristaux est relativement constante en fonction de la profondeur. L'analyse EDS ne montre pas d'évolution flagrante de la composition avec la profondeur, il est donc exclu que la microstructure soit due à un gradient chimique. De plus, la faible taille des échantillons rend peu probable que la microstructure soit due à un gradient de température vertical durant l'étape de nucléation. La température d'utilisation du platine pure est limitée à 1400 °C (1650 °C pour le platine rhodié), il est donc très probable que la température de 1500°C durant la fusion ait favorisée la diffusion de cet élément dans le verre et que le platine soit à l'origine de cette nucléation graduelle.

2.3.3 Mécanismes proposés pour la nucléation et la cristallisation

Dans la littérature, le terme de nucléation homogène décrit le cas où le germe se forme de manière stochastique et autonome. Tandis que la nucléation hétérogène, se réfère au cas où le nucléus croît à partir d'interface préexistante (creuset, moule,...), d'impuretés, bulles, défauts en surface ou de phases cristallines déjà nucléées [22]. Le cas de la nucléation par le platine tombe dans la deuxième catégorie. Pour ce qui est de la nucléation par les germes riche en Ba, elle n'est pas à proprement dite homogène car les nucléi formés sont différents de la phase qui cristallise ensuite. Toutefois elle peut être définie comme homogène car le nombre de nucléi évolue en fonction du temps ce qui implique une apparition aléatoire des germes. Nous qualifierons donc ce second cas de figure, comme de la nucléation « homogène ».

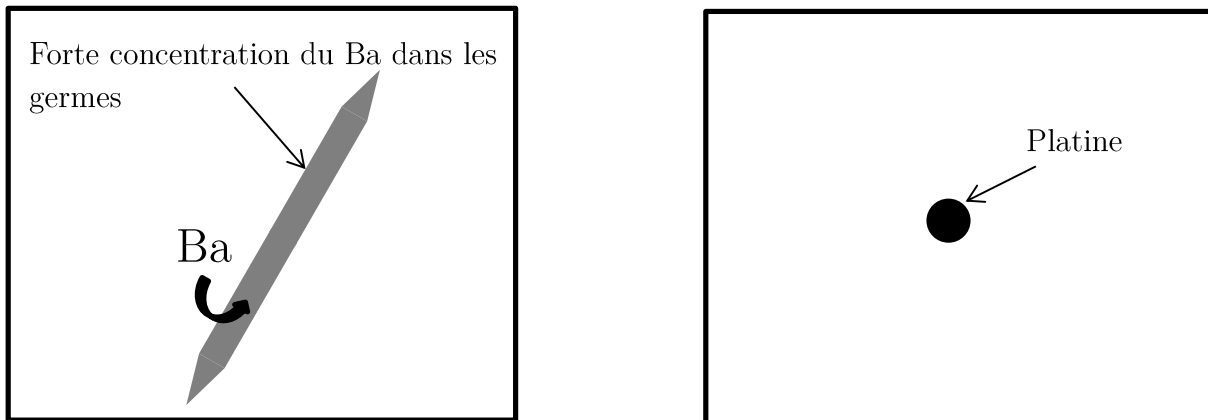


Figure 2-49 : Mécanismes de nucléation « homogène » et hétérogène proposés dans le verre $\text{B}_2\text{S}_3\text{-A}$.

La nucléation par le platine est très minoritaire par rapport à la nucléation par les cristaux enrichis en Ba, sauf dans le cas où la contamination par le platine du creuset est très importante (cas du creuset en platine pur, partie 2.3.2.5).

Pour la cristallisation, nous avons observé que le baryum se concentre légèrement dans les cristaux qui croissent de manière fibrillaire à cause de l'expulsion des impuretés lors de la cristallisation. La croissance latérale est donc empêchée, et les cristaux croissent en formant des branches faiblement désorientées. Il en résulte un verre résiduel dépourvu en baryum et enrichi en impureté ce qui va provoquer une démixtion du verre sous la forme de nodules de 50 nm (Figure 2-50).

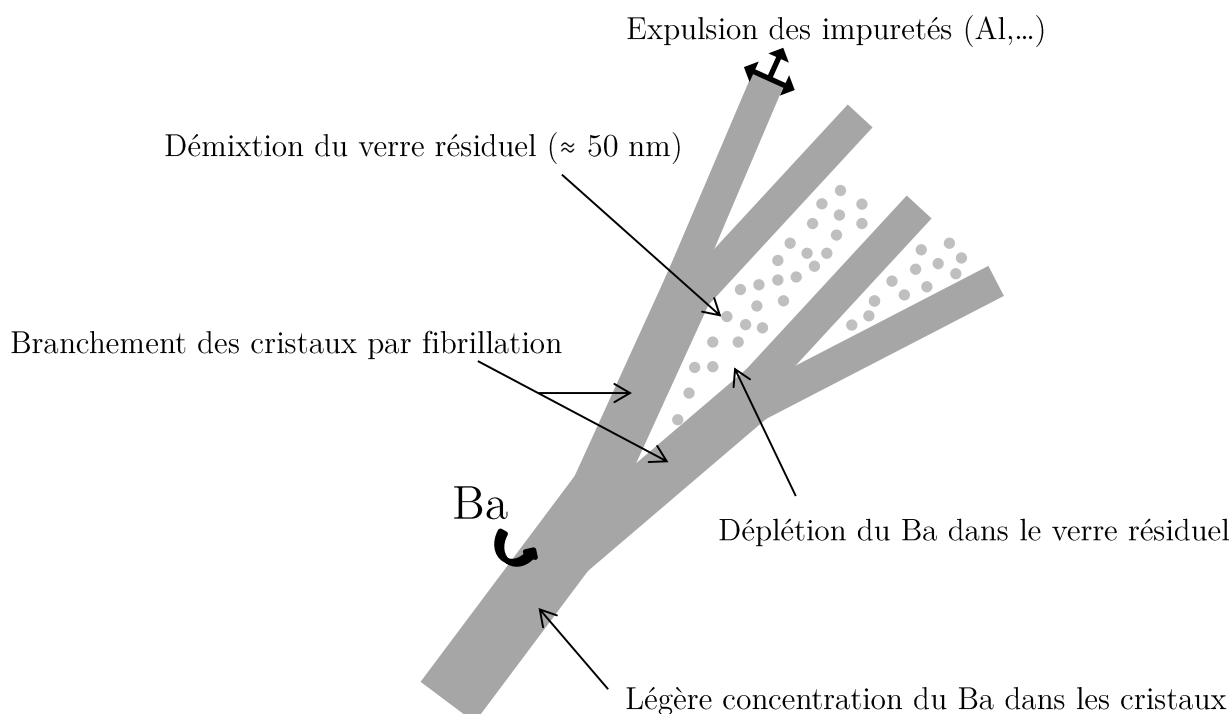


Figure 2-50 : Mécanisme de cristallisation proposé.

2.3.4 Influence de la cristallisation sur la transparence

Une observation visuelle des échantillons permet d'avoir une première estimation de la transparence mais n'est pas très précise (Figure 2-51). C'est pourquoi la transmittance, qui représente la quantité de lumière traversant un échantillon par rapport à une quantité de référence, a été utilisée. Ce paramètre a été mesuré en fonction de la longueur d'onde avec un spectrophotomètre *PerkinElmer Lambda 900* entre 200 and 850 nm tous les 2 nm, pour des échantillons présentant différentes microstructures (verre de référence (B_2S_3-A), verre nucléé ($B_2S_3-A_N$) et verre nucléé et céramisé ($B_2S_3-A_N_C30m$)). L'épaisseur des échantillons est de $3,78 \pm 0,01$ mm et le polissage a été fait jusqu'à 1 μm pour diminuer la contribution de la rugosité de surface.

Sur les photos (Figure 2-51), il est possible de voir que la transparence des échantillons est conservée quand la cristallisation est partielle (Figure 2-51, image c). Quand l'échantillon est totalement cristallisé la transparence est perdue dans le visible (Figure 2-51, image d). La mesure de la transmittance permet de mieux discriminer les échantillons dits « transparents ». Ainsi le verre de référence présente un pic large pic d'absorption centré à 356 nm, ce qui correspond à l'absorption des ions Pt^{4+} présents en solution solide dans le réseau vitreux et dont le pic d'absorption a été déterminé à 354 nm (3,5 eV, [59]). La présence de platine s'explique par la contamination par le creuset en platine rhodié lors de la fusion du verre à 1500 °C (perte de masse de 35 mg). L'absorption des impuretés Fe^{3+} présentes dans le verre a lieu autour de 380 nm [60]. Il est donc possible de penser que le Pt^{4+} et le Fe^{3+} contribuent tous les deux à ce pic d'absorption. Cela explique d'ailleurs pourquoi le verre est légèrement coloré en jaune [61]. Le traitement de nucléation modifie peu la transmittance mis à part une légère diminution dans le proche IR, qui est usuellement due à la présence de Fe^{2+} [60]. Nous concluons donc que le traitement de nucléation réduit en partie les impuretés de fer présentes dans le verre. L'échantillon partiellement cristallisé montre quant à lui une diminution générale de la transmittance (9,4 %

en moyenne), provoquée par la diffusion des sphérulites. Pour ce dernier le taux de cristallisation a été estimé à 5 % par microscopie optique.



Figure 2-51 : a) Verre de référence. b) Verre nucléé (700 °C – 64 h). c) Verre nucléé (700 °C – 64 h) et céramisé (825 °C – 30 min). d) Verre totalement céramisé (825 °C – 1 semaine).

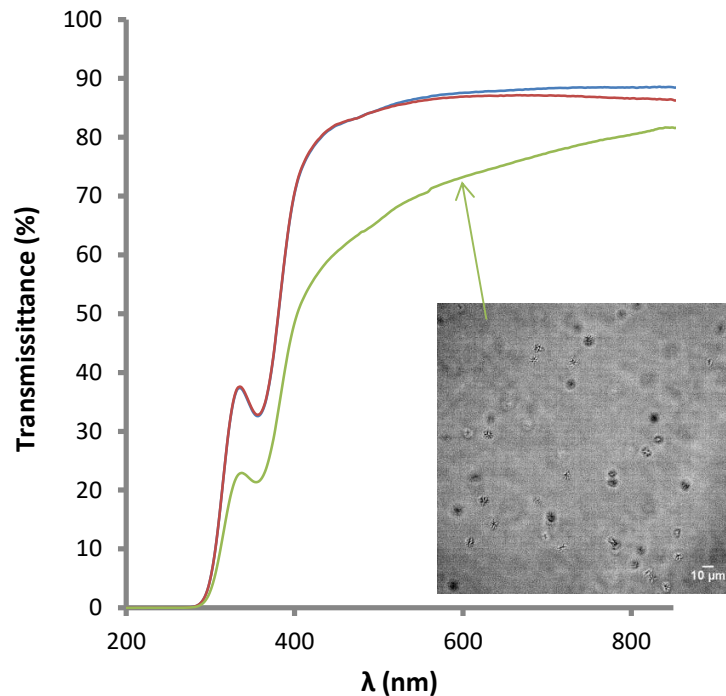


Figure 2-52 : Transmittance du verre $\text{B}_2\text{S}_3\text{-A}$ de référence (courbe bleue), du verre nucléé 64 h à 700 °C ($\text{B}_2\text{S}_3\text{-A_N}$, courbe rouge) et nucléé 64 h à 700 °C et cristallisé à 825 °C pendant 30 min ($\text{B}_2\text{S}_3\text{-A_N_C}$, courbe verte). Épaisseur de 3,78 mm.

L'apparition de sphérulites tend donc à diminuer rapidement la transmission du matériau. Pour expliquer cette observation, il serait intéressant de mesurer la différence d'indice de réfraction entre le verre et les différentes phases composant la sphérulite. En effet, l'obtention de vitrocéramiques transparentes est possible quand les indices de réfraction du cristal et du verre sont proches [62-64].

2.4 Propriétés mécaniques

Comme cela a été vu dans le Chapitre 1, de nombreuses vitrocéramiques ont été développées pour des applications mécaniques (ex : Pyroceram...). En effet, l'apparition d'une phase cristalline permet souvent de réduire la fragilité. Cependant, en fonction des différences de coefficient de dilatation thermique ou de modules d'élasticité entre le verre résiduel et les cristaux, des contraintes néfastes aux propriétés mécaniques peuvent apparaître (voir Chapitre 1). Il a été montré que cela pouvait conduire à l'apparition instantanée de fissures lors du refroidissement [65]. Nous allons donc mesurer l'impact de la cristallisation sur les modules d'élasticité et la ténacité du matériau.

2.4.1 Présentation des échantillons testés

Afin d'étudier la variation des propriétés mécaniques en fonction du taux de cristallisation, différents traitements thermiques (de nucléation et cristallisation) ont été appliqués (Tableau 2-8). Pour diminuer au

maximum les contraintes résiduelles dues aux traitements thermiques, un traitement de recuit à 650 °C pendant 3 h suivi d'un refroidissement à 100 °C/h est effectué pour tous les échantillons. Ensuite, la surface de chaque échantillon a été observée par microscopie optique et/ou électronique (Figure 2-53), afin de mesurer la fraction cristallisée (f_c). Le verre original (B_2S_3-A) ne présente aucune trace visible de cristallisation. Le verre nucléé pendant 64 h à 700 °C ($B_2S_3-A_N$) présente un taux de cristallisation proche de zéro et des nucléi submicrométriques riches en baryum invisibles au MO. Le verre nucléé (64 h – 700 °C) et céramisé (30 min – 825 °C) présente une microstructure composée de sphérulites de diamètre 10 μm réparties de façon homogène avec $f_c \approx 5 \pm 2 \%$ ($B_2S_3-A_N_C30m$, Figure 2-53a).

Échantillon	Nucléation	Cristallisation	f_c (%)
B_2S_3-A	X	X	0
$B_2S_3-A_N$	700 °C – 64 h	X	≈ 0
$B_2S_3-A_N_C30m$	700 °C – 64 h	825 °C – 30 m	5 ± 2
$B_2S_3-A_N_C2h-air$	700 °C – 64 h	825 °C – 2 h	25 ± 5
$B_2S_3-A_N_C2h-inter$	700 °C – 64 h	825 °C – 2 h	56 ± 5
$B_2S_3-A_N_C2h-Pt$	700 °C – 64 h	825 °C – 2 h	89 ± 7
$B_2S_3-A_TC$	X	825 °C – 1 sem	≈ 100

Tableau 2-8 : Tableau présentant les traitements thermiques effectués et les taux de cristallisation mesurés.

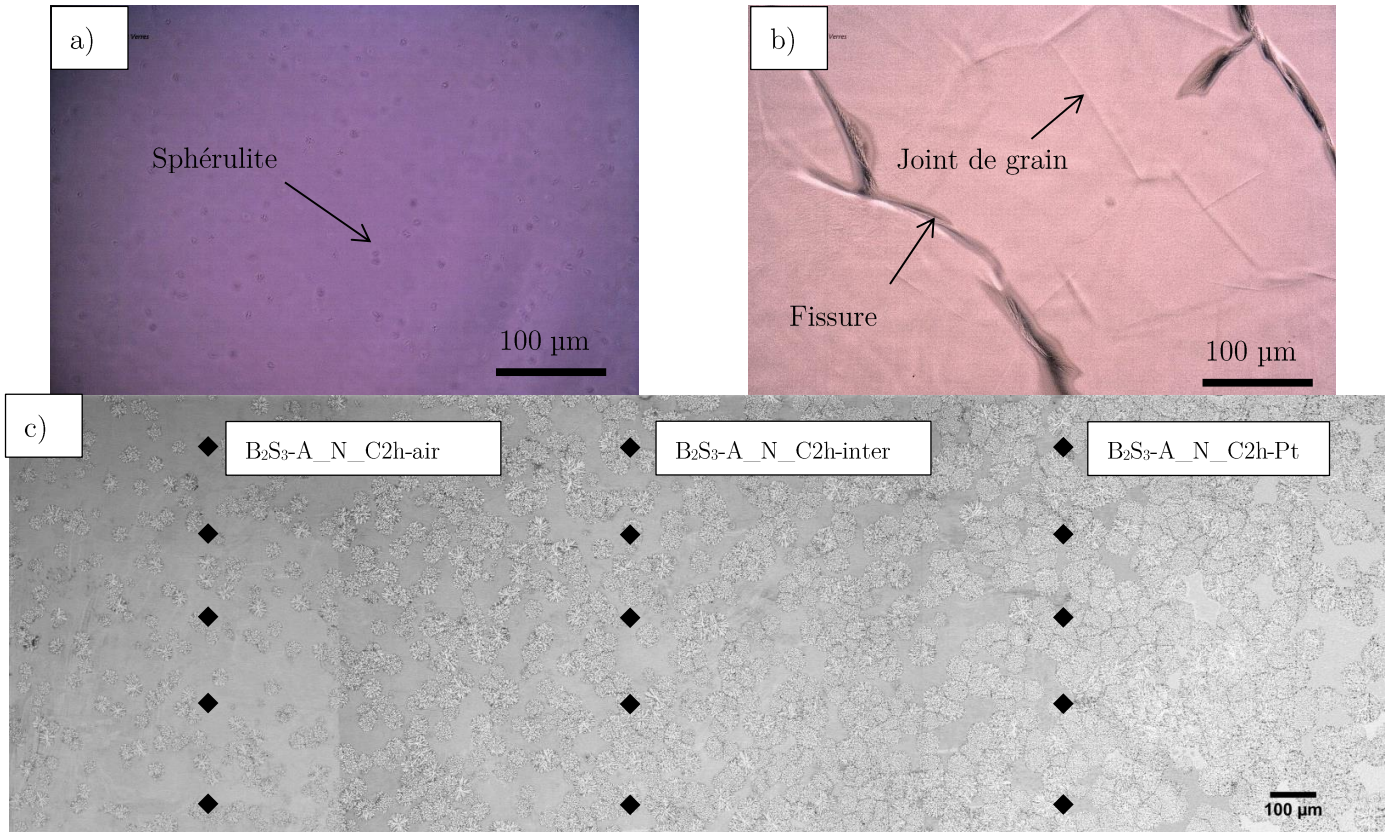


Figure 2-53 : Image de microscopie optique ou électronique des microstructures des échantillons : a) $B_2S_3-A_N_C30m$, b) $B_2S_3-A_TC$ et c) $B_2S_3-A_N_C2h$ (les carrés noirs représentent les endroits où ont été réalisés les indents).

Le verre nucléé (64 h – 700 °C) et céramisé (2 h – 825 °C) présente une microstructure graduelle (voir partie 2.3.2.5) composée de sphérulites de 20 µm de diamètre. La microstructure n'étant pas homogène sur toute la profondeur (Figure 2-53c), 3 zones ont été analysées à profondeur constante : la partie en contact avec l'air ($f_c \approx 25 \pm 5 \%$, B₂S₃-A_N_C2h_air), la partie en contact avec le platine ($f_c \approx 89 \pm 7 \%$, B₂S₃-A_N_C2h_Pt) et la partie intermédiaire ($f_c \approx 56 \pm 5 \%$, B₂S₃-A_N_C2h_inter). Du fait de l'inhomogénéité de la cristallisation, la mesure du module d'Young n'a pas été possible sur cet échantillon avec la technique d'échographie ultrasonore. Le verre totalement cristallisé (1 semaine – 825 °C, B₂S₃-A_TC) est composé à 100 % de sphérulites enchevêtrées (Figure 2-53b) mais a partiellement fissuré lors du traitement de recuit.

2.4.2 Préparation des échantillons

Certains essais mécaniques (DCDC : Double Cleavage Drilled Compression, SEPB : Single Edge Precracked Beam) requièrent des géométries précises d'échantillon. Par conséquent, après coulée et recuit, les échantillons sont découpés aux bonnes dimensions à l'aide d'une machine de découpe *Struers*. Les barrettes sont ensuite polies progressivement pour atteindre un état de surface qui permet la transparence de l'échantillon. Le polissage se fait à l'aide d'une polisseuse *Struers* en diminuant la granulométrie du papier SiC employé de 46 à 14 µm. Pour finir, des tapis et solutions diamantées de 3 et 1 µm sont utilisés. Le parallélisme entre les faces doit aussi faire preuve d'une attention particulière pour garantir l'homogénéité de la répartition des contraintes durant l'essai.

2.4.3 Propriétés élastiques

Les modules d'élasticité sont communément mesurés par propagation d'ondes ultrasonores. En effet, les modules E et G sont directement liés aux vitesses de propagation des ondes sonores (V_L , ondes longitudinales et V_T ondes transversales) dans le matériau. Les ondes longitudinales et transversales sont générées par deux capteurs piézoélectriques différents qui vont permettre de mesurer le temps (t_L et t_T respectivement) mis par ces dernières pour faire un aller-retour dans le matériau. Connaissant l'épaisseur de l'échantillon, les vitesses de propagation longitudinale et transversale sont calculées par l'équation {2-12}.

$$V_L = \frac{2e}{t_L} \text{ et } V_T = \frac{2e}{t_T} \quad \{2-12\}$$

Connaissant aussi la masse volumique (ρ), il est possible de calculer E et G avec les expressions {2-13} et {2-14}. Le coefficient de Poisson est ensuite déduit par l'équation {2-15}.

$$E = \rho \frac{3V_l^2 - 4V_t^2}{\left(\frac{V_l}{V_t}\right)^2 - 1} \quad \{2-13\}$$

$$G = \rho V_T^2 \quad \{2-14\}$$

$$v = \frac{E}{2G} - 1 \quad \{2-15\}$$

Il est nécessaire de connaître la masse volumique du matériau ($\rho_{\text{vitrocéram}}$) lors du calcul des modules. Cette dernière a été mesurée par la méthode d'Archimède dans l'eau distillée par un densimètre *EX124 OHAUS*.

Dans cette méthode, l'échantillon est pesé à l'air libre (m_{air}) puis pesé de nouveau dans un liquide (ici de l'eau distillée, m_{eau}). La masse volumique du liquide étant connue en fonction de la température (ρ_{eau}), il est alors possible de calculer la masse volumique du matériau à l'aide de la formule {2-16}. Cinq mesures ont été faites sur chaque échantillon, ce qui donne une incertitude sur les mesures de $\pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$.

$$\rho_{vitroc\acute{e}ram} = \frac{m_{air} * \rho_{eau}}{m_{air} - m_{eau}} \quad \{2-16\}$$

La masse volumique et les modules d'élasticité ont été déterminés en fonction de la microstructure consécutive à différents traitement thermiques (Tableau 2-9). La masse volumique de la vitrocéramique diminue quand le taux de cristallisation augmente, cela s'explique par le fait que le cristal $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ présente une masse volumique plus faible (de 3,93 [66] à 3,96 g.cm^{-3} (calcul à partir de la fiche 00-027-1035)) que celle du verre (4,00 g.cm^{-3} [33]). Ceci est tout à fait inhabituel, car comme cela a été vu dans le Chapitre 1, la masse volumique du cristal est le plus souvent supérieure à celle du verre. Ce cristal a donc une organisation un peu moins compacte que le verre.

Éch.	f _c (%)	ρ (g.cm^{-3})	E (GPa)	G (GPa)	ν
B ₂ S ₃ -A	0	3,99 ± 0,01	68,0 ± 3	26,5 ± 3	0,28 ± 0,01
B ₂ S ₃ -A_N	≈ 0	3,98 ± 0,01	66,5 ± 3	25,7 ± 3	0,29 ± 0,01
B ₂ S ₃ -A_N_C30m	5 ± 2	3,97 ± 0,01	67,6 ± 3	26,1 ± 3	0,30 ± 0,01
B ₂ S ₃ -A_N_C2h-air	25 ± 5	La microstructure inhomogène rend la mesure caduque.			
B ₂ S ₃ -A_N_C2h-inter	56 ± 5				
B ₂ S ₃ -A_N_C2h-Pt	89 ± 7				
B ₂ S ₃ -A_TC	≈ 100	3,95 ± 0,01	76,5 ± 3	29,3 ± 3	0,31 ± 0,01

Tableau 2-9 : Tableau résumant les mesures de ρ , E, G et ν sur les différents échantillons.

Les modules E et G du verre sont de 68 et 27 GPa respectivement, et restent relativement constants quand le taux de cristallisation est faible. Quand la cristallisation est complète E a augmenté de 13 %, c'est tout à fait inhabituel car ρ a diminuée de 1 % ($\frac{\Delta V}{V}$). En effet, comme E est équivalent à une énergie volumique, en faisant l'hypothèse que la force des liaisons ne varie pas suite à la cristallisation, il est attendu que le module diminue parallèlement à la masse volumique. La dilatation thermique du cristal $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ est très anisotrope comparée aux autres cristaux du système BaO-SiO_2 [67]. Par analogie et à cause du fait que les liaisons Si-O-Si sont plus comprimées dans le cristal que dans le verre (l'angle de liaison est de 128,8° contre 140° habituellement [68]), nous supposons donc qu'une direction du cristal est plus rigide que le verre. De plus, comme dans les sphérulites la cristallisation a lieu dans toutes les directions, il y aura toujours des plans rigides « bien » orientés avec la sollicitation. Ainsi, de manière similaire à ce qui se passe dans un composite où des fibres (plus rigide que la matrice) sont orientées aléatoirement, la rigidité globale de la vitrocéramique va augmenter suite à la cristallisation même si la masse volumique diminue. À faible taux de cristallisation, la diminution de masse volumique compense l'augmentation de E et G donc les modules d'élasticité de la vitrocéramique sont équivalents à celui du verre. Quand le taux de cristallisation est plus important, l'augmentation de module est plus significative que la diminution de masse volumique donc E et G augmente. Pour confirmer l'anisotropie

d'élasticité, il serait intéressant de mesurer par nanoindentation le module réduit à différents endroits de la sphérulite.

2.4.4 Dureté et ténacité

La ténacité représente la capacité d'un matériau à s'opposer à la propagation d'une fissure. Le facteur d'intensité de contrainte à partir de laquelle la fissure va se propager de manière fragile (i.e. sans dissipation d'énergie sous forme plastique) est appelé facteur d'intensité de contrainte critique (K_{IC} / K_{IIC} / K_{IIIC}) en fonction de la sollicitation mécanique (Figure 2-54). Le mode de fracture le plus critique dans les verres est le mode d'ouverture, dit mode I. C'est pourquoi on se référera toujours au K_{IC} pour une mesure de la ténacité.

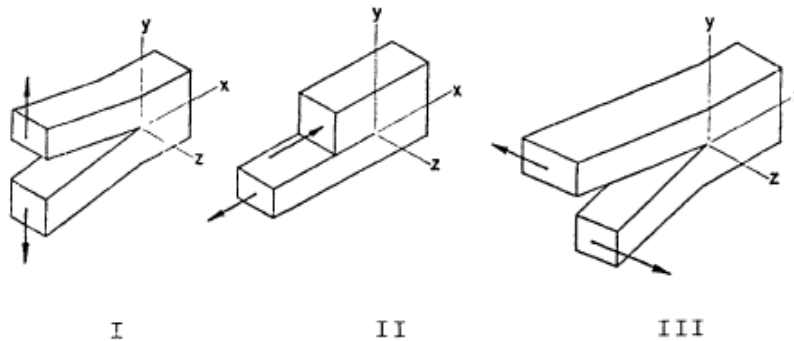


Figure 2-54 : Modes principaux de mise en charge d'une fracture [69].

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer K_{IC} . Parmi celles-ci deux seront utilisées dans la suite et sont présentées ci-dessous.

2.4.4.1 Évaluation de la dureté et la ténacité par indentation

L'indentation est une méthode simple et relativement rapide utilisée afin de sonder la ténacité et la dureté des verres. Dans cet essai, une charge est appliquée sur une surface plane du matériau par le biais d'un indenteur dont la forme est bien définie. Ainsi dans le cas de l'indentation Vickers, l'indenteur est composé d'une pyramide à base carrée dont l'angle au sommet entre faces est de 136°. La trace après indentation est utilisée pour évaluer la dureté Meyer avec l'équation {2-17}.

$$H = \frac{P}{2a^2} \quad \{2-17\}$$

Avec P la charge appliquée (en N) et a la longueur de la demi-diagonale de la trace de l'indenteur (Figure 2-55).

Si la charge est suffisamment importante, l'essai d'indentation génère des fissures qui permettent en même temps d'obtenir une estimation de la ténacité en mesurant leur longueur. Cela ne restera qu'une estimation car de nombreux effets « parasites » sous, ou à côté, de l'indenteur (i.e. densification, bourrelet) viennent influencer la fissuration et/ou la mesure de la longueur des fissures [70, 71]. La valeur de la ténacité calculée dépend donc grandement du matériau étudié et devra être calibrée au préalable ou n'être utilisée qu'à titre indicatif. En fait il serait plus exact de parler d'une mesure de la résistance à la fissuration par indentation.

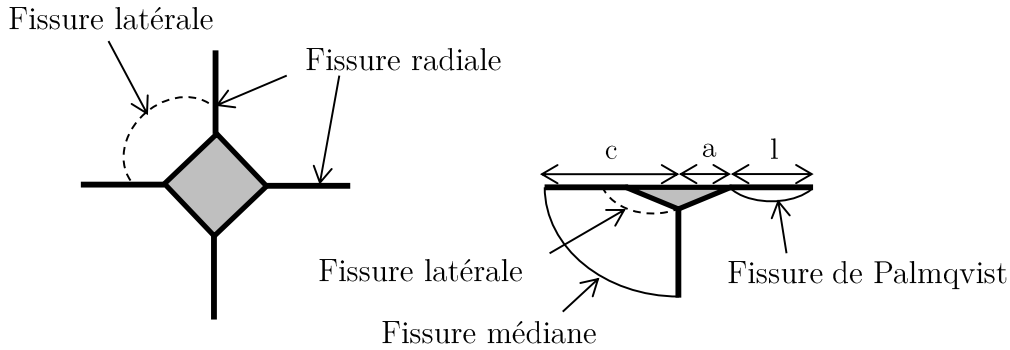


Figure 2-55 : Système de fissuration observé lors d'une indentation Vickers [72].

Il existe plusieurs formules qui permettent de calculer la ténacité en fonction du type de fissuration et des paramètres connus [73, 74]. Celle d'Anstis est la plus connue et est utilisée quand le système de fissure observé est médian (Figure 2-55 et équation {2-18}, [75]). L'incertitude sur ce type de mesure est de 25 % au minimum [72].

$$K_{IC_{ind-A}} = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P}{c^{1,5}} \quad \{2-18\}$$

Avec P la charge d'indentation et a la demi-diagonale de la trace d'indentation, c la longueur de la fissure à partir du milieu de l'indent.

Dans le cas où les fissures sont de type Palmqvist (i.e. ratio $c/a < 2,5$), il faut privilégier la formule de Niihara {2-21} [76].

$$K_{IC_{ind-N}} = 0,035 \left(\frac{E^2 H^3}{\Phi^3} \right)^{\frac{1}{5}} \frac{a}{\sqrt{l}} \quad \{2-19\}$$

Avec Φ un paramètre valant 3 pour une indentation Vickers et l la taille moyenne des fissures depuis le coin de l'indent (Figure 2-55).

Les matériaux ont été étudiés par indentation Vickers avec des charges de 1 N appliquées par le *Fisherscope H100C*. Au minimum 10 empreintes ont été réalisées sur la surface, et observées avec le microscope *Keyence*, la charge est appliquée en 20 sec puis maintenue pendant 15 sec avant d'être déchargée au même rythme. Différents traitements thermiques ont été appliqués pour obtenir une diversité de microstructure. La dureté des différents échantillons a pu être calculée à partir de mesure de la diagonale des indents ($2a$). Cela a permis de tracer l'évolution de la dureté en fonction du taux de cristallisation (Figure 2-56). Les indents induisent plusieurs types de fissures (Tableau 2-10). La couleur blanche à l'extérieur des empreintes est typique de fissures latérales qui peuvent générer sur certains indents de l'écaillage. La mesure de la longueur des fissures issues des coins de l'indent permet de dire que ces dernières sont médianes car le ratio c/a est supérieur à 2,5 ; la formule d'Anstis a donc été utilisée pour calculer la ténacité des échantillons. Les différentes valeurs mesurées sont reportées dans le Tableau 2-11.

La dureté Meyer en fonction du taux de cristallisation est reportée graphiquement dans la Figure 2-56. La nucléation ne semble pas influencer sur la dureté car H_M ne varie pas significativement. Cependant, la dureté augmente quasi-linéairement avec le taux de cristallisation. La dureté originale du verre est $\approx 6,5$ GPa, ce qui est proche de la dureté des verres silico-sodo-calcique qui est comprise entre 6,3 et 8,7 GPa [77]. La dureté se trouve augmentée de 21 % quand le verre est totalement céramisé. Ceci est tout à fait classique car la dureté des cristaux est en général supérieure à celle du verre parent, ainsi à mesure que la cristallisation augmente la dureté augmente [78]. La variabilité des mesures s’explique par le fait que la microstructure est hétérogène et du même ordre de grandeur que la zone indentée.

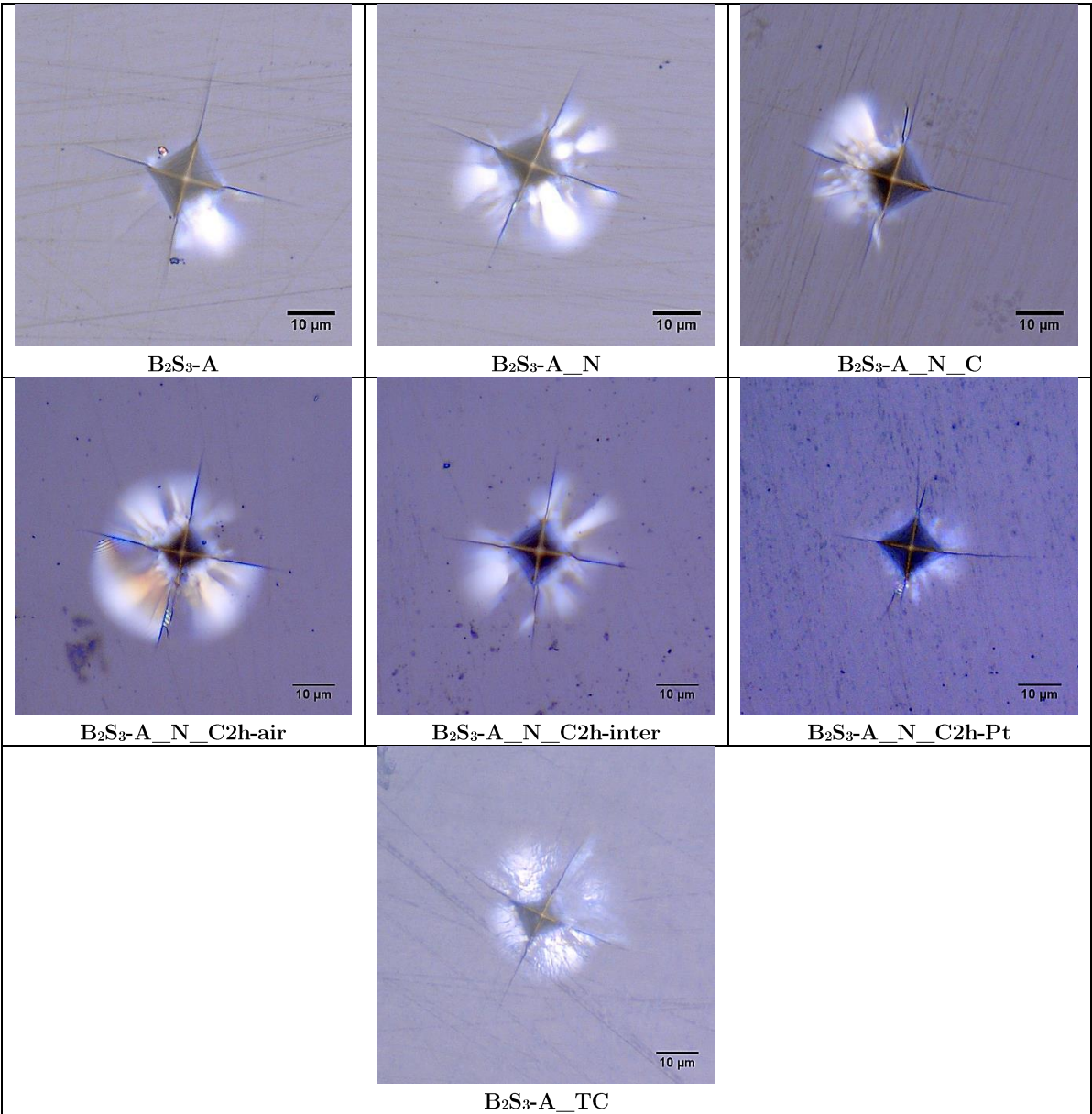


Tableau 2-10 : Images d’indent représentatif pour chaque échantillon étudié.

La ténacité en fonction du taux de cristallisation est reportée graphiquement dans la Figure 2-57. Elle n’a pas été calculée pour les 3 zones de l’échantillon B₂S₃-A_N_C2h, car le E de chacune des zones n’a pas pu être

mesurée par ultrasons. La modification de la ténacité constatée après la nucléation n'est pas significative car elle est largement plus petite que l'incertitude de mesure. Cependant, il semble assez clair que la ténacité est augmentée par la cristallisation car, pour 5 et 100 %, cette dernière s'accroît de, respectivement, 2,5 et 10 %.

	f_c (%)	c (μm)	a (μm)	c/a	H_M (GPa)	K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$)
$\text{B}_2\text{S}_3\text{-A}$	0	$22,9 \pm 1,0$	$8,76 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,1$	$6,52 \pm 0,10$	$0,472 \pm 0,040$
$\text{B}_2\text{S}_3\text{-A_N}$	≈ 0	$23,0 \pm 1,1$	$8,74 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,1$	$6,55 \pm 0,11$	$0,463 \pm 0,041$
$\text{B}_2\text{S}_3\text{-A_N_C30m}$	5 ± 2	$22,2 \pm 1,1$	$8,68 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,1$	$6,63 \pm 0,31$	$0,482 \pm 0,052$
$\text{B}_2\text{S}_3\text{-A_N_C2h_air}$	25 ± 5	$25,6 \pm 1,3$	$8,55 \pm 0,4$	$3,0 \pm 0,3$	$6,85 \pm 0,56$	E inconnu
$\text{B}_2\text{S}_3\text{-A_N_C2h_inter}$	56 ± 5	$25,2 \pm 2,3$	$8,42 \pm 0,3$	$3,0 \pm 0,4$	$7,05 \pm 0,42$	
$\text{B}_2\text{S}_3\text{-A_N_C2h_Pt}$	89 ± 7	$24,7 \pm 2,8$	$8,33 \pm 0,3$	$3,0 \pm 0,4$	$7,21 \pm 0,47$	
$\text{B}_2\text{S}_3\text{-A_TC}$	≈ 100	$21,0 \pm 2,0$	$7,95 \pm 0,4$	$2,6 \pm 0,4$	$7,92 \pm 0,76$	$0,516 \pm 0,105$

Tableau 2-11 : Valeurs moyennes et écarts type de a et c déterminés à partir d'au moins 10 indents de 1 N. Les valeurs de c/a , H_M et K_{IC} ont été calculées à partir de a et c .

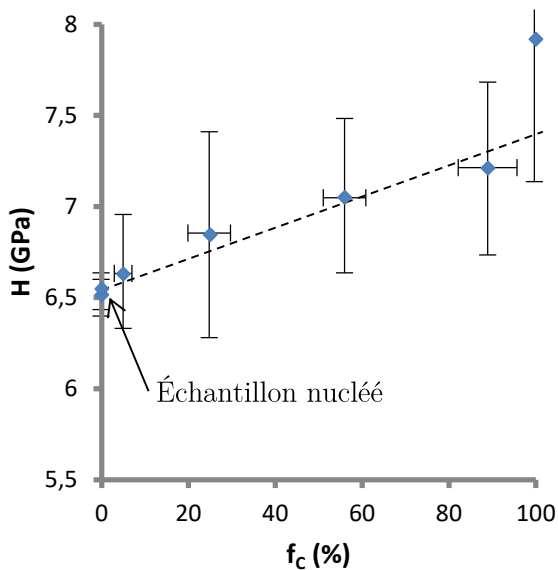


Figure 2-56 : Évolution de la dureté Meyer en fonction du taux de cristallisation. Le trait pointillé est un guide pour les yeux.

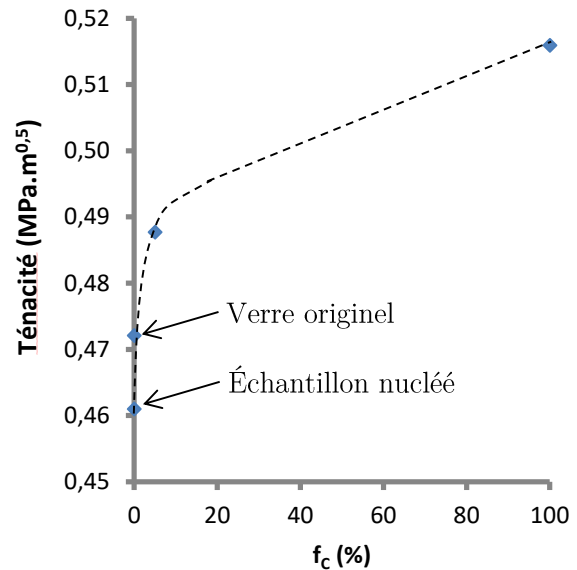


Figure 2-57 : Évolution de la ténacité en fonction du taux de cristallisation. Le trait pointillé est un guide pour les yeux.

Les incertitudes de mesures par indentation sont très importantes, ce qui empêche de conclure définitivement de l'impact de la cristallisation sur la dureté, et surtout sur la ténacité. Afin d'obtenir des résultats plus fiables sur la ténacité de nos matériaux, la technique SEPB, autocohérente, a été employée.

2.4.4.2 Mesure précise de la ténacité - SEPB

La méthode Single Edge Precrack Beam (SEPB) permet de mesurer précisément la ténacité [79]. Suivant cette technique, une barrette de verre ($\approx 25 \times 4 \times 3$ mm) est préfissurée par indentation et flexion sous pression (enclume, Figure 2-58), pour obtenir une entaille avec une pointe de fissure (et donc un défaut) d'acuité atomique [80].

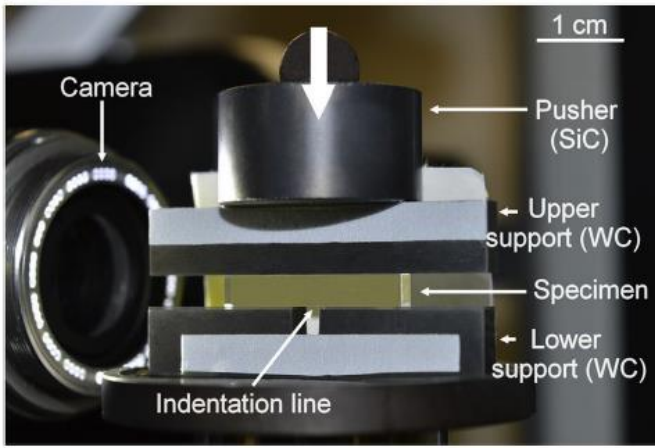


Figure 2-58 : Montage utilisé pour créer la préfissure [80].

La barrette est ensuite cassée par flexion 3 points. Lors de cette 2^{ème} phase, la force appliquée sur la barrette ainsi que le déplacement sont mesurés. L'analyse des courbes charge-déplacement obtenues se fait après avoir déterminé si la propagation de la fissure s'est déroulée de manière stable ou instable. En effet, différentes formules sont alors appliquées pour le calcul de la ténacité en fonction du type de propagation. Dans le cas d'une fissuration instable, la courbe de la contrainte en fonction de la déformation est brutalement interrompue (Figure 2-60). À partir de la charge maximum, la formule {2-21} donne la ténacité « intrinsèque » (notée K_{Ic}). Dans le cas où la fissure se propage de manière stable, la contrainte évolue continûment avec la déformation (Figure 2-61). Pour un essai stable, la charge maximum permet de trouver la ténacité intrinsèque, tandis que le travail de fracture est utilisé dans la formule {2-20} pour calculer la ténacité « apparente » (notée K_{Ic_app}) [80]. Sauf précision contraire, le terme ténacité se référera à la ténacité intrinsèque.

$$K_{Ic} = \sqrt{2\gamma E'} \quad \{2-20\}$$

Où $\gamma = \frac{WOF}{2A}$ et $E' = \frac{E}{1-\nu^2}$, avec WOF le travail de fracturation (déterminé par l'aire sous la courbe de flexion), A est l'aire fracturée, et E et ν les modules d'élasticité déterminés par ultrasons.

$$K_{Ic} = \frac{P_{max}}{B * \sqrt{W}} Y_C^* \quad \{2-21\}$$

Où P_{max} est la force maximum, Y_C^* un paramètre géométrique dépendant de la taille de la préfissure (d) et de la hauteur de l'éprouvette (W) : $Y_C^* = \frac{3}{2} \frac{S\alpha^{0,5}}{W^{1-\alpha} 1,5} * f(\alpha)$ avec $\alpha = \frac{d}{W}$ [81], B et S sont respectivement, la largeur et la longueur de la zone testée sur l'échantillon.

Cette méthode suit le standard de la norme ASTM C1421 [82]. Certains critères doivent donc être vérifiés afin de valider les résultats obtenus. La différence entre les angles de préfissure droit et gauche doit être $< 10^\circ$ et proche de $90 \pm 5^\circ$ (Figure 2-62). Il en est de même pour la différence entre les angles de fissuration qui doit être $< 10^\circ$ (Figure 2-63). Ces deux critères permettent d'assurer que le mode de propagation de la fissure est le mode I.

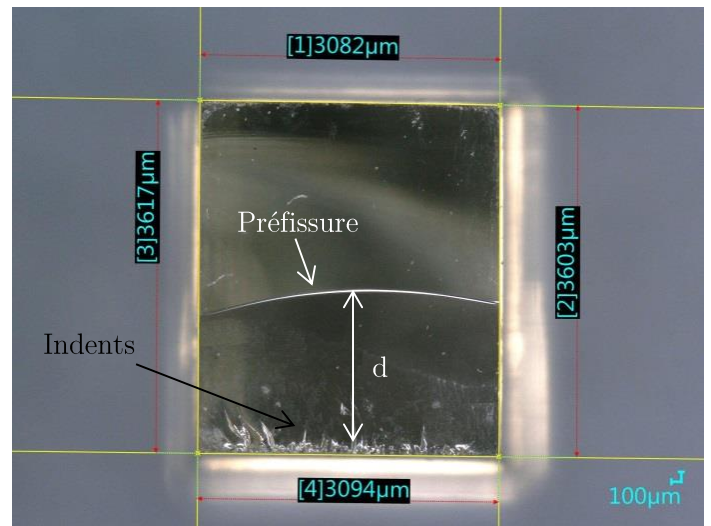


Figure 2-59 : Observation de la surface de fracture après l'essai de flexion 3 points. d est la taille de la préfissure.

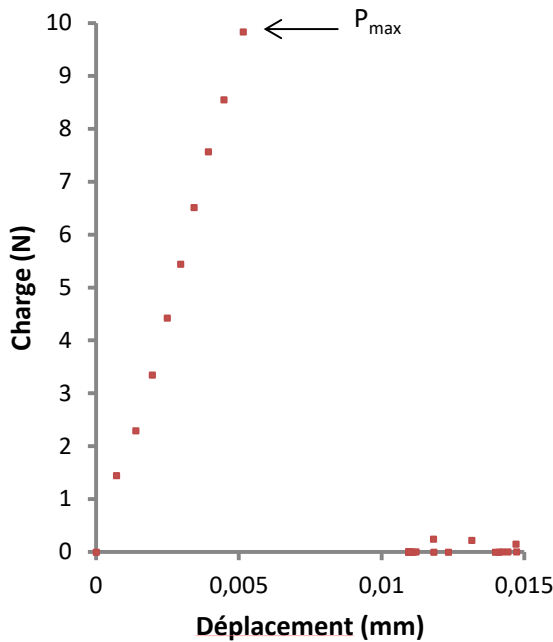


Figure 2-60 : Évolution de la charge en fonction du déplacement dans le cas d'une propagation instable.

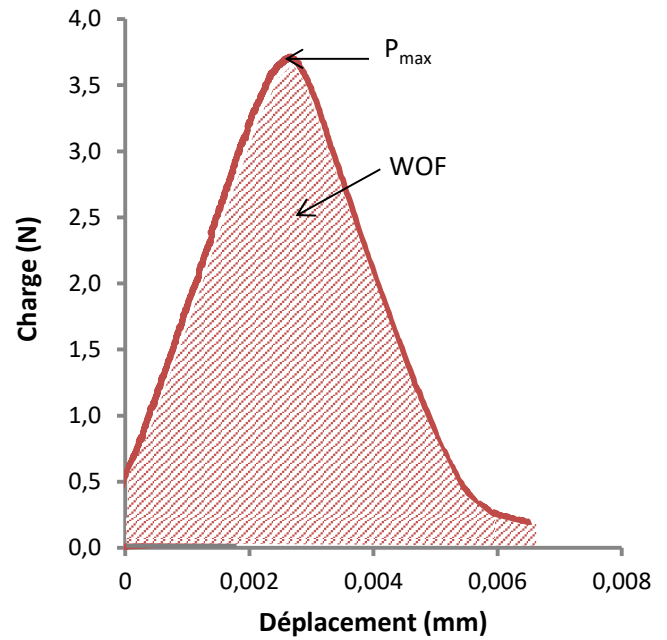


Figure 2-61 : Évolution de la charge en fonction du déplacement dans le cas d'une propagation stable. La zone hachurée représente l'aire sous la courbe et donc le WOF.

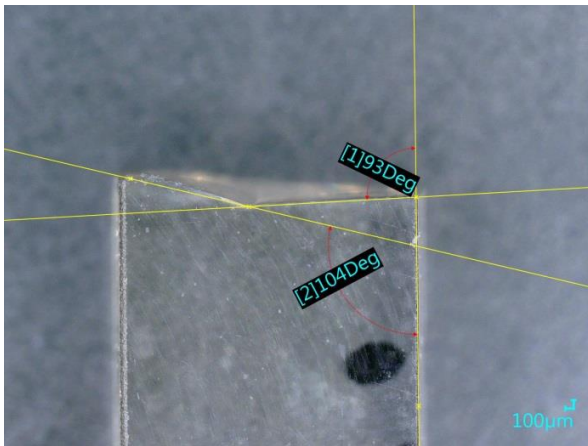


Figure 2-62 : Mesure des angles de pré-fissuration (la référence est à 90°). Dans ce cas précis l'échantillon est recalé car la différence entre les angles de pré-fissuration est de $11 \pm 1^\circ$ ce qui est $> 10^\circ$.

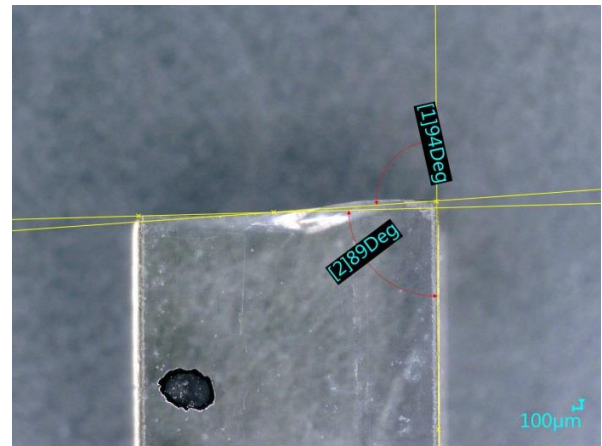


Figure 2-63 : Mesure des angles de fissuration (la référence est à 90°). Le critère est bien validé car les angles sont proches de 90° et la différence entre ces derniers est $< 10^\circ$.

Différents traitements de nucléation et cristallisation ont été utilisés pour observer différents taux de cristallisation et l'influence de ce paramètre sur la ténacité : 4 échantillons de verre (de B_2S_3 -A-1 à B_2S_3 -A-4), 6 échantillons nucléés pendant 64 h à $700^\circ C$ (de B_2S_3 -A_N-1 à B_2S_3 -A_N-6), 2 échantillons nucléés pendant 64 h à $700^\circ C$ et céramisés pendant 30 min à $825^\circ C$ (de B_2S_3 -A_N_C30m-1 à B_2S_3 -A_N_C30m-6) et enfin 2 barrettes nucléées pendant 64 h à $700^\circ C$ et céramisés pendant 2 h à $825^\circ C$ (de B_2S_3 -N_C2h-1 et B_2S_3 -N_C2h-2). L'ensemble des échantillons n'a pas rempli les conditions de validité précédemment citées, certains ont donc été rejetés de la suite de l'analyse. Les résultats valides sont reportés dans le Tableau 2-12, le reste des données est disponible en Annexe 2.

Comme dit précédemment les échantillons nucléés et céramisés pendant 2 h ont une microstructure graduelle et donc un taux de cristallisation inhomogène. La propagation de la fissure dans ces échantillons ayant été instable, le taux de cristallisation a été mesuré au niveau de la préfissure sur une surface de 1500 x 300 μm^2 (zone où la préfissure est presque horizontale, Figure 2-64), car c'est l'endroit où se fait l'amorce de la fissure lors de la rupture à P_{max} . Dans le cas d'une propagation stable, le taux de cristallisation aurait été mesuré sur toute la surface fracturée car c'est le travail de fracture de toute la surface qui entre en jeu dans le calcul de la ténacité.

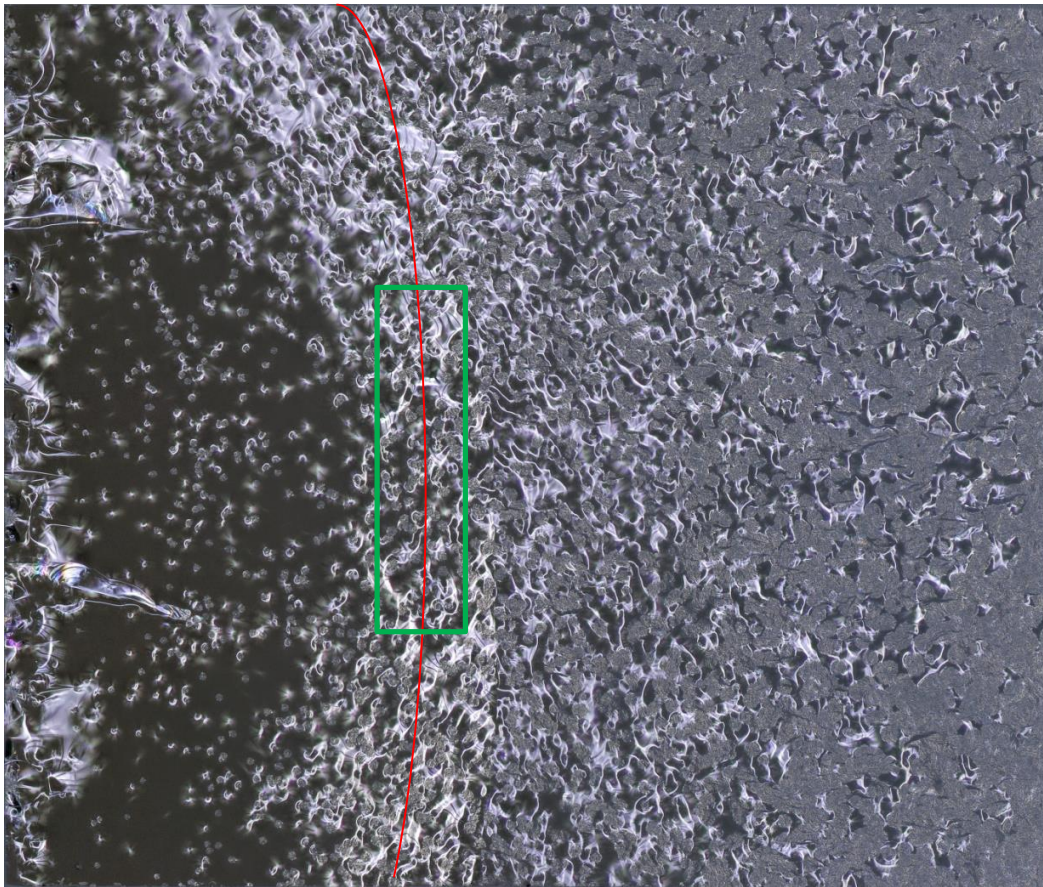


Figure 2-64 : Image de la surface de fracture SEP dans le cas de B₂S₃_N_C2h-1. La ligne rouge représente la ligne de préfissure. Le carré vert représente la zone où le taux de cristallisation a été mesuré.

L'évolution de la ténacité en fonction du taux de cristallisation est reportée dans le Tableau 2-12 et la Figure 2-65. La ténacité du verre initial vaut $\approx 0,57 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$. L'échantillon nucléé montre une ténacité à peine supérieure, nous concluons donc que cette étape n'a pas d'influence sur le K_{IC} . Dès que des cristaux macroscopiques sont présents une nette augmentation de la ténacité est mesurée. En effet, pour 5 %, 22 % et 49 % de cristallisation la ténacité augmente respectivement à 0,65 ; 0,67 et 0,72 $\text{MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$. Cela représente au maximum une augmentation relative de plus de 25 % ce qui est non négligeable pour un verre. La cristallisation de Ba₂Si₃O₈ dans le verre B₂S₃-A rend donc plus difficile l'amorce de la fissure. Pour mieux comprendre le rôle des sphérulites lors de la propagation de la fissure, une surface fracturée par Double Cleavage Drilled Compression (DCDC) a été observée.

Échantillon	f_c (%)	Propagation	K_{Ic} (MPa. $\sqrt{m}$)
B ₂ S ₃ -A-1	0	Instable	0,57
B ₂ S ₃ -A-2	0	Instable	0,56
B ₂ S ₃ -A_N-5	≈0	Instable	0,57
B ₂ S ₃ -A_N_C30m-2	5	Instable	0,65
B ₂ S ₃ -A_N_C2h-1	22	Instable	0,67
B ₂ S ₃ -A_N_C2h-2	49	Instable	0,72

Tableau 2-12 : Résumé des taux de cristallisation et valeurs de ténacité mesurées sur les échantillons valides. L'erreur de mesure est estimée à $\pm 0,01$ MPa. $\sqrt{m}$ (voir entre B₂S₃-A-1 et B₂S₃-A-2).

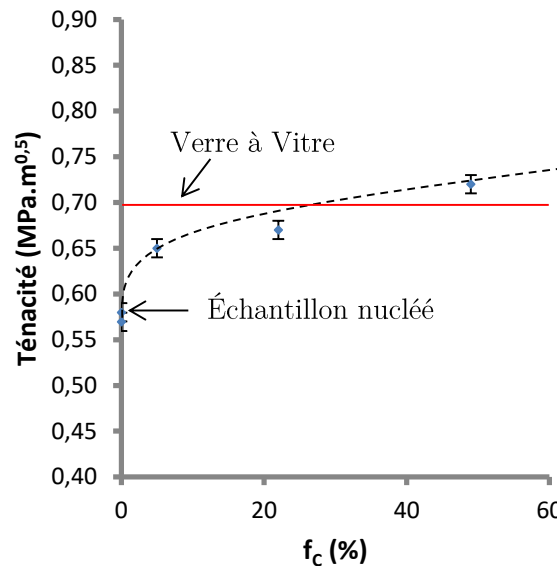


Figure 2-65 : Évolution de la ténacité « intrinsèque » en fonction du taux de cristallisation.

2.4.4.3 Interaction fissure-sphérulite - Méthode DCDC

La méthode DCDC permet la propagation lente de fissures. Elle a donc été utilisée pour observer une vitrocéramique nucléée à 700°C pendant 64 h et céramisée pendant 30 min à 825 °C ($f_c \approx 5$ %). Après les différents traitements thermiques, une éprouvette de dimension 4 x 4 x 40 mm est découpée puis polie jusqu'à 3 μ m. Ensuite un trou de diamètre 1 mm est percé au milieu de la barrette. Enfin, la barrette est ensuite soumise à une contrainte par l'intermédiaire d'une machine de compression uniaxiale *Deben* équipée d'un capteur de force de 5 kN (Figure 2-66). Après l'obtention de la préfissure provoquée par la compression, il va être possible de contrôler l'avance de la fissure en augmentant ou réduisant très légèrement la force appliquée. La cassure se propage seulement en mode I (Figure 2-67).



Figure 2-66 : Photo du montage DCDC.

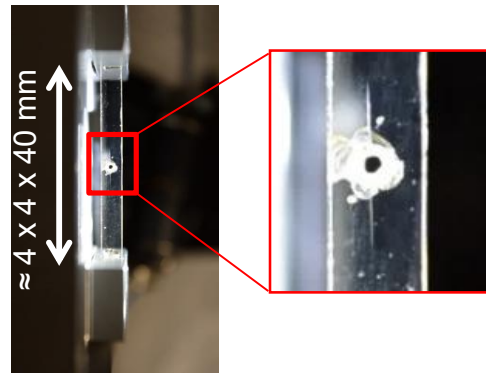


Figure 2-67 : Visualisation de la fissure sur un échantillon de verre non cristallisé.

L'observation en direct de la propagation est possible, mais aucun effet significatif n'a pu être mis en lumière car le front de fissure n'est pas assez bien défini sur les images (voir séquence d'image en Annexe 3). Cependant une étude de la surface post-mortem apporte de précieuses informations sur la manière dont s'effectue la fissuration.

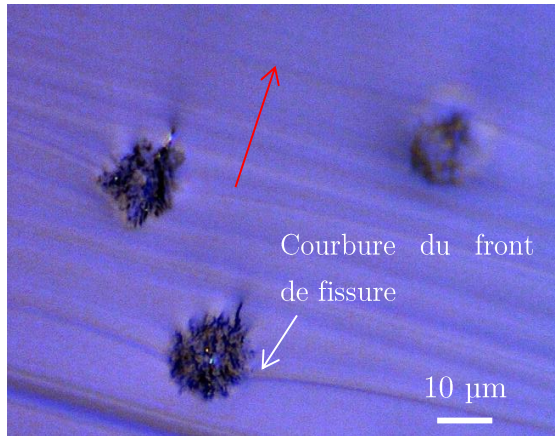


Figure 2-68 : Image en microscopie optique de 3 sphérulites coupées par la fissure. La flèche rouge représente le sens de propagation de la fissure.

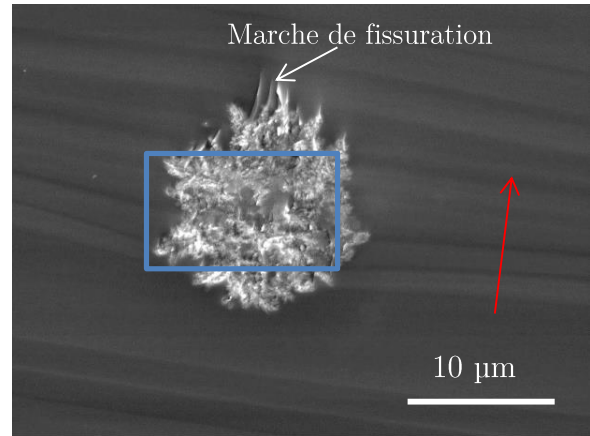


Figure 2-69 : Image MEB (électrons secondaires) d'une sphérulite coupée par la fissure. La flèche rouge représente le sens de propagation de la fissure. Le cadre bleu est imagé dans la Figure 2-70.

En effet, comme le montrent les Figure 2-68 et Figure 2-69 des interactions sont visibles entre la fissure et les sphérulites. Tout d'abord, il est possible de voir une courbure du front de fissure en amont de la sphérulite. Cela montre que la sphérulite présente un point d'accroche le long de la propagation. La courbure du front de fissure semble indiquer que la ténacité de la sphérulite est 5 à 10 % supérieure à celle du verre [83]. Une fois la sphérulite passée, le front de fissure semble accélérer derrière la fissure, avant de reprendre un rythme homogène une fois la sphérulite suffisamment éloignée. L'image MEB apporte des informations complémentaires. En effet, 2 zones sont observées à l'intérieur de la sphérulite coupée : une zone lisse assimilée à du verre ayant subi une démixtion (voir partie 2.3) et une zone rugueuse cristallisée. La fissuration dans la partie cristalline est typique d'une fissuration transgranulaire (i.e. la fissure passe à l'intérieur des grains et non aux joints de grains) [84]. Cela est illustré par des marches de fissuration visibles à l'intérieur et à la périphérie de la sphérulite qui indiquent une propagation se faisant sur plusieurs plans de clivage préférentiels durant la traversée de la sphérulite (Figure 2-70).

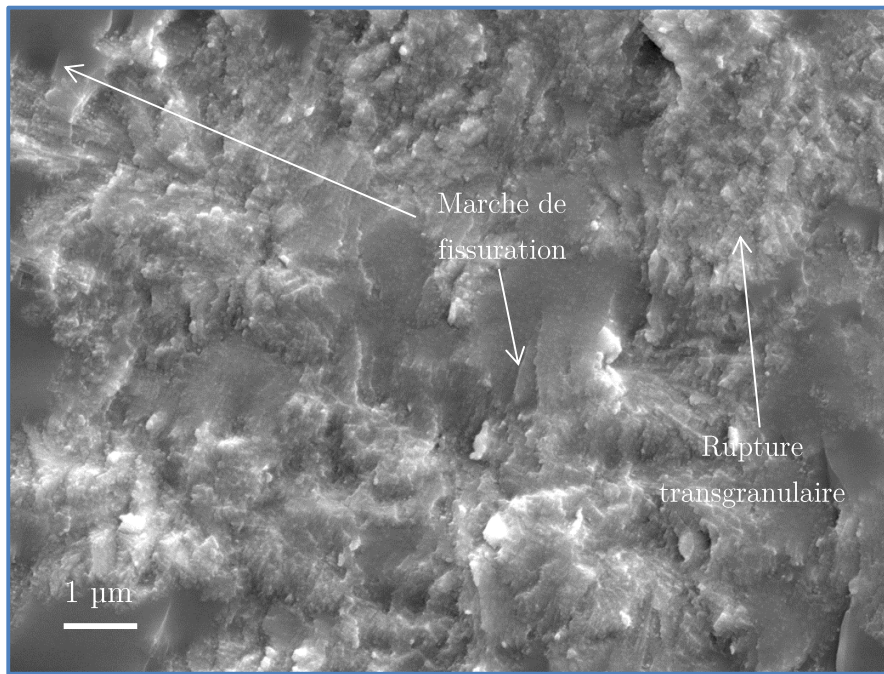


Figure 2-70 : Image MEB (électrons secondaires) de l'intérieur de la sphérulite fracturée.

Les mécanismes identifiés (fissuration transgranulaire des sphérulites + accroche du front de fissure) ont aussi été observés dans le cas d'une fissuration relativement lente (essais DCDC) tout comme sur les surfaces de fracture dans le cas d'une propagation rapide (essai SEPB). Ces observations indiquent qu'ils sont représentatifs de l'interaction entre la fissure et les sphérulites quelle que soit la vitesse de propagation de la fissure. Ces derniers devraient causer une augmentation de la ténacité apparente avec la cristallisation, car avec ces mécanismes la fissure a besoin de plus d'énergie pour se propager. Cependant, les mesures expérimentales, nous montre que cette augmentation n'est pas très marquée. Nous supposons donc que des contraintes résiduelles, favorisant la propagation de la fissure, sont présentes dans la vitrocéramique et compensent les mécanismes de dissipation d'énergie mis en lumière dans cette partie.

2.4.4.4 Contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles après traitement thermique, dans l'inclusion peuvent être estimées à partir du différentiel de dilatation thermique (équation {2-22}, [85]).

$$\sigma_P = \frac{(\alpha_c - \alpha_v) \Delta T}{K_e} \quad \{2-22\}$$

Avec α_c et α_v les coefficients de dilatation thermique du cristal $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ ($13,2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, [86]) et du verre ($10,8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, mesuré par dilatométrie à $10^\circ\text{C}/\text{min}$), ΔT le différentiel de température entre le traitement de recuit ($650 \text{ }^\circ\text{C}$) et la température ambiante ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) et K_e une constante dépendant des modules d'Young et des coefficients de Poisson du verre et du cristal $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$: $K_e = \frac{1+\nu_v}{2E_v} + \frac{1-2\nu_c}{E_c}$.

Des contraintes tangentielles de traction vont être présentes dans la matrice à hauteur de 52 MPa . Les contraintes de traction vont avoir tendance à favoriser la propagation de la fissure et même à déclencher des

microfissures à la suite du refroidissement. Le rayon critique des sphérulites conduisant à la fissuration (R_c) peut être estimée à partir de la formule de Davidge and Green ({2-23}, [87]).

$$R_c = \frac{2\gamma_v}{\sigma_P^2 K_e} \quad \{2-23\}$$

Avec γ_v l'énergie de rupture surfacique du verre ($\gamma_v = \frac{K_{IC}^2}{2E_v}$).

Le rayon critique de fissuration est estimé à 30,5 μm , ce qui est en assez bon accord avec nos observations. En effet, de la fissuration a été observée quand les sphérulites dépassaient un diamètre de $\approx 80 \mu\text{m}$ et un taux de cristallisation important. Les contraintes résiduelles expliquent donc pourquoi l'échantillon B₂S₃-A_TC a fissuré après le traitement thermique de cristallisation (Figure 2-53, sphérulites de diamètre $>60 \mu\text{m}$) alors que B₂S₃-A_N_C2h-Pt n'a pas fissuré malgré les 89 % de cristallisation (sphérulites de diamètre $<60 \mu\text{m}$)

2.5 Fonctionnalisation par dopage avec des terres rares

Une grande part des applications industrielles du verre repose sur la transparence du matériau (vitrage, écran de smartphone...). En plus de cette transparence, il peut être intéressant de fonctionnaliser le matériau. Par exemple, les verres photochromiques sont un bon exemple, car ils vont s'opacifier sous irradiation UV et sont donc beaucoup utilisés comme verre de lunettes solaires. Un des moyens pour obtenir ce comportement est de former des cristaux de chlorure d'argent dans le verre [88]. Sous irradiation les atomes d'argent qui étaient ionisés dans le cristal vont « récupérer » leur électron et par conséquent leur caractère métallique. Ils vont alors interagir beaucoup plus fortement avec les photons incidents et assombrir le verre. La transformation est réversible quand l'illumination est stoppée car les liaisons entre les atomes d'argent et de chlore se reforment [88]. Par ailleurs, la fluorescence et la phosphorescence sont aussi des propriétés désirées notamment pour l'obtention de LED blanches [89]. Le cristal Ba₂Si₃O₈ étant phosphorescent quand il est dopé avec des terres rares [12], nous avons donc étudié la cristallisation du verre B₂S₃-A suite au dopage avec de l'euporium et du dysprosium.

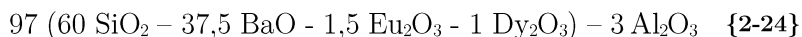
2.5.1 Synthèse

Dans les céramiques Ba_xSi_yO_{x+2y} l'obtention de cristaux phosphorescents se fait en substituant des atomes de baryum du réseau cristallin par des terres rares. [13] L'euporium (Eu) est couramment utilisé et est très souvent combiné avec du dysprosium (Dy) car il a été démontré que cela améliore la durée de la phosphorescence (ou photoluminescence, PL) [13]. Ainsi dans la poudre de SrAl₂O₄ dopée commercialisée, le ratio Eu/Dy est de 2/3.[†] Cependant, un ratio Eu/Dy = 2, dans le cas du cristal Sr₃MgSiO₈, a démontré la plus longue décroissance de la PL [90]. Le rôle du Dy reste donc à expliquer plus précisément, nous avons choisi un ratio Eu/Dy = 1,5 avec un taux de Dy₂O₃ = 1 %_n.

Dans le cas des verres, le dopage s'effectue en ajoutant des oxydes de terres rares à la composition du liquide. Nous sommes donc partis de la composition stœchiométrique de Ba₂Si₃O₈ et nous avons substitué le BaO par 1 % de Dy₂O₃ et 1,5 % d'Eu₂O₃. Comme précédemment 3 % d'Al₂O₃ ont été ajoutés pour éviter la cristallisation

[†] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/756539?lang=fr®ion=FR>

à la coulée. Des précurseurs de SiO_2 (Sigma-Aldrich, pureté $>99,5\%$), de BaCO_3 (Sigma-Aldrich, pureté $>99\%$), Eu_2O_3 (Sigma-Aldrich, pureté $>99,9\%$) et Dy_2O_3 (Sigma-Aldrich, pureté $>99,9\%$) et Al_2O_3 (Sigma, $>98\%$) ont été utilisées. Par conséquent, la composition du verre nommé $\text{B}_2\text{S}_3\text{-EDA}$ est celle de l'équation {2-24}.



La synthèse des cristaux phosphorescents se fait habituellement en atmosphère neutre ou réductrice (sous CO_2) pour limiter l'oxydation des terres rares et stabiliser Eu^{2+} dans le réseau cristallin [13, 90, 91]. Ne disposant pas de four fonctionnant sous atmosphère, le verre non réduit a été synthétisé dans un premier temps selon le même protocole que le verre $\text{B}_2\text{S}_3\text{-A}$. Un verre transparent, incolore et homogène a ainsi été obtenu (Figure 2-71). L'absence de coloration nous indique que l'euprium est sous la forme Eu^{3+} , d'autant plus que de la fluorescence rouge est observée lors d'une illumination UV (voir partie 2.5.3.1). L'obtention de la PL nécessite la réduction partielle de l'état d'oxydation de l'euprium vers l' Eu^{2+} . C'est pourquoi une deuxième fusion est nécessaire en présence de charbon actif pour créer une atmosphère réductrice [12]. Le verre $\text{B}_2\text{S}_3\text{-EDA}$ est donc broyé, puis un peu moins de 4 g de poudre sont placés dans un creuset en Al_2O_3 . L'atmosphère réductrice est obtenue en utilisant 8 g charbon actif déposé à côté du creuset ; une cloche en aluminosilicate permet d'isoler l'atmosphère du reste du four (Figure 2-72).

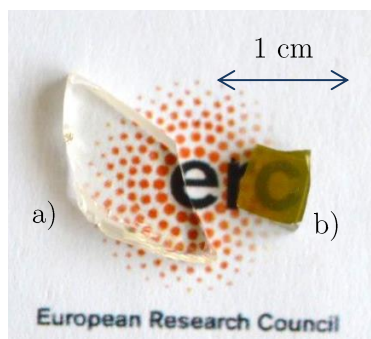


Figure 2-71 : Images du verre dopé $\text{B}_2\text{S}_3\text{-ED}$ avant réduction a) et après réduction b).

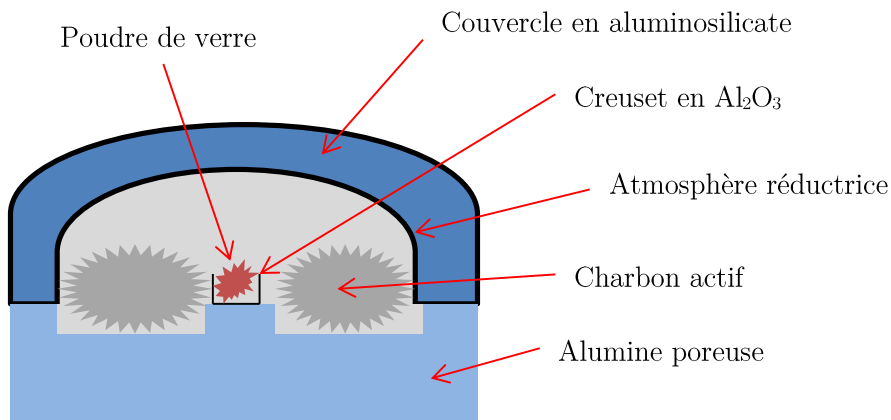


Figure 2-72 : Dessin du creuset en alumine et de la cloche.

Le cycle thermique de la 2^{ème} fusion est effectué de la manière suivante : une première étape de 30 min à $1300\text{ }^\circ\text{C}$ est faite pour permettre la réduction de l'euprium, puis la température est augmentée à $1500\text{ }^\circ\text{C}$ en 15 min et un palier de 5 min à cette température est réalisé. Cette courte étape à $1500\text{ }^\circ\text{C}$ permet au verre d'entrer en fusion et de se densifier. Le creuset est ensuite sorti du four et refroidi avec de l'eau. Pour éviter la cristallisation et démouler plus facilement le verre, un recuit de 2 h à $650\text{ }^\circ\text{C}$ est réalisé. Mais, la différence de dilatation entre l'alumine et le verre, provoque des contraintes durant le refroidissement, ce qui ne permet pas d'obtenir un monolithe, mais plusieurs petits morceaux de verre réduit. Aucune réaction entre le verre et l'alumine est constatée car le démoulage du verre s'effectue sans difficultés. Après le chauffage, des restes de charbon actif (entre 5 et 10 % de la masse initiale) témoignent du maintien de l'atmosphère réductrice pendant toute la durée du traitement. La couleur du verre obtenu est jaune/verte (Figure 2-71), ce qui démontre de la

réduction d'Eu³⁺ vers Eu²⁺. Cette réduction sera confirmée par mesure de la fluorescence, le verre réduit est alors annoté de la sorte : B₂S₃-EDA_R.

2.5.2 Influence du dopage sur la stabilité thermique et la cristallisation

La stabilité thermique des verres réduit et non-réduit a été étudiée par DSC selon la même méthode que précédemment (partie 2.2.4). Il apparaît que le dopage influence fortement la stabilité thermique du verre (Tableau 2-13) car la T_g augmente d'environ 35 °C (752 °C) à la suite de l'addition des terres rares. De plus, une seconde transition vitreuse est observée autour de 885°C, ce qui indique la présence d'une 2^{ème} phase vitreuse dans le verre. Il est connu que l'addition de terres rares peut favoriser la démixtion des verres de silicates [92]. La T_g du deuxième verre étant 130 °C plus haute que la première, nous pensons que cette dernière est plus riche en silice et/ou en terres rares. La réduction de l'euporium semble diminuer la démixtion car le changement de pente au niveau de la 2^{ème} T_g est plus faible.

L'addition des terres rares décale le pic de cristallisation vers les plus hautes températures car T_x augmente de 60 °C. L'augmentation de la T_g et de la T_x est due au nombre de coordination et au potentiel ionique importants des terres rares. Les valeurs des températures caractéristiques (T_g et T_x) pour B₂S₃-EDA et B₂S₃-EDA_R sont similaires, il est donc conclu que la réduction ne modifie pas ces valeurs.

Verre	B ₂ S ₃ -A	B ₂ S ₃ -EDA	B ₂ S ₃ -EDA_R
T _{g1} (°C)	717	752	751
T _{g2} (°C)	X	885	884
T _x (°C)	862	920	924
T _p (°C)	936	984	1027

Tableau 2-13 : Températures caractéristiques de la stabilité thermique des verres. T_g : température de transition vitreuse, T_x : température du début de cristallisation, T_p : température du pic de cristallisation. L'incertitude sur T_{g1}, T_{g2}, T_x et T_p est estimée à ± 5 °C.

Le dopage et la réduction influencent grandement la cinétique de cristallisation. Cela est illustré par le changement de forme du pic de cristallisation qui montre deux bosses de cristallisation après dopage. Cela semble indiquer que la cristallisation est provoquée par au moins 2 espèces ou qu'il y a un changement de phase à haute température. Pour identifier les cristaux apparaissant dans le verre B₂S₃-EDA_R, une DRX en température a été effectuée sur du verre broyé de granulométrie inférieure à 50 µm (le même protocole que dans la partie 0 a été employé).

La Figure 2-74 montre des pics mieux définis que dans le cas du verre B₂S₃-A. Les premiers pics de diffraction sont observés à 860 °C, ce qui est en bon accord avec la T_x déterminée par DSC. Enfin une 2^{ème} cristallisation attribuée à BaAl₂Si₂O₈ (01-088-1048) commence à partir de 960 °C (ronds bleus sur la Figure 2-74). Comme les pics sont mieux définis, l'indexation des pics a été tentée pour la courbe 40-2 (Figure 2-75). Entre 20 et 35°, des pics typiques de BaAl₂Si₂O₈, BaSiO₃, Ba₂Si₃O₈, Ba₅Si₈O₂₁, Ba₃Si₅O₁₃ et BaSi₂O₅ sont visibles. Une démixtion est présente dans le verre, cela veut donc dire que la composition n'est pas parfaitement homogène à l'échelle atomique, il est donc possible que cela donne lieu à la cristallisation de plusieurs cristaux appartenant au système BaO-Al₂O₃-SiO₂.

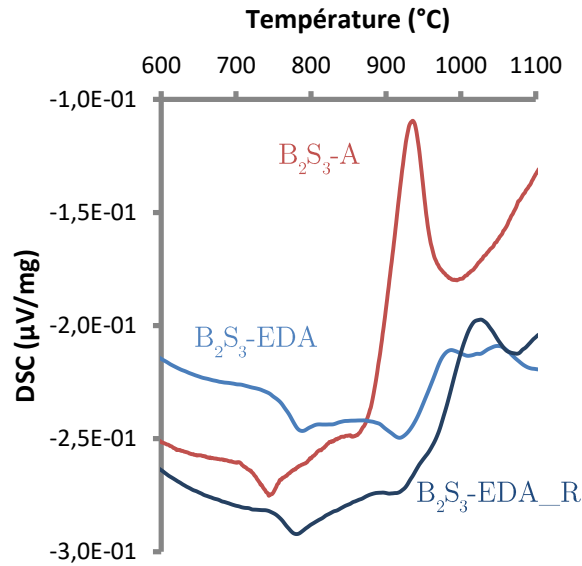


Figure 2-73 : DSC du verre dopé (B_2S_3 -EDA), dopé réduit (B_2S_3 -EDA_R).

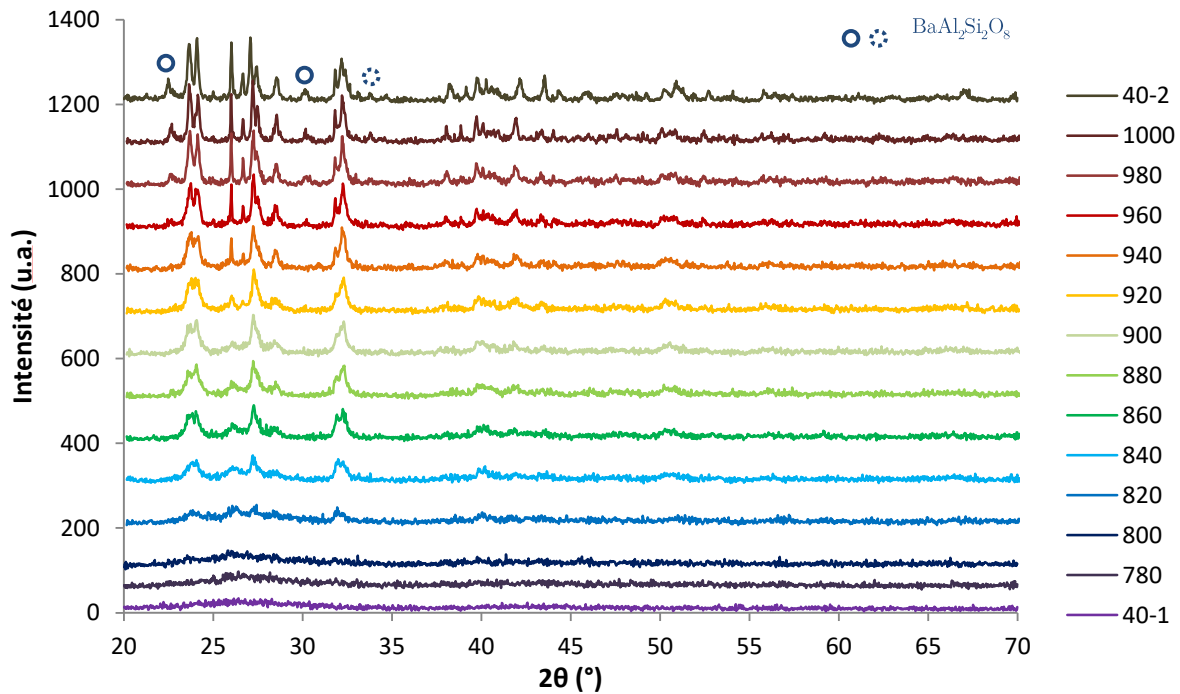


Figure 2-74 : Diagramme de diffraction de la poudre B_2S_3 -EDA_R en fonction de la température. Quelques pics caractéristiques de $BaAl_2Si_2O_8$ sont reportés, l'indexation est précise quand le trait est plein ou moyenne quand le trait est pointillé.

La cristallisation commence à 860 °C, il a donc été décidé arbitrairement de réaliser un traitement thermique de 900 °C pendant 2 h sur B_2S_3 -EDA_R pour observer la cristallisation. Après polissage de 2 faces, l'échantillon a été observé par microscopie optique (Figure 2-76). Il apparaît clairement que la cristallisation est seulement surfacique car les cristaux sont seulement observés à la surface et le centre de l'échantillon est parfaitement transparent. De plus, la cristallisation semble dépendre grandement du milieu avec laquelle la

surface a été en contact pendant le traitement de réduction. En effet, la surface en contact avec l'air présente une cristallisation beaucoup plus importante que celle en contact avec le fond ou les bords du creuset en alumine. Il apparaît donc clairement que notre méthode de production n'est pas la plus adaptée pour produire une vitrocéramique homogène. L'utilisation d'un four à atmosphère contrôlée permettrait de résoudre une grande partie de ce problème.

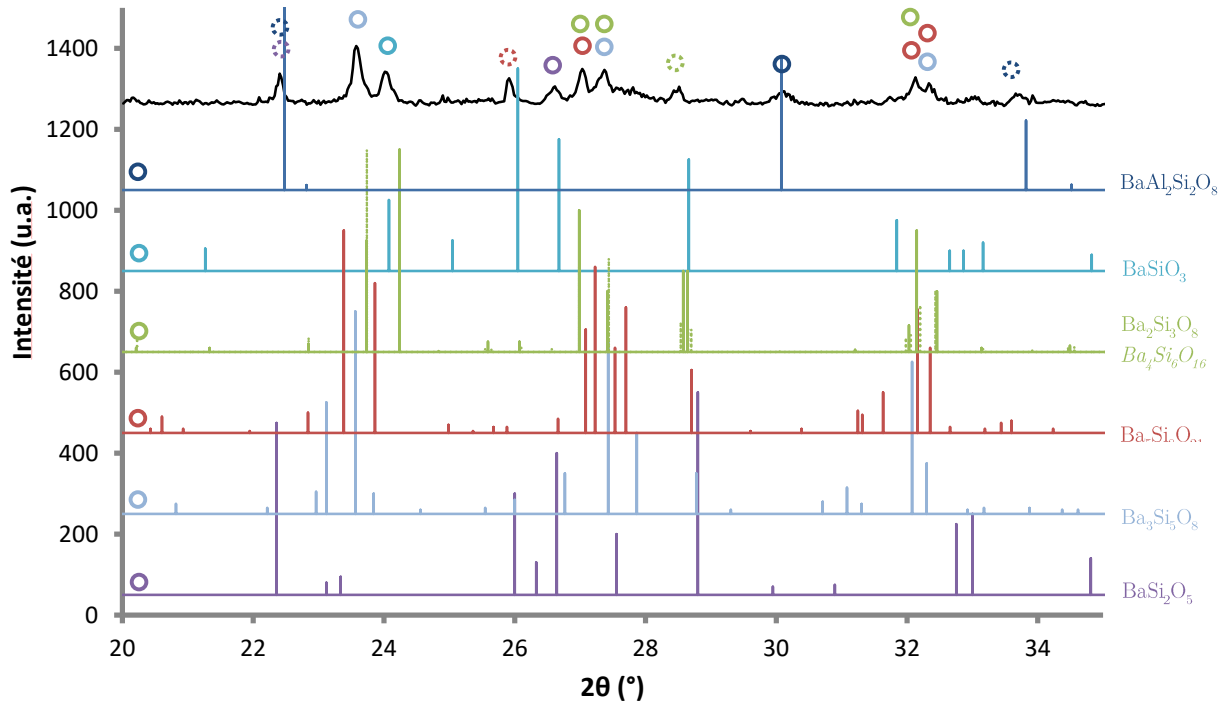


Figure 2-75 : Diagramme de diffraction de la poudre $\text{B}_2\text{S}_3\text{-EDA_R 40-2}$. Les fiches JCPDS des cristaux référencés sont : $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (01-088-1048), BaSiO_3 (00-026-1402), $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ (00-027-1035), $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ (00-035-0766), $\text{Ba}_3\text{Si}_5\text{O}_{13}$ (00-026-0179) et BaSi_2O_5 (00-026-0176). Des ronds en trait plein sont utilisés quand l'indexation est précise, quand l'accord est moyen des ronds en pointillés sont utilisés.

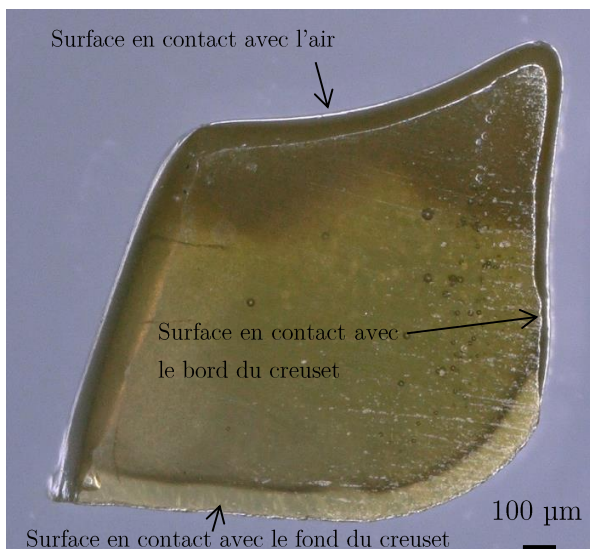


Figure 2-76 : Cristallisation observée après un traitement de 2 h à 900°C pour $\text{B}_2\text{S}_3\text{-EDA_R}$.

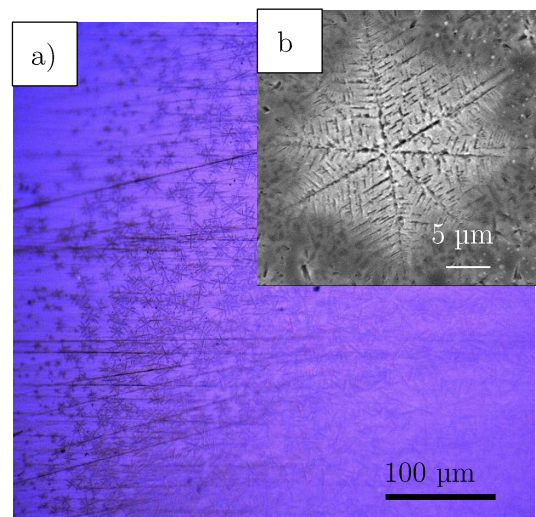


Figure 2-77 : a) Image optique d'un zoom sur la zone cristallisée. b) Image MEB (électrons secondaires) des cristaux après attaque chimique.

La Figure 2-77 montre clairement que les cristaux sont différents de ceux observés jusqu'à présent. Si leur forme reste sphérique, la croissance n'est clairement pas fibrillaire, mais bel et bien dendritique, car elle a lieu à des angles bien précis. La microstructure est composée de branches principales sur lesquelles viennent pousser des branches secondaires. Ce mécanisme est très similaire à ce qu'ont observé Lewis et al. dans leur étude sur les verres $\text{LiO}_2\text{-SiO}_2$ (Figure 2-78) [45]. Comme avancé dans cet article, l'augmentation de la viscosité par le rejet d'impureté dans le liquide (dans notre cas cela pourrait être Al_2O_3 , Eu_2O_3 ou Dy_2O_3) bloque la cristallisation latérale à l'interface de croissance. Ainsi une branche principale apparaît et, à mesure que la cristallisation continue, des branches secondaires croissent une fois que les impuretés ont diffusées loin de la surface de croissance.

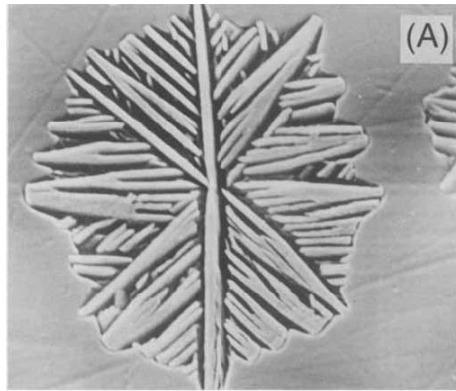


Figure 2-78 : Image MEB après attaque chimique d'un cristal de structure LiSiO_3 observé par Lewis et al. [45].

La mauvaise homogénéité du verre et donc de la cristallisation, ainsi que la faible taille des échantillons produits, a empêché une étude plus poussée de la cristallisation par microscopie optique comme cela a pu être fait pour le verre non-dopé.

2.5.3 Propriétés fonctionnelles

2.5.3.1 Transparence

La transmittance du verre $\text{B}_2\text{S}_3\text{-EDA}$ a été mesurée avant et après le traitement de réduction (Figure 2-79).

Le verre non-réduit présente de nombreux pics d'absorption à cause des terres rares mais reste incolore et transparent. Les pics situés à 362, 391, 414, 463, 526, 532 nm sont associés aux transitions de Eu^{3+} et ceux situés à 375, 452, 744 et 794 nm à celles de Dy^{3+} [93, 94]. Les pics d'absorption à 348 et 424 nm sont reliés aux impuretés de Fe^{3+} . Après le traitement de réduction, le verre se teinte en jaune ce qui est typique de la réduction de l' Eu^{3+} en Eu^{2+} [95]. Cela provoque une forte diminution de la transparence du verre à partir de 528 nm qui se trouve presque à la même position (517 nm) que la bande d'émission $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ d' Eu^{2+} [96]. La diminution graduelle de l'absorption avec la longueur d'onde est typique d'un phénomène de diffusion de la lumière. Nous pensons que ce dernier est en partie dû à l'utilisation de poudre lors de la 2^{ème} fusion (i.e. étape de réduction) à 1500 °C qui dure 5 min. Ce laps de temps ne permet pas à l'air coincé entre les grains de verre de s'évacuer. Il en résulte de nombreuses bulles de différente taille (Figure 2-79) qui diffusent la lumière et diminuent la transmission. Sur le verre réduit, il est néanmoins possible d'observer certains pics d'absorption, notamment le pic de Dy^{3+} à 792 nm. Cela tend à prouver que cette espèce n'a pas été réduite

durant la deuxième fusion (i.e. la réduction). De plus, de très légers pics d'absorption sont discernables à 464 et 532 nm, ce qui prouve qu'une toute petite partie de l' Eu^{3+} n'a pas été réduite durant l'étape de réduction.

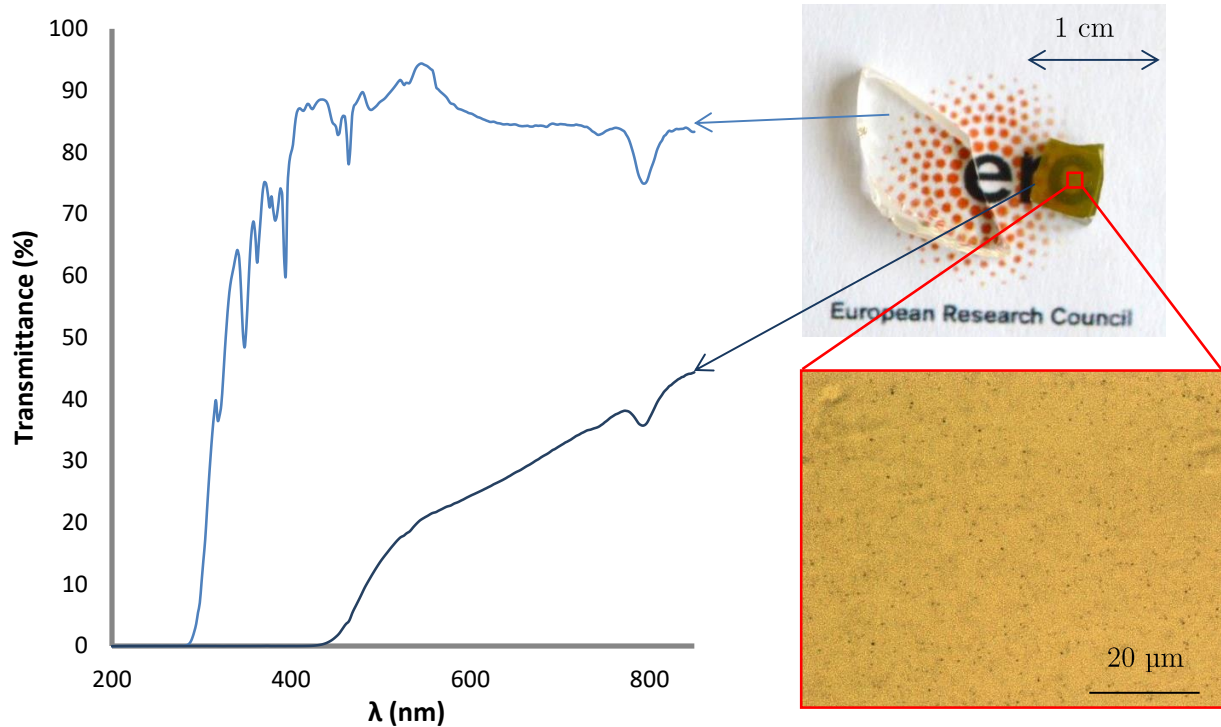


Figure 2-79 : Transmittance et photo de $\text{B}_2\text{S}_3\text{-EDA}$ avant réduction (courbe bleu clair) et après réduction (courbe bleu foncé). L'insert montre de nombreuses petites bulles en partie responsable de la diminution de la transmission.

La cristallisation de ce verre étant surfacique nous n'avons pas été en mesure de mesurer l'impact de la cristallisation sur la transmission. L'observation de la Figure 2-76, permet néanmoins d'affirmer que la cristallisation ne permet pas de conserver la transparence car une bande blanche est clairement visible quand la couche cristalline est importante (ici ≈ 1 mm).

2.5.3.2 Fluorescence

La fluorescence ou luminescence est l'émission de lumière instantanée à la suite d'une excitation photonique. Cette dernière a été mesurée pour le verre dopé ($\text{B}_2\text{S}_3\text{-EDA}$), le verre dopé réduit ($\text{B}_2\text{S}_3\text{-EDA_R}$) et le verre dopé réduit puis céramisé pendant 16 h à 900°C ($\text{B}_2\text{S}_3\text{-EDA_R_C}$) grâce à un fluorimètre *FLS1000 d'Edimburg Instrument* (Figure 2-80 et Figure 2-81).

Les électrons de la couche 4f d' Eu^{+3} sont protégés des interactions électroniques avec les éléments environnants par les couches complètes 5s² et 5p⁶. Par conséquent, le spectre d'excitation montre des bandes bien définies dont les longueurs d'onde d'absorption sont relativement indépendantes de l'environnement. Comme pour la mesure de transmittance, les pics situés à 318, 362, 380, 392, 414 et 464 nm ont été attribués, respectivement, aux transitions entre les niveaux d'énergies $^7\text{F}_0$ et $^5\text{H}_6$, $^5\text{D}_4$, $^5\text{G}_2$, $^5\text{L}_6$, $^5\text{D}_3$ et $^5\text{D}_2$ (Figure 2-82) [94, 97]. L'absorption à 348 nm est associée à celle des ions Fe^{3+} . Ces pics sont présents pour l'échantillon réduit et non réduit même si l'intensité de l'excitation est diminuée d'un ordre de grandeur (l'échelle logarithmique utilisée sur la Figure 2-80 peut donner une fausse impression). Cette dernière observation tend à montrer qu'environ

10 % des ions europium n'ont été pas été réduits. Les spectres d'émissions sont relativement similaires et présentent 3 pics principaux : autour 590, 610 et 700 nm. Ces pics sont associés aux transitions entre la couche 5D_0 et les couches 7F_1 , 7F_2 et 7F_4 [97]. Il faut toutefois noter que le verre non réduit montre deux pics supplémentaires autour de 485 et 655 nm correspondant, respectivement, aux transitions entre $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H^{15/2}$ pour l'ion Dy^{3+} [98] et $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ de Eu^{3+} [99]. La transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ est relativement peu observée, mais quand c'est le cas, cela témoigne d'une forte perturbation des niveaux électroniques. Le pic d'émission le plus intense pour les deux cas est le pic situé à 610 nm ce qui explique la luminescence rouge observée dans le verre non réduit lors d'une illumination UV.

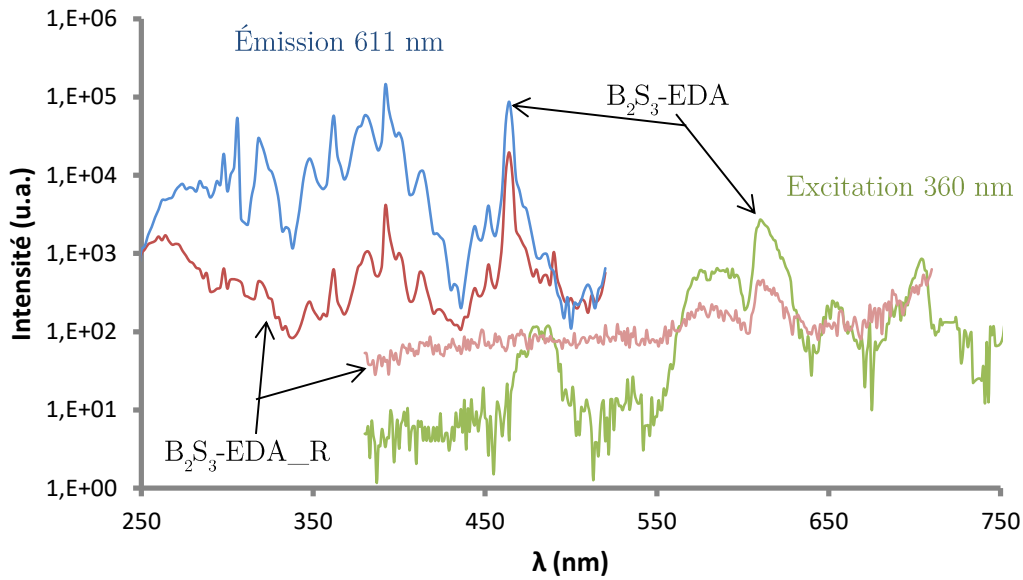


Figure 2-80 : Spectres d'émission après excitation à 360 nm (courbes verte et rose) et d'excitation pour une émission à 611 nm (courbes bleue et rouge) pour les échantillons B_2S_3 -EDA et B_2S_3 -EDA_R.

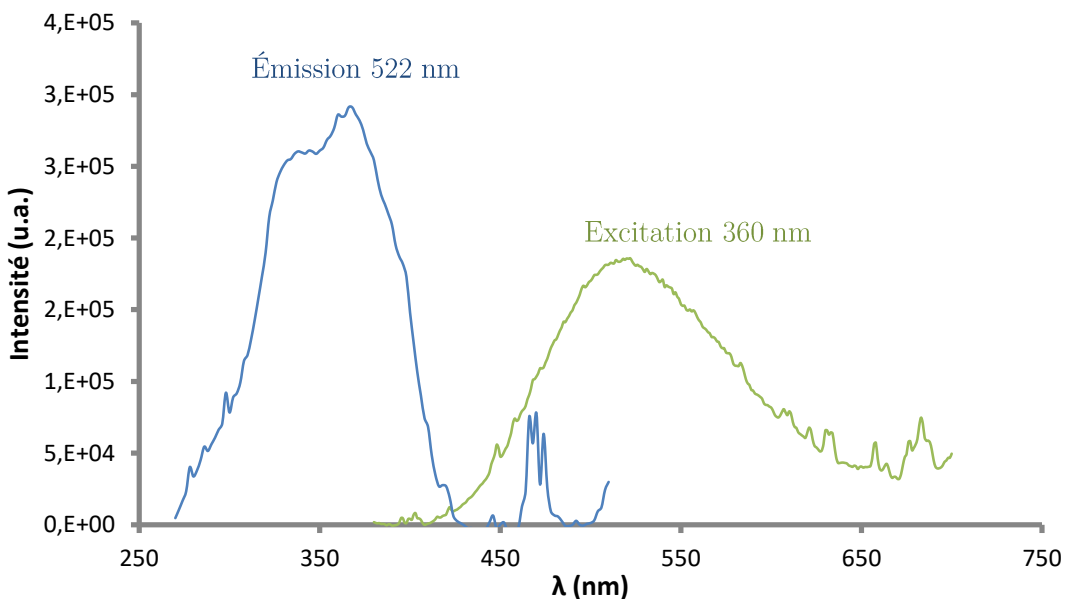


Figure 2-81 : Spectres d'émission après excitation à 360 nm (courbe verte) et d'excitation pour une émission à 522 nm (courbe bleue) pour l'échantillon B_2S_3 -EDA_R_C.

Dans le cristal les électrons de la couche 4f ne sont plus aussi bien protégés des interactions, avec les autres atomes, par les couches 5s et 5d. Ainsi il n'y a pas de niveaux d'énergie bien définis mais de larges bandes d'énergie. Il en résulte des bosses dans les spectres d'excitation et d'émission dans le cas de l'échantillon céramisé (Figure 2-81). La bande d'excitation est comprise entre 250 et 425 nm avec un maximum situé à 366 nm. Quelques pics d'excitation issus de la présence d'Eu³⁺ résiduel sont toutefois observables à 466, 470 et 474 nm [99]. Le spectre d'émission est composé d'une bande large centrée autour de 522 nm, ce qui va donner une fluorescence et phosphorescence verte. Des pics issus d'Eu³⁺ sont observables à 612 (⁵D₀ → ⁷F₂), 658 (⁵D₀ → ⁷F₃) et 683 nm, ce qui témoigne de la réduction incomplète de l'euporium.

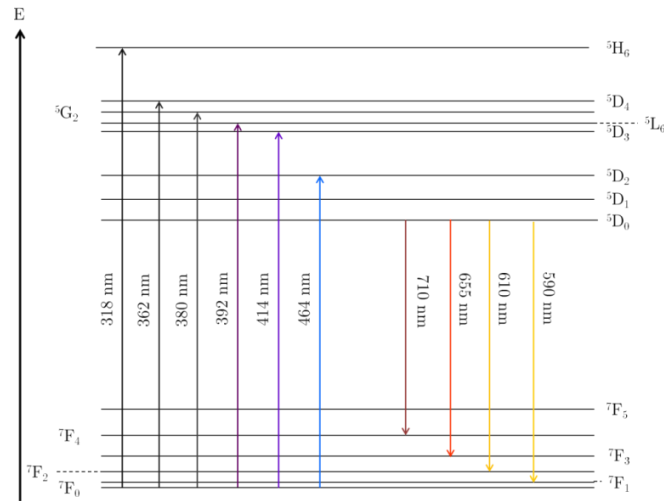


Figure 2-82 : Transitions électroniques d'Eu³⁺.

2.5.3.3 Phosphorescence

Comme l'ont montré les expériences de fluorescence sur la VC l'excitation maximum a lieu à 366 nm. La phosphorescence (PL) du matériau a donc été étudiée avec une illumination UV à 365 nm. L'échantillon céramisé pendant 16 h à 900 °C (B₂S₃-EDA_R_C) a été soumis à une irradiation d'1 min puis l'intensité de l'échantillon a été suivie par une caméra *D3200 Nikon* (ISO 6400, temps de pause : 1/5 sec, ouverture F5.6).

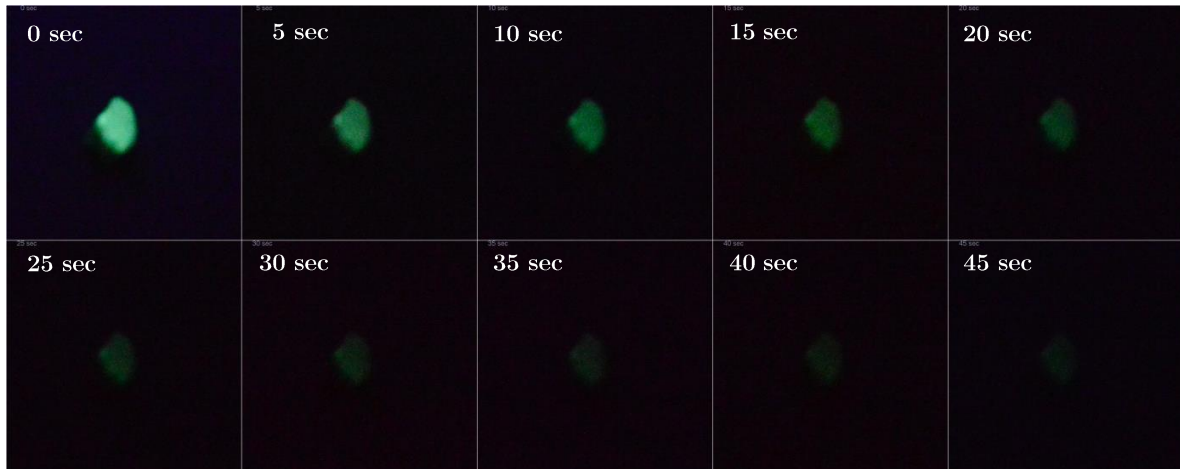
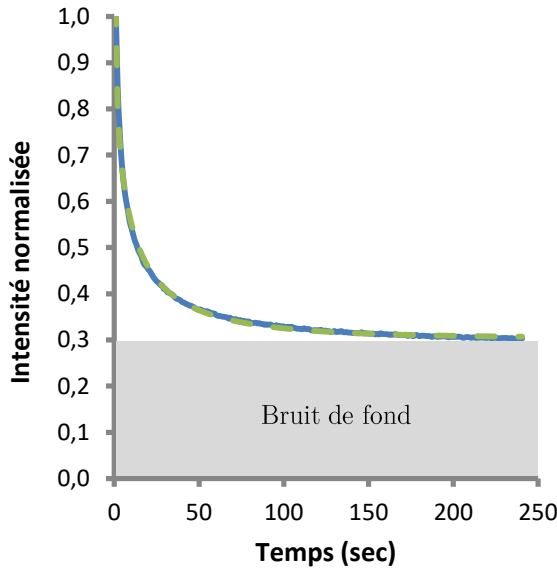


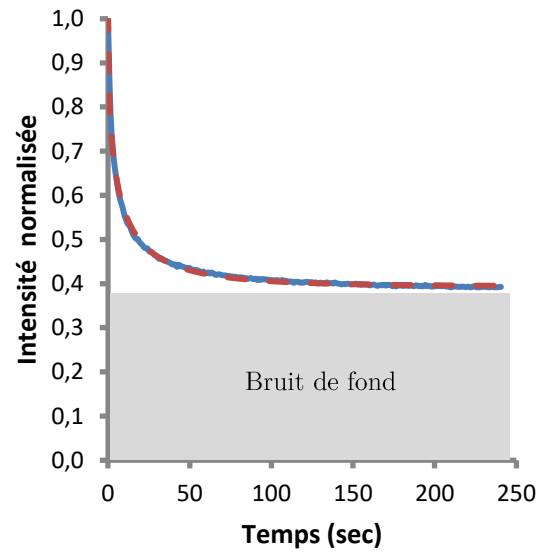
Figure 2-83 : Image de B₂S₃-EDA_R_C toutes les 5 secondes.

De la Figure 2-83, il apparaît clairement que la luminosité de l'échantillon diminue assez rapidement avec le temps ; à tel point que 40 secondes après l'illumination ce dernier n'est plus visible. Afin de suivre plus précisément la cinétique de la phosphorescence, la caméra *Andor Zyla 5.5 CMOS* équipée d'un objectif de 50 mm a été utilisée et placée à 100 mm de l'échantillon. Après 1 min d'illumination UV (deux longueurs d'onde ont été testée : 254 nm (Figure 2-85) et 365 nm (Figure 2-84)) ; l'illumination est coupée et l'intensité émise par l'échantillon est enregistrée en fonction du temps. L'intensité de la lumière obtenue par la caméra est proportionnelle à la quantité de photons reçus par le capteur, cette dernière a été normalisée pour comparer les résultats.



A	0,72
B	0,30
τ	8,08 sec
β	0,50

Figure 2-84 : Évolution de l'intensité en fonction du temps pour une excitation de 1 min à 365 nm (courbe bleue). La courbe pointillée verte représente l'intensité modélisée.



A	0,62
B	0,39
τ	6,00 sec
β	0,49

Figure 2-85 : Évolution de l'intensité en fonction du temps pour une excitation de 1 min à 250 nm (courbe bleue). La courbe pointillée rouge représente l'intensité modélisée.

Comme pour l'observation avec l'appareil photo, l'intensité lumineuse diminue avec le temps. Il est possible de modéliser la diminution de l'intensité lumineuse en fonction du temps avec l'équation {2-25} [100, 101].

$$I = A * \exp \left(- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right) + B \quad \{2-25\}$$

Où A et B servent à ajuster le ratio signal sur bruit, t est le temps, τ la durée de vie de la désexcitation et β un paramètre représentant la dispersion des pièges dans la bande interdite.

Le modèle utilisé décrit parfaitement la décroissance de la luminescence (Figure 2-84 et Figure 2-85). Le ratio signal sur bruit (i.e. A/B) est plus élevé dans le cas de l'excitation à 365 nm car cette longueur d'onde est plus proche du maximum d'excitation donc la PL est plus intense. Dans les deux cas la valeur de β est proche de 0,5. Cela témoigne d'une dispersion énergétique des pièges [102]. La valeur de durée de vie varie entre 6 et

8 sec en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Si l'on compare ces valeurs à celle de la littérature, il apparaît que cela est relativement faible car Yang et al. ont observé une durée de vie d'environ 35 sec pour le cristal de composition Ba_{3,94}(Si₃O₈)₂ : 0,02 Eu²⁺-0,04 Dy³⁺ après illumination durant 1 min à 390 nm [103]. Cela semble indiquer que les pièges sont moins profonds dans les cristaux de notre vitrocéramique car la désexcitation a lieu plus rapidement.

2.5.3.4 Mécanoluminescence

Du fait des très faibles dimensions des VC produites, le caractère mécanoluminescent des cristaux produits n'a pu être étudié que par la compression de poudre entre 2 lames de verre après irradiation UV. Aucune augmentation significative de la PL durant la compression n'a été observée à l'œil nu. Ce test étant relativement rudimentaire, il n'est pas établi définitivement que les cristaux ne sont pas EML. Il conviendrait de mettre en place d'autres tests (impact, compression) sur des échantillons de taille plus conséquente pour conclure définitivement sur cet aspect.

2.5.4 Propriétés mécaniques

Dans le cas du verre dopé, la taille des échantillons est faible (2x3 mm) et un enrobage par une matrice polymère a été nécessaire pour obtenir un échantillon bien plan. La cristallisation étant surfacique, pour éviter l'écaillage du matériau, nous avons dû limiter notre étude à des charges de 1 N appliquées avec le *Fisherscope H100C*. Cet instrument enregistre la charge en fonction du déplacement pendant l'essai, ce qui permet au logiciel de calculer le module réduit (E') du matériau selon la méthode d'Oliver and Pharr [104]. Le module réduit est défini selon l'équation {2-26}.

$$E' = \frac{E}{1 - \nu^2} \quad \text{\{2-26\}}$$

Le verre avant et après réduction a été analysé. Puis, pour déterminer l'impact de la cristallisation sur la dureté et la ténacité, 10 indents ont été réalisés sur la partie cristallisée d'un échantillon céramisé 2 h à 940 °C. Une observation des indents avec le microscope *Keyence* permet de mesurer les longueurs des diagonales de l'indent et des fissures (Figure 2-86, Figure 2-87 et Figure 2-88 et Tableau 2-14). Le module réduit est directement calculé par la machine. À partir de ces mesures, le ratio de c/a a été calculé pour les différents échantillons. Ce dernier est supérieur à 2,5 seulement pour le verre réduit, la formule d'Anstis a donc été utilisée (équation {2-18}, [75]). Dans les 2 autres cas, la formule de Niihara (équation {2-21}, [105]) a été employée.

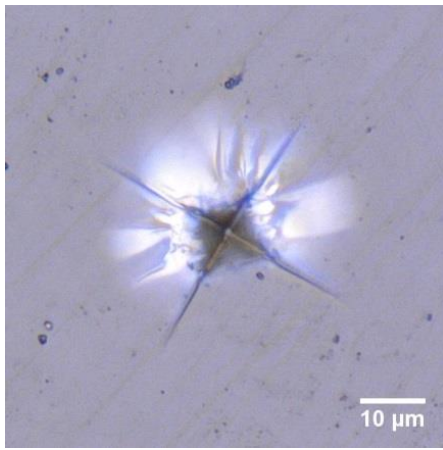


Figure 2-86 : Indentation de 1 N de 1 N sur le verre B₂S₃-EDA.

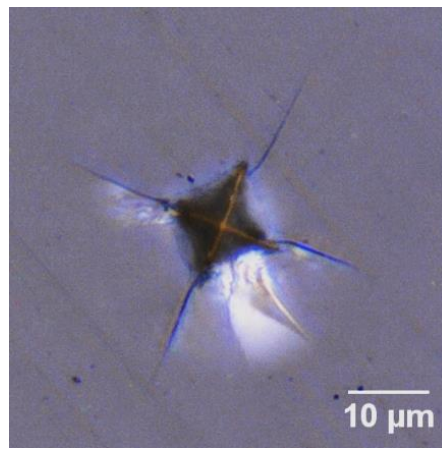


Figure 2-87 : Indentation de 1 N sur le verre B₂S₃-EDA_R.

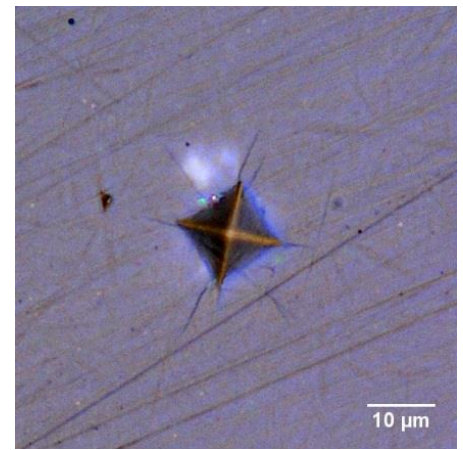


Figure 2-88 : Indentation de 1 N sur la partie cristallisée de B₂S₃-EDA_R_C.

Il est possible de constater que le module réduit du verre dopé est de 73 GPa. Si l'ajout de terres rares ne modifie pas trop le coefficient de Poisson du verre par rapport à celui non dopé, il est possible d'estimer E à 67 GPa. Cette valeur est légèrement inférieure à celle déterminée par ultrasons pour le verre non dopé (68 GPa, partie 2.4.3). Il est donc conclu que le dopage n'a pas un gros impact sur les propriétés élastiques du verre. Après réduction E' chute assez fortement (-11 %) à cause de la porosité introduite durant cette étape de la synthèse (voir partie 2.5.3.1) et de la réduction de Eu^{3+} en Eu^{2+} . La réduction de l'euprécium doit impacter le module d'Young car Eu^{2+} est moins lié que Eu^{3+} avec les atomes environnants et par conséquent la densité d'énergie volumique (i.e. le module d'Young) devrait diminuer. La cristallisation compense totalement cette perte de module car E' de la partie cristallisé vaut ≈ 74 GPa.

	E' (GPa)	C (μm)	A (μm)	c/a	H_M (GPa)	K_{IC} (MPa.m ^{-0.5})
B ₂ S ₃ -EDA	73 ± 1	$20,6 \pm 0,8$	$8,9 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,1$	$6,33 \pm 0,24$	$0,586 \pm 0,051$
B ₂ S ₃ -EDA_R	65 ± 3	$22,2 \pm 1,8$	$8,2 \pm 0,4$	$2,7 \pm 0,4$	$7,36 \pm 0,69$	$0,455 \pm 0,083$
B ₂ S ₃ -EDA_R_C	74 ± 3	$16,9 \pm 1,7$	$7,9 \pm 0,4$	$2,1 \pm 0,3$	$8,02 \pm 0,71$	$0,679 \pm 0,141$

Tableau 2-14 : Moyenne du module réduit, de la dureté et de la ténacité déduit à partir de 10 indents de 1 N. Les CV sont relatifs à la dispersion des résultats sur les mesures de a et c mais ne tiennent pas compte de l'incertitude de mesure sur a et c qui est estimée à $\pm 0.5 \mu\text{m}$.

Les incertitudes sur les duretés et les ténacités mesurées étant assez fortes, il est difficile de conclure avec certitude sur le bénéfice de la cristallisation vis-à-vis de ces 2 paramètres. Il semble néanmoins que la dureté augmente suite au traitement de réduction et à la cristallisation. Si la ténacité diminue suite au traitement de réduction, elle est très fortement augmentée par l'apparition des cristaux aciculaires. Afin de diminuer les incertitudes, il est nécessaire d'étudier des échantillons de plus grande taille (pour se passer de l'enrobage) et d'utiliser de plus fortes charges d'indentation.

2.6 Conclusion et perspectives

Un des objectifs de ce chapitre était le contrôle de la cristallisation d'un verre de silicate de baryum afin d'étudier dans le détail les propriétés mécaniques des vitrocéramiques créées après différents traitements

thermiques. Dans un premier temps, le verre $\text{B}_2\text{S}_3\text{-A}$ ($97 (60 \text{ SiO}_2 - 40 \text{ BaO}) - 3 \text{ Al}_2\text{O}_3$) a été synthétisé. L'étude par observation en microscopie optique et électronique a permis de montrer que la cristallisation des sphérulites est homogène et volumique et que son est maximum advient à 700°C . L'observation par MET a permis de révéler que les sphérulites sont nucléés par une phase riche en baryum. La diffusion du baryum semble donc être critique lors de la nucléation et cela pourrait expliquer pourquoi la densité de sphérulites évolue avec la racine carrée du temps. La microstructure des sphérulites est très complexe et est composée d'au moins une phase cristalline et une phase vitreuse démixée. La cristallisation de $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ semble être la plus probable, mais l'étude effectuée par DRX ne permet pas de conclure définitivement, car les pics de diffraction sont assez mal définis. Par ailleurs, s'il faut toutefois noter que des inhomogénéités chimiques ou de nucléation, respectivement dues à la coulée et la contamination par le platine, conduisent parfois à des microstructures inhomogènes ; l'étude des mécanismes de cristallisation et nucléation a toutefois permis de maîtriser relativement précisément la microstructure des matériaux. Différents traitements de nucléation et cristallisation ont ensuite été appliqués pour pouvoir étudier les propriétés mécaniques des vitrocéramiques. Il a tout d'abord été montré que le module d'Young augmente avec la cristallisation malgré la baisse de la densité qui devait indiquer une diminution de la compacité atomique. Nous pensons que ce phénomène, assez inhabituel, provient de l'anisotropie du cristal B_2S_3 et d'un renforcement structural des sphérulites. Puis, des mesures de dureté ont été réalisées par indentation Vickers. Il est ressorti des mesures, une augmentation de la dureté de 6,5 à $\approx 8 \text{ GPa}$ (soit une augmentation de 20 %) suite à la cristallisation complète du verre. La ténacité en fonction de la microstructure a aussi été estimée à partir des fissures d'indentations mais les trop fortes incertitudes de mesures n'ont pas permis de conclure avec certitude sur l'impact de la cristallisation. Contrairement à l'indentation, la méthode SEPB a permis d'affirmer avec précision que la ténacité augmente avec le taux de cristallisation et atteint 25 % quand les cristaux représentent 50 % de la surface, cela représente un bénéfice non négligeable pour un matériau fragile comme le verre. Toutefois, il n'est pas garanti que la ténacité continue d'augmenter au-delà de ce taux, surtout si les cristaux ont un diamètre plus grand que $60 \mu\text{m}$, car des contraintes résiduelles ont tendance à provoquer la fissuration du verre après le traitement thermique. Enfin, deux mécanismes de renforcement ont été identifiés à la suite de l'observation d'une surface de rupture obtenue par DCDC. Il est apparu que les sphérulites accrochent le front de fissure et que la fissuration des sphérulites est transgranulaire. Toutefois l'influence de ces deux mécanismes sur la ténacité n'a pas été quantifiée précisément.

Dans un second temps, afin de fonctionnaliser le verre $\text{B}_2\text{S}_3\text{-A}$ avec des propriétés de fluorescence et phosphorescence, ce dernier a été dopé avec des terres rares. Pour cela 2,5 %_n de BaO ont été remplacés par 1,5 %_n d' Eu_2O_3 et 1 %_n de Dy_2O_3 , c'est-à-dire : $97 (60 \text{ SiO}_2 - 37,5 \text{ BaO} - 1,5 \text{ Eu}_2\text{O}_3 - 1 \text{ Dy}_2\text{O}_3) - 3 \text{ Al}_2\text{O}_3$. La refonte du verre en 2 étapes, dont une sous atmosphère réductrice, a permis de diminuer l'état d'oxydation de l'euporium dans le verre. Cette réduction (partielle) a été confirmée par la coloration jaune-verte du verre et des mesures de fluorescence. L'effet du dopage sur la cristallisation est très important car la cristallisation n'est plus volumique mais surfacique. La cristallisation permet d'obtenir un matériau phosphorescent avec une durée de vie de quelques secondes. Le caractère ELM des cristaux n'a pu être mis en lumière de façon évidente étant donné la petite taille des échantillons synthétisés. Enfin, un impact de la cristallisation sur la dureté et la

ténacité a été mis en évidence par indentation car un accroissement de, respectivement, 27 et 16 % a été mesuré suite à la cristallisation. Il faudrait cependant confirmer ces résultats avec des méthodes plus précises (du type SEPB) ou avec des charges plus importantes. Ces résultats préliminaires sont très encourageants, car la cristallisation surfacique peut-être intéressante d'un point de vue pratique. En effet, des matériaux présentant une couche cristalline relativement fine pourraient garder leur transparence tout en ayant des propriétés mécaniques (dureté, élasticité et ténacité) augmentées par rapport au verre. Pour vérifier cela, il faudrait mesurer l'impact de la cristallisation surfacique sur la transparence et déterminer avec plus de précision les propriétés mécaniques (ténacité, dureté...) des échantillons dopés et cristallisés. Cela nécessite toutefois la production d'échantillons de plus grandes dimensions. Lors de futures études, l'utilisation d'un four à atmosphère contrôlée est particulièrement recommandée car cela permettrait de synthétiser le verre dopé en plus grande quantité, tout en assurant un meilleur contrôle de la réduction de l'euporium.

En perspective, nous trouverions intéressant d'étudier plus en détail l'impact des dopants (Al_2O_3 , Eu_2O_3 et Dy_2O_3) sur la structure du verre et des vitrocéramiques car de grosses différences de viscosité, de cristallisation, et de stabilité thermique ont été observées suite à l'ajout de ces oxydes sans toutefois être expliquées complètement dans cette étude. L'utilisation de la spectroscopie Raman et de la RMN pourrait permettre d'obtenir de précieuses informations sur ce sujet. L'impact de la quantité de dopant sur la fluorescence et luminescence mériterait aussi d'être étudié car, les terres rares étant coûteuses, cela permettrait de diminuer le coût du verre. Enfin, il semblerait intéressant de déterminer expérimentalement les contraintes résiduelles apparaissant suite à la cristallisation, car cela pourrait permettre de mieux comprendre la fissuration des vitrocéramiques.

2.7 Références

1. T.P. Seward, D.R. Uhlmann and D. Turnbull, *Development of two-phase structure in glasses with special reference to the system BaO-SiO₂*, in *Fall Meeting of the Glass Division of The American Ceramic Society*. 1968: Bedford.
2. T.P. Seward, D.R. Uhlmann and D. Turnbull, *Phase separation in the system BaO-SiO₂*, in *The American Ceramic Society*. 1968: New York.
3. Y. Gueguen, P. Houizot, F. Célarié, M. Chen, A. Hirata, Y. Tan, M. Allix, S. Chenu, C. Roux-Langlois and T. Rouxel, *Structure and viscosity of phase-separated BaO-SiO₂ glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 2017. **100**(5): p. 1982-1993.
4. E.D. Zanotto and P.F. James, *Experimental tests of the classical nucleation theory for glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids 1985. **74**: p. 373-394.
5. S.W. Freiman, G.Y. Onoda and A.G. Pincus, *Controlled spherulitic crystallization in 3BaO-5SiO₂ Glass*. Journal of the American Ceramic Society, 1972. **55**(7): p. 354-359.
6. A.H. Ramsden and P.F. James, *The effects of amorphous phase separation on crystal nucleation kinetics in BaO-SiO₂ glasses. Part 1*. Journal of Materials Science, 1984. **19**(5): p. 1406-1419.
7. A.M. Rodrigues, J.P. Rino, P.S. Pizani and E.D. Zanotto, *Structural and dynamic properties of vitreous and crystalline barium disilicate: molecular dynamics simulation and Raman scattering experiments*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2016. **49**(43): p. 435301.
8. A.S. Abyzov, V.M. Fokin, N.S. Yuritsyn, A.M. Rodrigues and J.W.P. Schmelzer, *The effect of heterogeneous structure of glass-forming liquids on crystal nucleation*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2017. **462**: p. 32-40.
9. L. Rezazadeh, S. Baghshahi, A.N. Golikand and Z. Hamnabard, *Structure, phase formation and wetting behavior of BaO-SiO₂-B₂O₃ based glass-ceramics as sealants for solid oxide fuel cells*. Ionics, 2014. **20**(1): p. 55-64.
10. C. Lara, M.J. Pascual, M.O. Prado and A. Durán, *Sintering of glasses in the system RO-Al₂O₃-BaO-SiO₂ (R=Ca, Mg, Zn) studied by hot-stage microscopy*. Solid State Ionics, 2004. **170**(3): p. 201-208.
11. R.H. Thomas, *Phase equilibrium in a portion of the ternary system BaO-Al₂O₃-SiO₂*. Journal of the American Ceramic Society, 1950. **33**(2): p. 35-44.
12. Z. Cui, R. Ye, Y. Hua, D. Deng, S. Zhao, C. Li and S. Xu, *Spectral analysis of a novel Eu²⁺ activated SiO₂-BaO glass ceramics phosphor under UV-LED excitation*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2011. **357**(11): p. 2298-2301.
13. Y. Gong, Y. Wang, Y. Li, X. Xu and W. Zeng, *Fluorescence and phosphorescence properties of new long-lasting phosphor Ba₄(Si₃O₈)₂:Eu²⁺, Dy³⁺*. Optics Express, 2011. **19**(5): p. 4310-4315.
14. F. Xiao, Y.N. Xue and Q.Y. Zhang, *Bluish-green color emitting Ba₂Si₃O₈:Eu²⁺ ceramic phosphors for white light-emitting diodes*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2009. **74**(3): p. 758-760.
15. M. Dubernet, Y. Gueguen, P. Houizot, F. Célarié, J.-C. Sangleboeuf, H. Orain and T. Rouxel, *Evidence and modeling of mechanoluminescence in a transparent glass particulate composite*. Applied Physics Letters, 2015. **107**(15): p. 151906.
16. V.M. Fokin, E.D. Zanotto and J.W.P. Schmelzer, *Homogeneous nucleation versus glass transition temperature of silicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. **321**(1-2): p. 52-65.
17. Y. Takahashi, H. Masai and T. Fujiwara, *Nucleation tendency and crystallizing phase in silicate glasses: A structural aspect*. Applied Physics Letters, 2009. **95**(7): p. 071904.

18. A.H. Ramsden and P.F. James, *The effects of amorphous phase separation on crystal nucleation kinetics in BaO-SiO₂ glasses. Part 2*. Journal of Materials Science, 1984. **19**(9): p. 2894-2908.
19. M.H. Lewis and G. Smith, *Spherulitic growth and recrystallization in barium silicate glasses*. Journal of Materials Science, 1976. **11**(11): p. 2015-2026.
20. Y. Takahashi, H. Masai, M. Osada, R. Ihara and T. Fujiwara, *Formation of spherulite and metastable phase in stoichiometric Ba₂Si₃O₈ glass*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2010. **118**(1382): p. 955-958.
21. H.D. Keith and F.J.J. Padden, *A phenomenological theory of spherulitic crystallization*. Journal of Applied Physics, 1963. **34**(8): p. 2409-2421.
22. D.R. Neuville, D. Caurant, D. Caurant and L. Montagne, *Du verre au cristal : Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*. 2013, Les Ulis Cedex A, France: EDP Sciences. 630.
23. B.E. Warren and A.G. Pincus, *Atomic consideration of immiscibility in glass systems*. Journal of the American Ceramic Society, 1940. **23**(10): p. 301-304.
24. L. Martel, M. Allix, F. Millot, V. Sarou-Kanian, E. Véron, S. Ory, D. Massiot and M. Deschamps, *Controlling the size of nanodomains in calcium aluminosilicate glasses*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(39): p. 18935-18945.
25. S. Sridharan and M. Tomozawa, *Effect of various oxide additives on sintering of BaO-SiO₂ system glass-ceramics*. Journal of Materials Science, 1992. **27**(24): p. 6747-6754.
26. N.A. Toropov, F.Y. Galakhov and I.A. Bondar, *The diagram of state of the ternary system BaO-Al₂O₃-SiO₂*. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science, 1954. **3**(5): p. 647-655.
27. C.H. Drummond, W.E. Lee, N.P. Bansal and M.J. Hyatt, *Crystallization of a Barium-Aluminosilicate Glass*, in *3th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials*. 1989. p. 1485-1502.
28. H.C. Lin and W.R. Foster, *Studies in the system BaO-Al₂O₃-SiO₂: V. The ternary system Sanbornite-Celsian-Silica*. Journal of the American Ceramic Society, 1970. **53**(10): p. 549-551.
29. Y.-M. Sung and J.-W. Ahn, *Sintering and crystallization of off-stoichiometric BaO · Al₂O₃ · 2SiO₂ glasses*. Journal of Materials Science, 2000. **35**(19): p. 4913-4918.
30. N.P. Bansal and M.J. Hyatt, *Crystallization kinetics of BaO-Al₂O₃-SiO₂ glasses*. Journal of Materials Research, 1989. **4**(5): p. 1257-1265.
31. N.P. Bansal and J.A. Setlock, *Fabrication of fiber-reinforced celsian matrix composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2001. **32**(8): p. 1021-1029.
32. G.N. Shabanova, V.V. Taranenkova, A.N. Korogodskaya and E.V. Khristich, *Structure of the BaO – Al₂O₃ – SiO₂ System (A Review)*. Glass and Ceramics, 2003. **60**(1): p. 43-46.
33. J.E. Shelby, *Effect of morphology on the properties of alkaline earth silicate glasses*. Journal of Applied Physics, 1979. **50**(12): p. 8010.
34. S. Fujino, H. Takebe and K. Morinaga, *Measurements of refractive indexes and factors affecting dispersion in oxide glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 1995. **78**(5): p. 1179-1184.
35. E.M. Birtch, M.G. Mesko and J.E. Shelby, *Phase separation and properties of lithium barium silicate glasses*. Physics and Chemistry of Glasses, 2003. **44**(5): p. 319-324.
36. Y. Hasegawa, *Effect of replacing SiO₂ by ZnO on the physical properties of aluminosilicate glasses*. Glass Science and Technology, 1986. **59**(7): p. 187-192.
37. A. Marotta, A. Buri and F. Branda, *Nucleation in glass and differential thermal analysis*. Journal of Materials Science, 1981. **16**(2): p. 341-344.
38. G. Tammann, *Der Glaszustand*. Leopold Voss, 1933.

39. F.T. Trouton, *On the coefficient of viscous traction and its relation to that of viscosity*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 1906. **77**(519): p. 426.
40. H.R. Lillie, *Viscosity-time-temperature relations in glass at annealing temperatures*. Journal of the American Ceramic Society, 1933. **16**(12): p. 619-631.
41. M. Grofmeier, F.V. Natrup and H. Bracht, *Barium diffusion in mixed cation glasses*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007. **9**(43): p. 5822-5827.
42. L. Cormier, *Nucleation in glasses – New experimental findings and recent theories*. Procedia Materials Science, 2014. **7**: p. 60-71.
43. P. VerNooy, *Redetermination of the structure of barium peroxide by single-crystal X-ray diffraction*. Acta Crystallographica Section C, 1993. **49**(3): p. 433-434.
44. M. Königstein, *Structural properties of nonstoichiometric barium and strontium peroxides: BaO_{2-x}(1.97≥2-x≥1.72) and SrO_{2-x}(1.98≥2-x≥1.90)*. Journal of Solid State Chemistry, 1999. **147**(2): p. 478-484.
45. M.H. Lewis, J. Metcalf-Johansen and P.S. Bell, *Crystallization mechanisms in glass-ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1979. **62**(5-6): p. 278-288.
46. N. Mishima and Y. Kawasaki, *Effect of the thermal history of glass melts on crystallization in lithium and sodium disilicate glasses doped with platinum as a nucleating agent*. Materials Chemistry and Physics, 2016. **170**: p. 246-250.
47. P. Mezeix, *Verres et vitrocéramiques du système BaO – TiO₂ – SiO₂ : élaboration, propriétés mécaniques et couplage mécano-électrique* 2017. Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1.
48. A.M. Rodrigues, D.R. Cassar, V.M. Fokin and E.D. Zanutto, *Crystal growth and viscous flow in barium disilicate glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2018. **479**: p. 55-61.
49. D.R. Uhlmann, *Glass Formation, a Contemporary View*. Journal of the American Ceramic Society, 1983. **66**(2): p. 95-100.
50. J. Deubener, R. Brückner and M. Sternitzke, *Induction time analysis of nucleation and crystal growth in di- and metasilicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1993. **163**(1): p. 1-12.
51. C.S. Ray, X. Fang and D.E. Day, *New method for determining the nucleation and crystal-growth rates in glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 2000. **83**(4): p. 865-872.
52. J. Málek and J. Štánělová, *Crystallization kinetics in amorphous and glassy materials*, in *Thermal analysis of micro, nano- and non-crystalline materials: transformation, crystallization, kinetics and thermodynamics*, J. Šesták and P. Šimon, Editors. 2013, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 291-324.
53. H.E. Kissinger, *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*. Analytical Chemistry, 1957. **29**(11): p. 1702-1706.
54. T. Ozawa, *Kinetics of non-isothermal crystallization*. Polymer, 1971. **12**(3): p. 150-158.
55. D.R. MacFarlane, M. Matecki and M. Poulain, *Crystallization in fluoride glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1984. **64**(3): p. 351-362.
56. K. Matusita and S. Sakka, *Kinetic study on non-isothermal crystallization of glass by thermal analysis*. Bulletin of the Institute for Chemical Research, 1981. **59**(3): p. 22.
57. H.K. Jang, Y.D. Chung, S.W. Whangbo, I.W. Lyo, C.N. Whang, S.J. Lee and S. Lee, *Effects of chemical etching with hydrochloric acid on a glass surface*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2000. **18**(5): p. 2563-2567.
58. M. Chen, Z. Xia, M.S. Molokeev and Q. Liu, *Insights into Ba₄Si₆O₁₆ structure and photoluminescence tuning of Ba₄Si₆O₁₆:Ce³⁺, Eu²⁺ phosphors*. Journal of Materials Chemistry C, 2015. **3**(48): p. 12477-12483.

59. T. Akai, J. Nishii, M. Yamashita and H. Yamanaka, *Chemical behavior of platinum-group metals in oxide glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997. **222**: p. 304-309.
60. W. Meulebroeck, K. Baert, A. Ceglia, P. Cosyns, H. Wouters, K. Nys, H. Terryn and H. Thienpont. *The potential of UV-VIS-NIR absorption spectroscopy in glass studies*. in *Integrated approaches to the study of historical glass - IAS12*. 2012. SPIE.
61. V. Vercamer, *Spectroscopic and structural properties of iron in silicate glasses*. 2016. Thèse de Doctorat, UMPC.
62. S. Alahraché, K. Al Saghir, S. Chenu, E. Véron, D. De Sousa Meneses, A.I. Becerro, M. Ocaña, F. Moretti, G. Patton, C. Dujardin, F. Cussó, J.-P. Guin, M. Nivard, J.-C. Sangleboeuf, G. Matzen and M. Allix, *Perfectly transparent $Sr_3Al_2O_6$ polycrystalline ceramic elaborated from glass crystallization*. Chemistry of Materials, 2013. **25**(20): p. 4017-4024.
63. M. Allix, S. Alahrache, F. Fayon, M. Suchomel, F. Porcher, T. Cardinal and G. Matzen, *Highly transparent $BaAl_4O_7$ polycrystalline ceramic obtained by full crystallization from glass*. Advanced Material, 2012. **24**(41): p. 5570-5575.
64. T. Berthier, V.M. Fokin and E.D. Zanotto, *New large grain, highly crystalline, transparent glass-ceramics*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(15-16): p. 1721-1730.
65. M.H. W. and J.D.H. Donay, *Optics and structure of 3D spherulites*. The American Mineralogist, 1936. **21**(7): p. 391-426.
66. J. Goodier, *Dictionary of Ceramic Science and Engineering (3rd edition)*. Reference Reviews, 2014. **28**(4): p. 36-36.
67. L.A. Gorelova, R.S. Bubnova, S.V. Krivovichev, M.G. Krzhizhanovskaya and S.K. Filatov, *Thermal expansion and structural complexity of Ba silicates with tetrahedrally coordinated Si atoms*. Journal of Solid State Chemistry, 2016. **235**: p. 76-84.
68. F. Liebau, *Structural chemistry of silicates [Texte imprimé] : structure, bonding, and classification*. 1985: Berlin : New York : Springer-Verlag. c1985.
69. J. Zarzycki, *Propriétés mécaniques des verres*. Rev. Phys. Appl. (Paris), 1977. **12**(5): p. 789-796.
70. T. Rouxel, J.-C. Sangleboeuf, C. Moysan and B. Truffin, *Indentation topometry in glasses by atomic force microscopy*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **344**(1): p. 26-36.
71. T. Rouxel, *Driving force for indentation cracking in glass: composition, pressure and temperature dependence*. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2015. **373**(2038): p. 20140140-20140140.
72. A. Iost, *Détermination de la ténacité de matériaux fragiles ou ductiles à partir de l'essai d'indentation*. Rev. Metall., 2013. **110**(3): p. 215-233.
73. C.B. Ponton and R.D. Rawlings, *Vickers indentation fracture toughness test. Part 1: Review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations*. Materials Science and Technology, 1989. **5**(9): p. 865-872.
74. C.B. Ponton and R.D. Rawlings, *Vickers indentation fracture toughness test. Part 2: Application and critical evaluation of standardised indentation toughness equations*. Materials Science and Technology, 1989. **5**(10): p. 961-976.
75. G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn and D.B. Marshall, *A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements*. Journal of the American Ceramic Society, 1981. **64**(9): p. 533-538.
76. K. Niihara, R. Morena and D.P.H. Hasselman, *Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios*. Journal of Materials Science Letters, 1982. **1**(1): p. 13-16.

77. P. Sellappan, *Indentation cracking of glass : role of the composition and reinforcement by diamond particles*. 2011. Thèse de Doctorat, Rennes 1.
78. K. Shinozaki, T. Honma and T. Komatsu, *Elastic properties and Vickers hardness of optically transparent glass-ceramics with fresnoite Ba₂TiSi₂O₈ nanocrystals*. Materials Research Bulletin, 2011. **46**(6): p. 922-928.
79. T. Rouxel and S. Yoshida, *The fracture toughness of inorganic glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 2017. **100**(10): p. 4374-4396.
80. T. To, F. Célarié, C. Roux-Langlois, A. Bazin, Y. Gueguen, H. Orain, M. Le Fur, V. Burgaud and T. Rouxel, *Fracture toughness, fracture energy and slow crack growth of glass as investigated by the Single-Edge Precracked Beam (SEPB) and Chevron-Notched Beam (CNB) methods*. Acta Materialia, 2018. **146**: p. 1-11.
81. I. Bar-On, F.I. Baratta and K. Cho, *Crack stability and its effect on fracture toughness of hot-pressed silicon nitride beam specimens*. Journal of the American Ceramic Society, 1996. **79**(9): p. 2300-2308.
82. S. Grendahl, R. Bert, K. Cho and I. Bar-On, *The effects of residual stress, loading and crack geometry on SEPB fracture toughness test results*. Journal of the American Ceramic Society, 2004. **83**(10): p. 2625-2627.
83. A.F. Bower and M. Ortiz, *A three-dimensional analysis of crack trapping and bridging by tough particles*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1991. **39**(6): p. 815-858.
84. G.D. Quinn, *Fractography of ceramics and glasses*. Special Edition, ed. N.I.o.S.a. Technology. Vol. 960. 2007: National Institute of Standards and Technology. 640.
85. J. Selsing, *Internal stresses in ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1961. **44**(8): p. 419-419.
86. M. Kerstan and C. Rüssel, *Barium silicates as high thermal expansion seals for solid oxide fuel cells studied by high-temperature X-ray diffraction (HT-XRD)*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(18): p. 7578-7584.
87. R.W. Davidge and T.J. Green, *The strength of two-phase ceramic/glass materials*. Journal of Materials Science, 1968. **3**(6): p. 629-634.
88. G.P. Smith, *Photochromic glasses: Properties and applications*. Journal of Materials Science, 1967. **2**(2): p. 139-152.
89. Z. Cui, G. Jia, D. Deng, Y. Hua, S. Zhao, L. Huang, H. Wang, H. Ma and S. Xu, *Synthesis and luminescence properties of glass ceramics containing MSiO₃:Eu²⁺ (M=Ca, Sr, Ba) phosphors for white LED*. Journal of Luminescence, 2012. **132**(1): p. 153-160.
90. A.A. Sabbagh Alvani, F. Moztaezadeh and A.A. Sarabi, *Effects of dopant concentrations on phosphorescence properties of Eu/Dy-doped Sr₃MgSi₂O₈*. Journal of Luminescence, 2005. **114**(2): p. 131-136.
91. R. Sakai, T. Katsumata, S. Komuro and T. Morikawa, *Effect of composition on the phosphorescence from BaAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ crystals*. Journal of Luminescence, 1999. **85**(1): p. 149-154.
92. F.Y. Galakhov and B.G. Varshal, *Causes of Phase Separation in Simple Silicate Systems*, in *The structure of glass*. 1973, Springer US: New-York. p. 7-11.
93. A. Kaur, A. Khanna and L.I. Aleksandrov, *Structural, thermal, optical and photo-luminescent properties of barium tellurite glasses doped with rare-earth ions*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2017. **476**: p. 67-74.

94. M. Janulevicius, P. Marmokas, M. Misevicius, J. Grigorjevaite, L. Mikoliunaite, S. Sakirzanovas and A. Katelnikovas, *Luminescence and luminescence quenching of highly efficient $Y_2Mo_4O_{15}:Eu^{3+}$ phosphors and ceramics*. Scientific Reports, 2016. **6**: p. 26098.
95. H. Bouchouicha, *Élaboration, caractérisation structurale et étude des propriétés de luminescence des verres et des vitrocéramiques alumino-silicatés de calcium dopés à l'euporium*. 2016. Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1.
96. K. Shinozaki, T. Honma, M. Affatigato and T. Komatsu, *Long afterglow in hexagonal $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ synthesized by crystallization of glass and solidification of supercooled melts*. Journal of Luminescence, 2016. **177**: p. 286-289.
97. A. Herrmann, A. Simon and C. Rüssel, *Preparation and luminescence properties of Eu^{2+} -doped $BaSi_2O_5$ glass-ceramics*. Journal of Luminescence, 2012. **132**(1): p. 215-219.
98. A.M. Babu, B.C. Jamalaiah, J.S. Kumar, T. Sasikala and L.R. Moorthy, *Spectroscopic and photoluminescence properties of Dy^{3+} -doped lead tungsten tellurite glasses for laser materials*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(2): p. 457-462.
99. K. Binnemans, *Interpretation of europium(III) spectra*. Coordination Chemistry Reviews, 2015. **295**: p. 1-45.
100. M. Dubernet, *Mécanoluminescence de composites particuliers à matrice vitreuse*. 2016. Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1.
101. Y. Gueguen, V. Keryvin, T. Rouxel, M. Le Fur, H. Orain, B. Bureau, C. Boussard-Plédel and J.-C. Sangleboeuf, *A relationship between non-exponential stress relaxation and delayed elasticity in the viscoelastic process in amorphous solids: Illustration on a chalcogenide glass*. Mechanics of Materials, 2015. **85**: p. 47-56.
102. P. Wang, X. Xu, D. Zhou, X. Yu and J. Qiu, *Sunlight Activated Long-Lasting Luminescence from $Ba_5Si_8O_{21}: Eu^{2+}, Dy^{3+}$ Phosphor*. Inorganic Chemistry, 2015. **54**(4): p. 1690-1697.
103. Z. Yang, Y. Hu, L. Chen and X. Wang, *Fluorescence and phosphorescence properties of $Ba_4(Si_3O_8)_2:Eu^{2+}, Re^{3+}$ ($Re:Dy, Ho$)*. Optical Materials, 2013. **35**(6): p. 1264-1267.
104. W.C. Oliver and G.M. Pharr, *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. Journal of Materials Research, 2011. **7**(6): p. 1564-1583.
105. K. Niihara *A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics* Journal of Materials Science Letters 2, 1983: p. 221 - 223.

Chapitre 3 :
Composites particuliers à
matrices et à particules vitreuses

Chapitre 3 :

3.1	Choix, synthèse et caractérisation des matrices.....	117
3.1.1	Choix.....	117
3.1.2	Synthèse des verres	118
3.1.3	Caractérisation thermomécanique et optique.....	118
3.2	Synthèse des particules et des composites.....	120
3.2.1	Synthèse et fonctionnalisation de nanobilles de SiO ₂	120
3.2.2	Synthèse des composites dans le verre en fusion.....	123
3.2.3	Synthèse de microbilles de BZBa622 et SiO ₂	124
3.2.4	Frittage des matrices vitreuses.....	125
3.2.5	Synthèse des composites par SPS.....	132
3.2.6	Augmentation du diamètre	134
3.3	Suivi du chemin de fissuration par DCDC dans les composites à matrice vitreuse.....	135
3.3.1	Comportements modélisés	135
3.3.2	Préparation des échantillons	136
3.3.3	Contraintes résiduelles	136
3.3.4	Cas $\nu_{\text{particule}} < \nu_{\text{matrix}}$	137
3.3.5	Cas $\nu_{\text{particule}} > \nu_{\text{matrice}}$	138
3.4	Conclusion et perspectives.....	139
3.5	Références.....	141

3.1 Choix, synthèse et caractérisation des matrices

3.1.1 Choix

Dans le cas d'un composite particulière une différence de coefficient de Poisson (ν) entre la matrice et l'inclusion peut générer des contraintes lors de l'application d'un chargement mécanique (Chapitre 1). Généralement, ces contraintes sont considérées comme faibles devant celles provoquées par un écart de température (par exemple lors du refroidissement depuis la température de synthèse) en raison de coefficients de dilatation thermique différents [1]. Cependant, Lacondemine et al. ont montré par modélisation que ce différentiel pouvait, en induisant des contraintes, avoir un impact sur la propagation des fissures [2]. Les verres d'oxydes possèdent une large gamme de coefficient de Poisson (0,15 à 0,30) tout en étant transparents dans le visible, cela fait d'eux de bons candidats pour étudier et visualiser l'impact du différentiel de ν sur la fissuration. Ce chapitre aura donc pour but la réalisation de composites particuliers présentant un différentiel de coefficient de Poisson.

Pour observer un différentiel, il a été décidé d'utiliser 3 verres d'oxydes couvrant toute la gamme de ν ($\nu_1 < 0,20$ / $\nu_2 \approx 0,23$ / $\nu_3 > 0,27$) et qui peuvent être utilisés soit comme matrice, soit comme inclusions sphériques pour pouvoir étudier des matériaux « inversés » et comparer avec l'étude de Lacondemine et al. Le choix des couples matrice/inclusion est primordial et plusieurs données doivent être prises en compte. Les matrices choisies doivent avoir un point de fusion relativement bas pour être facilement mises en forme. De plus, elles ne doivent pas être hygroscopiques pour être manipulables aisément tout en étant résistantes à la dévitrification pour conserver un le caractère amorphe lors de la synthèse. Idéalement, la transparence des composites devra être assurée, pour cela la différence d'indice entre l'indice de réfraction (n) des matériaux devra être minimale. Enfin, pour que l'effet du coefficient de Poisson soit magnifié, le différentiel de module d'Young (E) et de la dilatation thermique (α) devra être le plus réduit possible entre les matériaux choisis.

Le verre de silice possède un des coefficients de Poisson le plus bas chez les verres d'oxyde ($\nu=0,15$). Il a donc semblé naturel de l'utiliser dans notre étude. Le module d'Young de ce matériau est de 70 GPa. Une telle valeur a donc été choisie comme base pour le choix des autres matériaux. Le choix du verre à vitre (VaV) s'est vite imposé car il présente un ν intermédiaire (0,23) et un E assez similaire à celui du verre de silice (≈ 70 GPa, Tableau 3-1). De plus, son indice de réfraction est assez proche de celui de la silice (Tableau 3-1). Le logiciel SciGlass 7.2 a permis d'identifier le verre de composition 60 % B_2O_3 – 20 % ZnO – 20 % BaO (abrégé dans la suite en BZBa622), comme candidat idéal pour le 3^{ème} matériau car son point de fusion est relativement bas (1100 °C), il présente une bonne durabilité chimique et est relativement difficile à cristalliser [4]. Il sera vu dans la suite que le ν de ce verre est 0,28 ; cela permet donc d'avoir un verre avec un fort coefficient de Poisson.

3.1.2 Synthèse des verres

3.1.2.1 SiO_2

La synthèse par fusion/tremp de silice vitreuse massive est relativement compliquée car le point de fusion est très haut ($\approx 1700^\circ\text{C}$, [5]). Du fait de cela, la synthèse de composite à matrice de SiO_2 n'a pas été envisagée et ce verre ne sera utilisé que comme inclusion.

3.1.2.2 *VaV*

Le *VaV* est largement disponible, et le verre Planilux de Saint-Gobain a été utilisé comme référence et sera utilisé comme matrice. Nous verrons par la suite que des billes dites « *VaV* » (achetées chez HD outillage¹) ont été utilisées comme inclusion et comme matrice. Afin de mesurer les propriétés de ces dernières, un matériau massif a été obtenu par fusion des billes à 1500°C pendant 2 h. La coulée du verre est suivie d'une étape de recuit à 550°C pendant 2 h. La composition du verre issu des billes a été mesurée par EDS (moyenne sur 3 zones de $90 \times 120 \mu\text{m}$). Ce verre a une composition de $73,1 \text{ SiO}_2 - 12,8 \text{ Na}_2\text{O} - 9,4 \text{ CaO} - 3,9 \text{ MgO} - 0,6 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 0,2 \text{ K}_2\text{O}$ (en %_n). De plus, à partir des données fournisseurs, nous savons que des traces de Fe_2O_3 sont attendues. Cependant le taux étant relativement faible, il n'est pas possible de le mesurer par analyse EDS. La composition obtenue par EDS est très proche de la composition classique du verre à vitre et justifie sa dénomination de billes de « *VaV* ».

3.1.2.3 *BZBa622*

La synthèse du verre *BZBa622* est effectuée par la méthode de fusion/trempe. Par conséquent, des poudres de H_3BO_3 (Sigma Aldrich, $>99,5\%$), BaCO_3 (Sigma Aldrich, $>99\%$) et ZnO (Sigma Aldrich, $>99\%$) sont pesées de façon à obtenir un verre de la bonne composition (pour rappel, $60\% \text{ B}_2\text{O}_3 - 20\% \text{ ZnO} - 20\% \text{ BaO}$). Les précurseurs de BaO et B_2O_3 sont sous forme carbonée et hydratée respectivement, une phase de déshydratation et décarbonatation sera donc observée pendant l'étape de chauffage jusqu'à 1100°C . L'obtention d'un verre homogène est rendue possible par 3 trempes successives. Entre chaque trempe, le verre est concassé dans un sac en plastique puis refondu pendant 30 min à 1100°C , un guinandage du verre en fusion est effectué pendant 5 secondes avant les coulées. Afin de diminuer les contraintes résiduelles provoquées par la dernière coulée, une étape de recuit de 2 h à 550°C est effectuée puis est suivie d'une descente à température ambiante en 6 h.

3.1.3 Caractérisation thermomécanique et optique

Le coefficient de dilatation thermique, la T_g et la température de ramollissement (T_r) ont été évalués par dilatométrie à $10^\circ\text{C}/\text{min}$, tandis que la méthode de la poussée d'Archimède a permis de déterminer la masse volumique (moyenne de 5 mesures). Les modules d'élasticité des matrices *BZBa622* et *VaV* ont été mesurés par ultrasons (moyenne de 5 mesures). Les indices de réfraction à 633 nm ont été mesurés avec un Metricon pour le *BZBa622* et les *VaV*. Le Tableau 3-1 résume les caractéristiques des verres qui seront utilisés dans la suite de ce chapitre.

¹ <https://www.hd-outillage.com/abrasifs-de-sablage/352-microbille-de-verre-en-sac-de-25-kg-taille-au-choix.html>

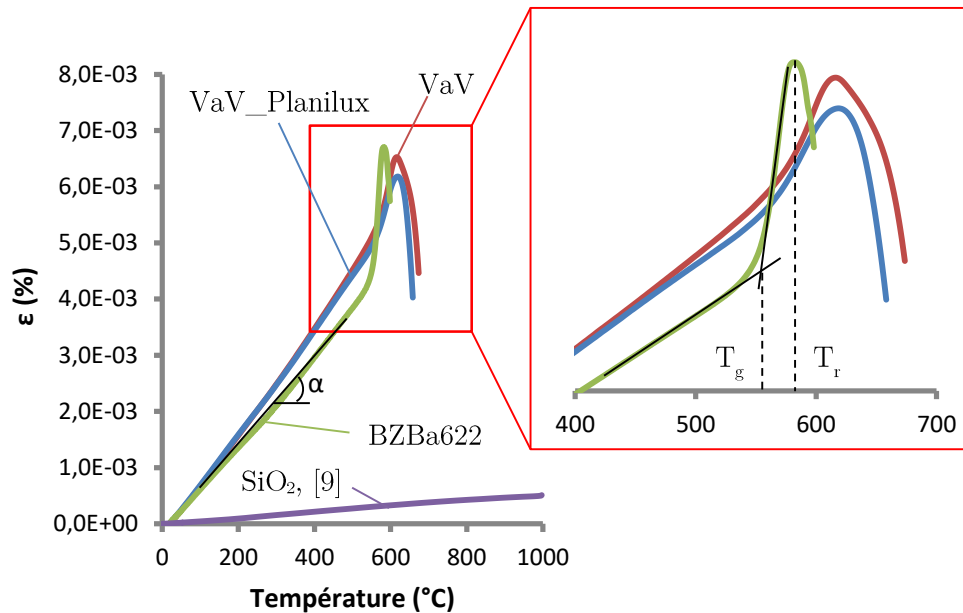


Figure 3-1 : Dilatation à 10 °C/min sur les verres étudiés.

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 3-1, la T_g et la T_r du VaV sont plus hautes que celles du BZBa622. En première approche, ceci peut être expliqué par les énergies de liaisons des unités structurales des verre boratés qui sont plus faibles que celles des verres silicatés [6]. Les coefficients de dilatation thermique du BZBa622 et du VaV sont plus importants que celui de la silice. Cela provient du fait que la dilatation thermique est contrôlée par l'arrangement des unités structurales du verre. Le verre de silice est composé de tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ liés entre eux par des oxygènes pontants, ce qui donne peu de liberté au réseau vitreux pour se réarranger avec la température et résulte dans un α faible. Le VaV est un silicate contenant des alcalins et alcalino-terreux qui vont diminuer la réticulation des tétraèdres de silice et donc augmenter la dilatation avec la température [7]. BZBa622 est composé de triangles $[\text{BO}_3]$ et quelques tétraèdres $[\text{BO}_4]$ [4], la réticulation du réseau vitreux n'est donc pas très importante comparée à celle du verre de silice, il n'est donc pas étonnant que son α soit aussi plus élevé.

Verre	ν	E (GPa)	$\alpha_{100-500\text{ °C}} (\times 10^{-7}\text{ °C}^{-1})$	T_f (°C)	T_g (°C)	T_r (°)	ρ (g.cm ⁻³)	n à 633 nm
SiO ₂	0,15 [8]	73 [8]	6 [9]	1710 [5]	1190 [8]	X	2,2 [8]	1,457 [3]
VaV	0,23 + 0,01	69 ± 3	96 ± 5	1500 [5]	570 + 5	616 + 5	2,50 + 0,01	1,519 + 0,001
VaV Planilux	0,23 [10]	73 [10]	93 ± 5	1500 [5]	564 + 5	619 + 5	2,5 [10]	1,519 + 0,001
BZBa622	0,28 + 0,01	77 ± 3	81 ± 5	1100	554 + 5	585 + 5	3,44 + 0,01	1,624 ± 0,001

Tableau 3-1 : Tableau résumant les principales caractéristiques des verres choisis. ν : coefficient de Poisson, E : module d'Young, α : coefficient de dilatation thermique entre 100 et 500 °C, T_f : Température de fusion, T_g : température de transition vitreuse, T_r : température de ramollissement. n : indice de réfraction à 633 nm.

En ce qui concerne les modules d'élasticité, les valeurs mesurées pour le verre BZBa622 sont très proches de ce qui était visé et de ce qui avait été publié dans la littérature [12], c'est-à-dire $\nu > 0,27$ et $E \approx 70$ GPa. Le choix de ce verre est donc justifié. Il en est de même pour les VaV qui présentent un coefficient de Poisson intermédiaire (0,23) et un E compris entre 69 et 73 GPa.

Les indices de réfraction des différents VaV sont égaux et valent $\approx 1,52$, ce n'est pas le cas de la silice et du BZBa622 qui ont des indices de réfraction, respectivement, plus faible ($\approx 1,48$) et fort ($\approx 1,62$) que le VaV. Il faut donc s'attendre à ce que les composites ne soient pas complètement transparents.

3.2 Synthèse des particules et des composites

3.2.1 Synthèse et fonctionnalisation de nanobilles de SiO_2

Afin d'obtenir un matériau où la différence de coefficient de Poisson est maximale, il a été décidé de synthétiser un composite à matrice BZBa622 avec une dispersion de particules de SiO_2 . Qui plus est, pour réduire la diffusion de la lumière par les inclusions et favoriser la transparence du matériau nous avons choisi d'utiliser des inclusions de taille nanométriques. Des nanoparticules (NPs) de silice ont été synthétisées car la synthèse de telles particules est relativement aisée avec le procédé sol-gel. C'est Ströber et al., en 1968, qui publièrent pour la première fois un protocole permettant la synthèse de NPs de SiO_2 par voie sol-gel [13]. Ce procédé repose sur l'hydrolyse d'alkoxydes de métal (le plus souvent le tétraéthylorthosilicate (TEOS)) dans un mélange d'eau, d'ammoniac et d'alcool (le plus souvent éthanol). L'ammoniac joue le rôle de catalyseur, l'eau et l'éthanol étant des solvants. Un premier mélange (mélange A) est réalisé avec l'eau, l'ammoniac et l'éthanol et un deuxième mélange (mélange B) est constitué de TEOS [14].

Il est souvent nécessaire d'obtenir des nanoparticules de taille monodisperse, c'est pourquoi la théorie et la cinétique de cette réaction ont fait l'objet de nombreuses recherches. Ainsi l'influence de la température [15] et de la concentration en eau [15], en réactifs et en catalyseur ont fait l'objet d'études approfondies [16]. Bogush et al. ont d'ailleurs déduit une formule empirique sensée prédire la taille des particules en fonction des concentrations initiales de réactifs (équation {3-1}) [16]. Cette dernière pourra être utilisée pour affiner la taille des particules obtenues par la méthode Stöber.

$$d = A * [H_2O]^2 \exp(-B * [H_2O]^{0,5}) \quad \text{\{3-1\}}$$

Avec :

$$A = [TEOS]^{0,5} * (82 - 151[NH_3] + 1200[NH_3]^2 - 366[NH_3]^3)$$

$$B = 1.05 + 0.523[NH_3] - 0.128[NH_3]^2$$

Où d étant le diamètre en nm des particules et $[X]$ la concentration du composé X en mol.L^{-1} .

Concernant la théorie de croissance des nanoparticules, deux visions s'affrontent. Dans un premier temps, Sada et al. se sont intéressés à la génération des nucléi en suivant l'absorbance de la solution et la concentration en TEOS au cours de la réaction. De cette expérience, ils ont déduit que la réaction se fait d'abord par l'hydrolyse du TEOS, puis par la polycondensation des monomères ainsi créés. Ils trouvèrent ainsi que le diamètre moyen de la particule est proportionnel à la conversion du monomère formé par l'hydrolyse du TEOS à la puissance $1/3$. Ils réussirent à produire des particules de taille monodisperse ayant des diamètres compris entre 30 et 300 nm [14]. L'autre vision fait appel à un modèle de croissance par agrégation proposé par Bogush et Zukoski [17]. Dans ce modèle, des particules de taille nanométrique sont formées par hydrolyse du réactif et s'agrègent petit à petit. Cela provoque donc une croissance par étape du diamètre des particules. Ce modèle est justifié

par le fait que la masse volumique des nanoparticules de silice est le plus souvent inférieure à la masse volumique théorique du SiO_2 amorphe ($2,2 \text{ g.cm}^{-3}$ [8]), ce qui implique une porosité à l'intérieur de la particule.

Pour produire les NPs, un protocole qui permet de produire des NPs de taille monodisperse (diamètre 450 nm) a été utilisé. Deux solutions A et B (Tableau 3-2) ont été préparées à partir d'éthanol (99 %, VWR), d'ammoniac (32%, VWR), de TEOS (99 %, VWR) et d'eau distillée. Les solutions sont préparées juste avant leur mélange, afin de garantir leur réactivité et d'éviter toute réaction préliminaire. La solution A est d'abord mélangée magnétiquement dans un Erlenmeyer pendant 5 min, puis la solution B est ajoutée le plus rapidement possible après cela. La réaction se poursuit pendant 16 h, puis les particules obtenues sont centrifugées et rincées deux fois dans l'éthanol et l'eau respectivement, afin d'enlever les dernières traces de solvants. Pour finir les particules sont conservées en suspension dans l'eau distillée. La réaction est faite à température ambiante.

Mélange A			Mélange B	
Éthanol (mL)	Ammoniac(mL)	Eau (mL)	TEOS (mL)	Éthanol (mL)
305,70	67,26	16,40	17.79	71,26

Tableau 3-2 : Volumes des différents solvants utilisés pour la préparation des mélanges A et B.

Pour déterminer la taille des particules, une goutte de 2 μL de suspension très diluée a été déposée sur un plot en métal, puis une observation MEB a été effectuée. De nombreuses NPs sphériques individuelles ont ainsi été observées (Figure 3-2) et la taille moyenne des NPs a été calculée à partir d'une centaine de mesure de diamètre. Le diamètre moyen des NPs est de $450 \text{ nm} \pm 3 \%$. Ce protocole permet donc bien d'obtenir des particules monodisperses. Une analyse DRX de ces particules démontre leur caractère amorphe car une bosse caractéristique des verres est observée (Figure 3-3).

Il sera montré dans la suite que les nanobilles de silice sont agglomérées et se dissolvent très vite dans le bain fondu. C'est pourquoi les NPs ont été fonctionnalisées par des NPs d'oxyde de zinc à la surface. En effet, l'ajout de ZnO à la surface d'un matériau permet de diminuer l'électricité statique à la surface [18] et ceci pourrait diminuer l'agglomération des NPs de silice entre elles. De plus, l'ajout de ZnO à la surface permettrait peut-être de protéger la surface des particules de silice de l'attaque par le bain fondue en diminuant le gradient de composition entre les particules et le verre fondu (BZBa622) [19, 20].

Une revue de la littérature permet de voir qu'il est possible de revêtir des particules avec des nanoparticules de ZnO . Cela a notamment permis de modifier les propriétés d'absorption des micro-ondes [21], d'améliorer les propriétés photocatalytiques de nanoparticules [22, 23] ou d'obtenir des propriétés de photoluminescence [24]. En général, la synthèse de ces nanoparticules se fait par la réaction d'un précurseur (ici, l'acétate de Zinc = $\text{Zn}(\text{AC})_2 = \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) avec un catalyseur (ici, l'hydroxyde de sodium = NaOH). La réaction précise qui permet la formation de nanoparticule de ZnO , n'est pas encore clairement identifiée. Ainsi Tran et al. proposent le chemin de réaction suivant (équations {3-2} et {3-3}) [25], tandis que Sui et al. supposent l'intervention de l'ion Zn^{2+} dans la réaction [24]. Enfin dans ces études, le mélange est chauffé à une température de 60°C [21, 23, 24], $82,5^\circ\text{C}$ [25] voir 100°C [22].

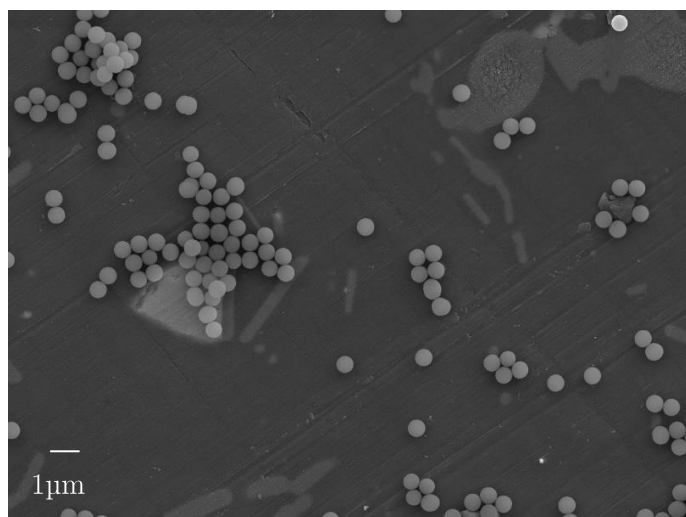
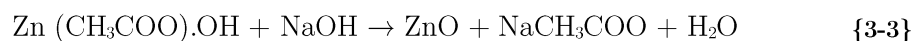


Figure 3-2 : Image MEB des nanoparticules synthétisées (JEOL7200, électron secondaire).

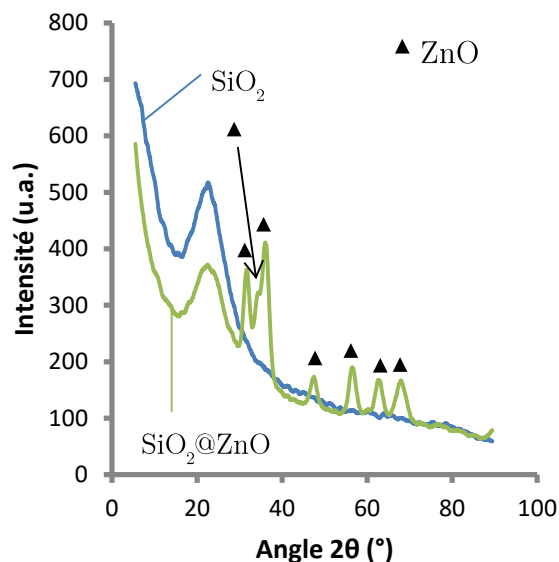


Figure 3-3 : DRX des NPs initiales (courbe bleue), et recouvertes de ZnO (en vert). Les triangles noirs correspondent aux pics du ZnO hexagonal (JCPDS : 01-079-2205).

Le protocole de Wang et al. [21] permettant l'obtention de nanobilles de ZnO a été modifié comme suit : dans 100 mL d'éthanol absolu sont dispersés, par ultrasons et agitation magnétique, 1 g de Zn(AC)₂ non hydraté (Acros organic, > 99 %) et 200 mg de NPs de silice. La température de la solution est contrôlée et maintenue à 60 °C pendant la durée de la dispersion et réaction. Après 20 min d'agitation, 25 mL d'une solution d'éthanol concentrée à 0,25 mol.L⁻¹ en NaOH sont ajoutés au premier mélange. La réaction se poursuit pendant 4 h sous agitation continue. Une fois ce temps écoulé, les particules sont rincées et centrifugées deux fois dans l'éthanol et l'eau distillée. Les billes obtenues sont dénommées SiO₂@ZnO.

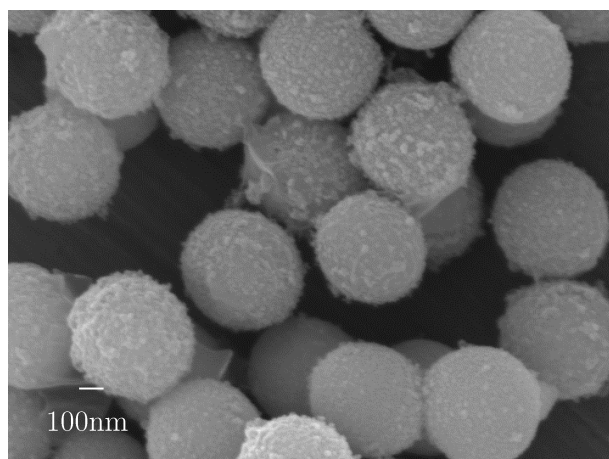


Figure 3-4 : Nanobilles de silice après l'étape de revêtement (JEOL7200, électron secondaire).

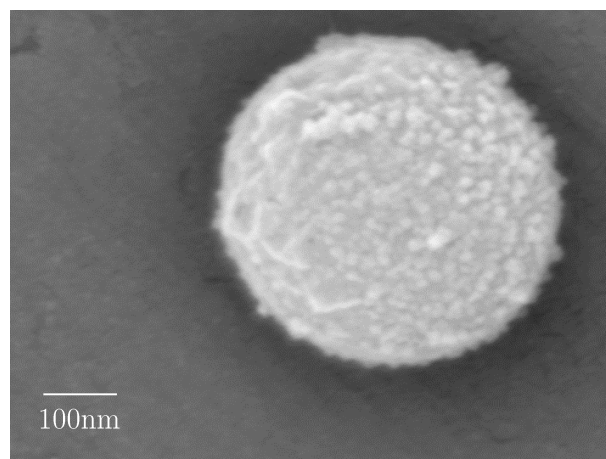


Figure 3-5 : Zoom sur le revêtement des NPs de silice (JEOL7200, électron secondaire).

Comme le montre la Figure 3-3, le revêtement de ZnO sur les particules de silice est effectif car les pics caractéristiques de l'oxyde de zinc sont clairement visibles sur le diagramme de DRX. Ces derniers ne sont pas très bien définis car ce sont des nanocristaux qui sont déposés à la surface de la silice. La Figure 3-4 montre clairement que les nanobilles de silice sont recouvertes d'une multitude de nanocristaux plutôt sphériques de ZnO dont le diamètre est ≈ 20 nm. Certaines particules de ZnO sont individuelles, alors que d'autres sont agglomérées en grappes ou forment des cristaux non sphériques (Figure 3-5).

3.2.2 Synthèse des composites dans le verre en fusion

La technique la plus « évidente » pour créer un composite à matrice verre consiste à ajouter les inclusions quand le verre est en fusion. Cette synthèse par voie liquide a d'ailleurs déjà été utilisée dans la littérature [26]. L'avantage de cette méthode est que la synthèse du composite se fait en une étape. A la température de fusion, comme la viscosité du liquide est faible, la dispersion peut être assurée par mélange mécanique (par guinandage) ou à l'aide de réactif (dégazage des poudres de précurseurs) [26]. Cette technique a donc été appliquée pour disperser les NPs produites dans la matrice BZBa622.

Préalablement au mélange, les nanobilles sont séchées dans une étuve à 70°C pendant une nuit pour évaporer l'eau adsorbée à la surface des NPs. Puis $10\%_V$ de nanobilles de silice sous forme pulvérulente sont introduites dans le verre en fusion (i.e. à 1100°C) et mélangées avec un guinand en platine pendant 30 secondes. Le creuset étant sorti du four pendant le mélangeage, la température diminue et la viscosité du liquide augmente, ce qui ne permet pas de couler le verre directement après le mélangeage. Le creuset a donc été remplacé dans le four pendant 5 min à 1100°C . Une fois cette étape terminée, le verre est coulé dans un moule en inox puis recuit.

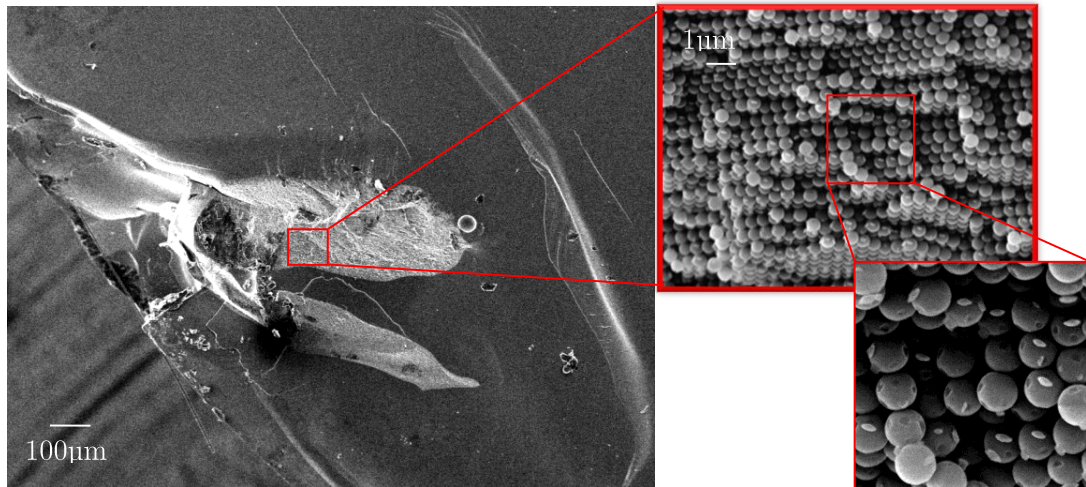


Figure 3-6 : Observation par MEB (JEOL7200, électron secondaire) d'une surface de fracture. Un agrégat de NPs est clairement visible dans le zoom (carré rouge).

Comme le montre la Figure 3-6, la microstructure du matériau n'est pas satisfaisante car de gros agglomérats sont observables et aucune NP individuelle n'est visible. Les agglomérats sont dus aux interactions faibles entre particules (prépondérante dans le cas des particules submicroniques) qui vont pousser ces dernières à s'agglomérer quand la solution s'évapore durant l'étape de séchage. Le guinandage ne permet pas la désagglomération et des amas de particules sont donc visibles dans le matériau final. De plus, la haute

température provoque le début de frittage des nanobilles car de nombreux éclats sont visibles à la surface de ces dernières (Figure 3-6). Il a aussi été constaté que maintenir les particules plus longtemps dans le bain fondu (i.e. à haute température) provoquait la dissolution totale de celles-ci.

Pour essayer de résoudre ce problème, les particules de SiO_2 ont été revêtues avec du ZnO . Suite à ce revêtement les NPs semblent moins agglomérées après séchage, cet effet n'a toutefois pas été quantifié de manière formelle. Nous avons répété le protocole de dispersion précédent avec ces nouvelles particules mais aucune amélioration significative de la dispersion n'a été constatée. Ce revêtement n'a pas non plus permis de diminuer la dissolution des particules.

De ces expériences, plusieurs conclusions peuvent être tirées. Tout d'abord, l'utilisation de NPs ne permet pas la dispersion de billes individuelles car les forces prépondérantes à ces échelles conduisent à l'agglomération de ces dernières. De plus, les hautes températures mises en jeu et nécessaires à la fusion de la matrice conduisent à la rapide dissolution des particules. Pour résoudre ces deux problèmes, des particules de taille micrométrique ont été utilisées et une technique de frittage du verre a été mise en place.

3.2.3 Synthèse de microbilles de BZBa622 et SiO_2

Les nanoparticules ayant une forte tendance à l'agglomération, nous avons envisagé de disperser des particules de taille micrométrique dont le diamètre est proche de celui des grains de verre utilisés pour le frittage ($\approx 100 \mu\text{m}$). En effet, à cette échelle, les interactions faibles ne sont plus prépondérantes, et les microbilles ne vont pas s'agglomérer. Pour permettre une bonne dispersion des inclusions dans la matrice, il est nécessaire d'avoir une différence faible entre la granulométrie des inclusions et celles des grains de verres. Il a fallu produire des billes de BZBa622 et SiO_2 dont le diamètre est compris entre 50 et 100 microns. Ces microbilles spécifiques ont été obtenues en collaboration avec Pr. Dušan Galusek et Dr. Jozef Kraxner de l'université Alexander Dubček de Trenčín (Slovaquie). Les microbilles ont été obtenues suite à la fusion locale d'un grain de verre de forme accidentée qui va devenir sphérique sous l'action de la tension de surface lors de la fusion [27]. Pratiquement, le chauffage des grains est effectué en projetant ces derniers dans une flamme puis en les refroidissant dans l'eau [28]. Un filtrage permet ensuite de récupérer les billes.

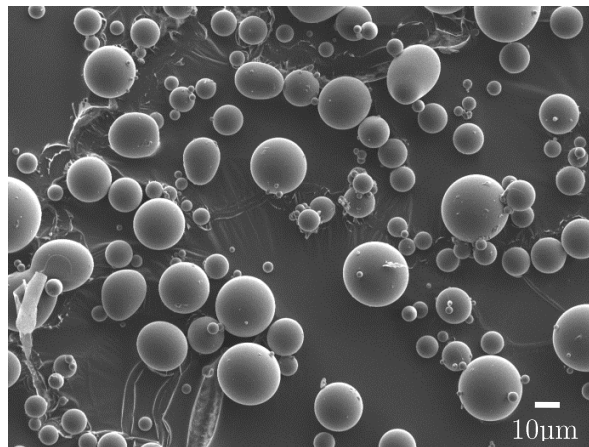


Figure 3-7 : Image MEB (JEOL7200, électron secondaire) des billes de SiO_2 .

Des grains de silice amorphe ont été broyés dans un mortier en alumine puis employés pour la production de microbilles de silice. La silice étant un matériau dont la température de fusion est haute (1700°C [5]), il est apparu que seuls les grains ayant un diamètre inférieur à 50 µm étaient susceptibles de donner des billes sphériques (Figure 3-8). La surface des particules de SiO₂ obtenue est totalement lisse.

Des billes de plus grand diamètre ont été obtenues avec le verre BZBa622 car son point de fusion est plus faible (1100 °C). Ainsi, un verre BZBa622 a été synthétisé de manière classique (partie 3.1.2) puis a été broyé dans un mortier en agate. Une étape de tamisage a permis de sélectionner les grains dont la taille est inférieure à 100 µm. La synthèse par flamme a ensuite permis d'obtenir des billes de la bonne granulométrie. Cependant, ce verre réagissant assez fortement avec l'eau, sa surface a tendance à s'hydrolyser (Figure 3-8) lors des étapes de refroidissement et de filtrage. Plusieurs paramètres du procédé de production ont donc été corrigés pour essayer de résoudre ce problème : la température de la flamme a été diminuée et la température de l'eau ainsi que le temps de refroidissement ont été réduits. A la suite de ces ajustements, les billes montrent une surface quasiment exempte d'hydrolyse (Figure 3-9).

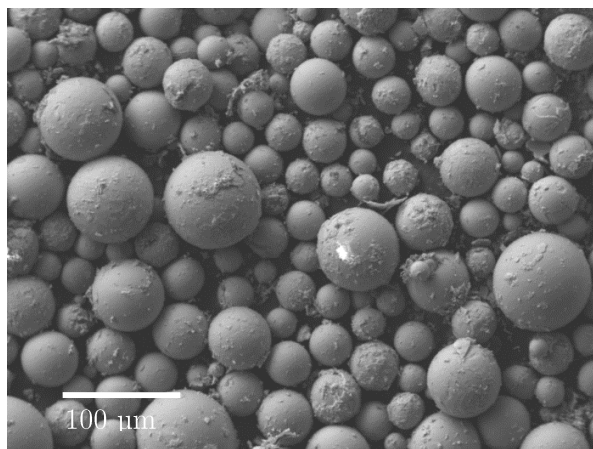


Figure 3-8 : Image MEB (JEOL7200, électron secondaire) des billes de BZBa622 hydrolysées.

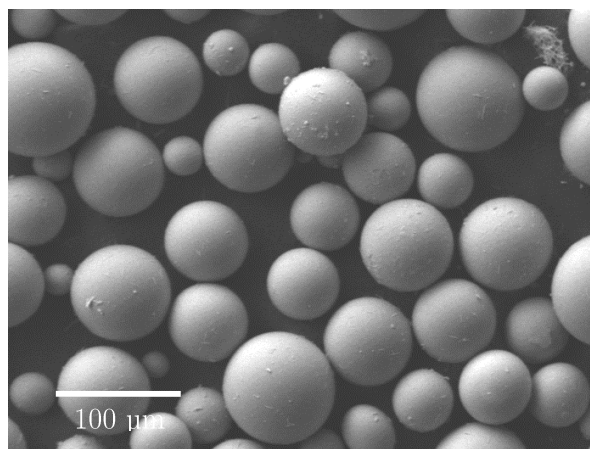


Figure 3-9 : Image MEB (JEOL7200, électron secondaire) des billes de BZBa622 après l'ajustement du protocole.

3.2.4 Frittage des matrices vitreuses

Comme il a été vu précédemment, le verre est synthétisé en chauffant à haute température des poudres de précurseurs. Les hautes températures permettent aux précurseurs de réagir, mais vont aussi dissoudre les particules introduites durant cette étape. Le frittage est une alternative à ce mode de mise en forme, car il permet d'obtenir des verres denses à plus basse température.

Le frittage du verre repose sur la diminution du surplus d'énergie engendré par la surface qui est très important dans le cas d'une poudre [29]. La densification permet de diminuer cet excès d'énergie, mais cela n'est pas possible à température ambiante, car l'énergie thermique n'est pas suffisante pour franchir la barrière d'énergie permettant l'écoulement visqueux (i.e. le mouvement des atomes) [30]. C'est pourquoi le frittage du verre se réalise à une température supérieure à la T_g car cette dernière correspond à un temps de relaxation de l'ordre de la minute. Elle représente donc un seuil au-dessus duquel la mobilité atomique croît suffisamment pour permettre le frittage. Cependant dans le cas du verre, au-dessus de T_g , la cristallisation peut empêcher le

frittage [30]. Si cela peut être volontaire dans le cas de la réalisation de vitrocéramiques par frittage, dans la plupart des cas cet effet est indésirable. Le contrôle de la durée et de la température de frittage s'avère prépondérant pour limiter ce phénomène. Par ailleurs, un dégazage, dû à de l'eau ou au CO_2 adsorbés, en surface des grains, peut intervenir pendant le frittage et nuire aussi à la bonne densification du matériau [31]. En effet, le dégazage engendre des bulles de taille micro ou macroscopique qui ne peuvent être évacuées durant le frittage car la viscosité du verre est trop importante aux températures proches de la T_g [32]. C'est à cause de cela que le frittage naturel (sans pression), pourtant très simple à mettre en œuvre car il ne requiert que l'utilisation d'un four, ne permet pas souvent d'atteindre une densification totale. Dans le cas du verre, la diffusion de la lumière due à la présence de bulles engendre une perte partielle de la transparence [33].

À contrario, l'utilisation du Spark Plasma Sintering (SPS) par Zhang et al. a permis d'obtenir un verre de silice dense et transparent [34]. Cette technique, apparue dans les années 30-40, n'a réellement été utilisée industriellement et pour la recherche qu'à partir des années 90 [35, 36]. En effet, elle permet d'atteindre la densification totale pour différents types de matériaux, car le frittage naturel est aidé par l'application d'une pression et d'un courant pulsé. Dans le cas d'un matériau conducteur, le courant pulsé permet un chauffage à l'échelle microscopique. En effet, la surface de contact entre 2 grains étant très réduite, même de faibles intensités permettent de chauffer localement le matériau par effet joule. Ce phénomène permet donc de faciliter l'écoulement visqueux. Les inventeurs de cette technique ont même déclaré qu'un plasma se formait entre les grains (cela a donné le nom à cette technique), mais cela reste encore à prouver aujourd'hui [36]. Les mécanismes facilitateurs du frittage dans le SPS restent à préciser, en particulier dans le cas où la poudre est non conductrice (typiquement les verres d'oxydes ou les céramiques). En effet, il est très peu probable qu'un plasma se forme car le courant ne passe pas directement dans l'échantillon (Figure 3-10).

En pratique, un four SPS est composé d'une chambre sous vide où se trouve une chemise et des pistons en graphite. La poudre à densifier est introduite dans la chemise et le frittage se fait grâce à l'application d'une pression et d'un courant pulsé via les pistons (Figure 3-11).

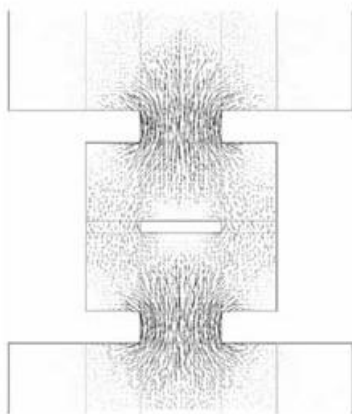


Figure 3-10 : Modélisation des lignes de courant dans le cas de l'Alumine (matériaux non conducteur) [35].

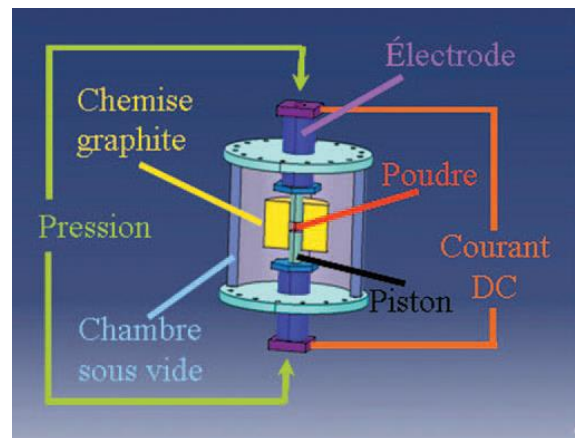


Figure 3-11 : Schéma du système SPS [35].

3.2.4.1 Frittage de BZBa622

Le frittage de verre de BZBa622 nécessite l'obtention de poudres. Pour cela le verre synthétisé par fusion/trempe est broyé dans un mortier en agate (partie 3.1.2). Afin de savoir à quelle température commence le frittage, nous avons réalisé une mesure de dilatométrie de la poudre de BZBa662 de granulométrie de 100 à 200 μm (Figure 3-12). Cette mesure montre que la température de ramollissement des poudres est de 585 $^{\circ}\text{C}$, ce qui est en bon accord avec la T_r mesurée sur le matériau massif (582 $^{\circ}\text{C}$, Figure 3-1). Dans un premier temps le frittage naturel du verre a été envisagé. Cependant, malgré plusieurs essais à différents temps, températures et granulométries, l'obtention d'un échantillon dense et transparent n'a pas été possible car la porosité présente dans le dernier stade du frittage est difficile à refermer. La synthèse de verre dense et transparent est possible par SPS [34], nous avons donc utilisé cette technique pour mettre en forme la matrice.

Disposant d'une chemise de 10 mm, nous avons calculé avec la formule {3-4} la quantité de poudre à peser pour obtenir une pastille frittée de hauteur 5 mm et de diamètre 10 mm.

$$\rho = \frac{m}{V} \text{ et } V = \pi R^2 h \text{ donc } m = \pi \rho R^2 h \quad \{3-4\}$$

La masse volumique de BZBa622 étant 3,44 g.cm^{-3} , 1,35 g de poudre est introduit dans la chemise en graphite du SPS. La poudre est protégée du contact direct avec la chemise et les pistons par du papyex® enduit de nitrure de bore. Cette absence de contact entre le verre et la chemise permet un démoulage plus facile et une diminution de la contamination par le carbone durant le frittage. La contrainte maximale de rupture du graphite est atteinte pour des forces de compressions supérieures à 5 kN (64 MPa) dans le cas d'un diamètre de 10 mm, nous limiterons donc la pression à cette valeur lors de l'essai. La pression initiale appliquée sur la poudre est de 38 MPa (i.e. 3 kN). Elle est ensuite incrémentée continuellement durant le chauffage jusqu'à 64 MPa. La machine utilisée pour le frittage est la *KCE-FCT-HP D 10-SD* de chez *FCT Systeme GmbH*.

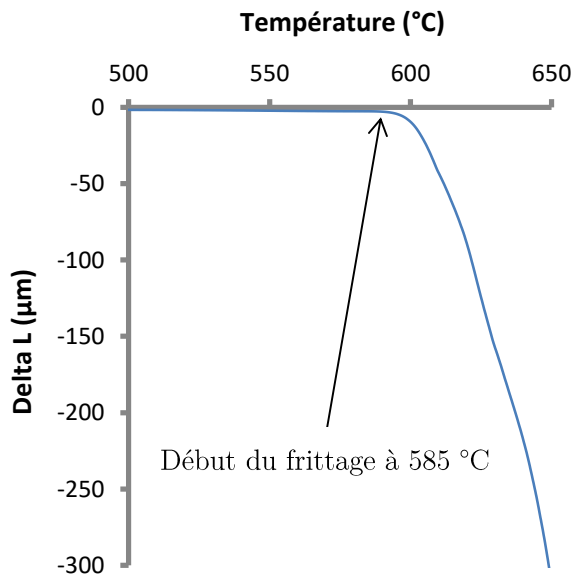


Figure 3-12 : Dilatométrie à 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de la poudre de BZBa622 de granulométrie 100 à 200 μm

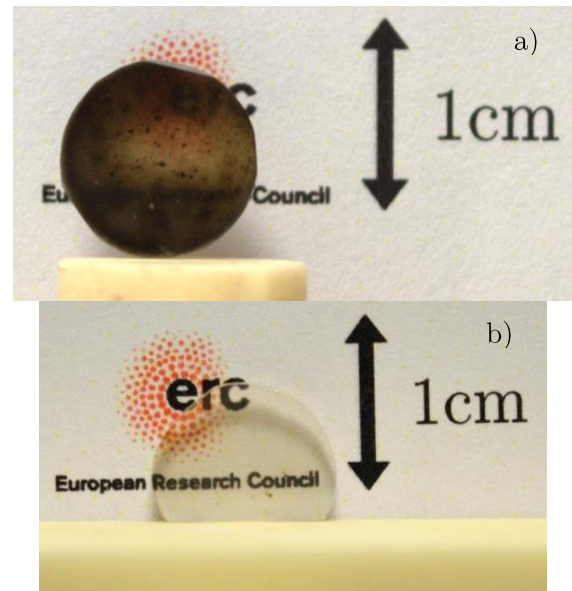


Figure 3-13 : Image des pastilles obtenues après avoir versées directement les poudres dans la chemise. La pastille a) ayant dans une chemise en graphite poreuse et la b) dans une nouvelle chemise en graphite dense.

Introduire directement les poudres dans la chemise SPS provoque une contamination importante par le carbone. Cela se manifeste par une coloration noire de la pastille après frittage (Figure 3-13a). L'utilisation d'une chemise en graphite dense (graphite du type 2333 acheté chez *Mersen*) permet de limiter grandement la quantité de carbone introduite dans l'échantillon pendant le frittage (Figure 3-13b). Comme l'ont démontré Bertrand et al., un traitement de « préfrittage » préalable au frittage SPS permet de limiter encore plus cette contamination [37]. Afin de manipuler plus facilement les poudres, une étape de pastillage est effectuée préalablement au préfrittage. L'étape de pastillage est réalisée en plaçant 1,35 g de poudre dans une pastilleuse de diamètre 10 mm et en appliquant une pression sur la poudre via un piston. Différentes charges de pastillage ont été testées (1 t/125 MPa, 3 t/375 MPa et 5 t/625 MPa) afin d'observer l'influence de ce paramètre sur le préfrittage et ensuite le frittage. Il a été constaté qu'une charge de 5 t était trop importante, car la pastille se fissurait à cause des champs de force qui se forment dans la poudre lors du compactage [38]. L'utilisation d'une charge d'1 t conduit à une pastille encore trop friable. Une charge de 3 t est un bon compromis entre ces deux niveaux car cela permet d'obtenir une pastille non-friable donc manipulable. Avec cette charge, la pastille résultante a un diamètre de 10 mm et une hauteur 6,4 mm. Cela correspond à une densité relative entre 75 et 80 %.

Après pastillage, le compact de poudre est préfrit. Des expériences de frittage naturel, il nous est apparu que du temps et de la température de frittage, ce serait cette dernière qui serait le paramètre qui influencerait le plus l'étape de préfrittage. La température de préfrittage a donc été variée entre 600 et 650 °C avec une durée de préfrittage fixée à 20 min (Figure 3-14, Figure 3-15, Figure 3-16).

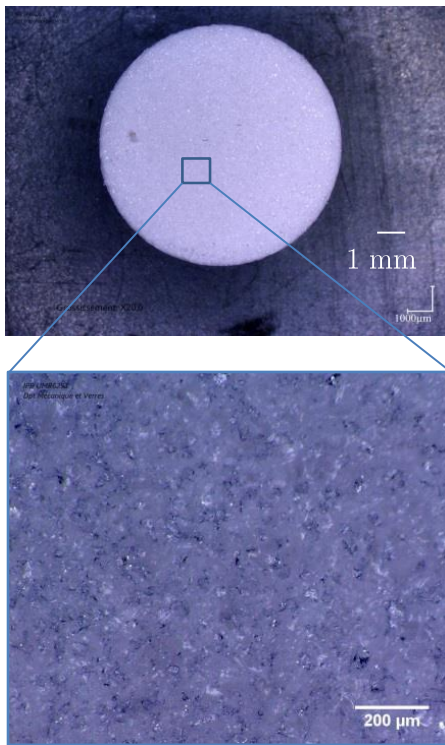


Figure 3-14 : Pastille après un préfrittage à 600 °C pendant 20 min.

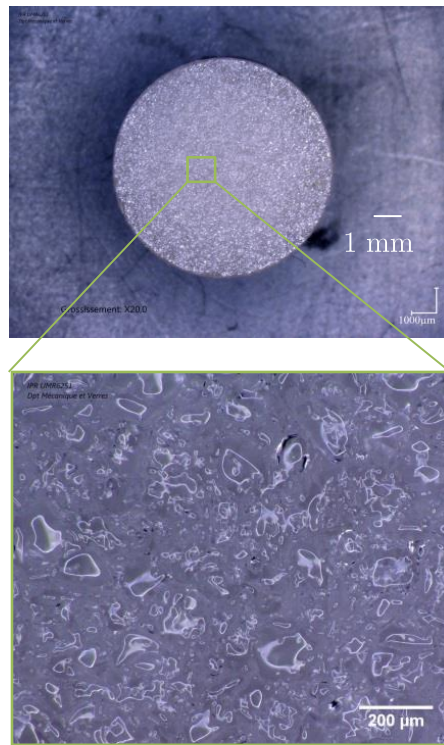


Figure 3-15 : Pastille après un préfrittage à 625 °C pendant 20 min.

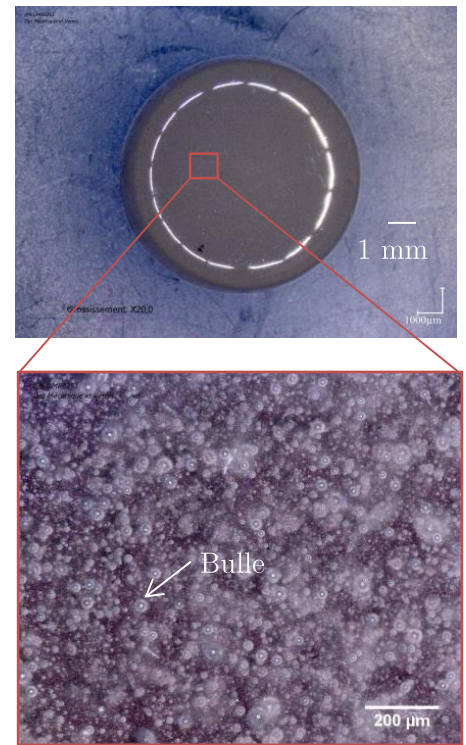


Figure 3-16 : Pastille après un préfrittage à 650 °C pendant 20 min.

L'augmentation de la température provoque un accroissement de la densification car le diamètre et la hauteur de la pastille diminuent avec la température. Dans le cas du frittage à 650 °C, de nombreuses bulles sont visibles dans la pastille frittée. Ceci correspond au dernier stade de frittage car toute la porosité est bouchée (i.e. se trouve sous forme de bulle), cela équivaut à une densité relative supérieure à 90 % [39]. Comme ces bulles sont très difficiles à éliminer durant la densification, la fermeture de la porosité va être néfaste pour la transparence du verre après frittage car ces dernières restent visibles une fois le matériau fritté (Figure 3-17). Les préfrittage à 600 et 625 °C ne montrent pas de fermeture de la porosité et conduisent à une contamination assez équivalente, il est donc difficile de trancher entre ces 2 températures. Nous avons choisi le traitement qui fournit la densification maximum (i.e. 625 °C pendant 20 min) car cela permet de faciliter l'introduction de la pastille dans la chemise en graphite utilisée pour le frittage SPS.

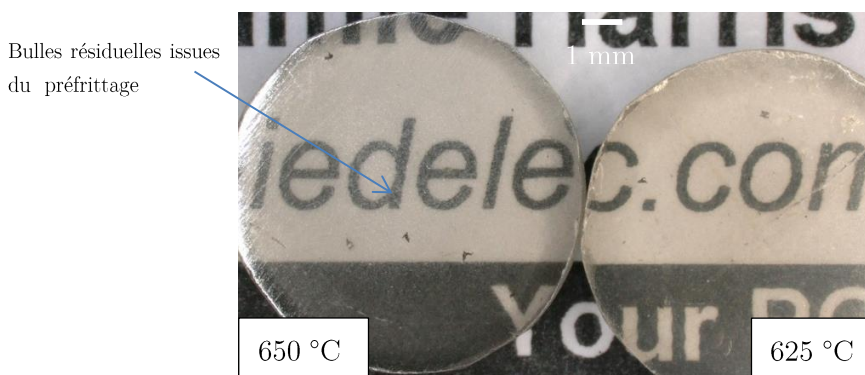


Figure 3-17 : Images de pastilles préfritées à 650 °C (gauche) et 625 °C (droite) après le frittage SPS.

L'utilisation d'une pastille préfrittée permet de diminuer la contamination du verre après frittage. Cependant, comme la pastille préfrittée est relativement fragile, elle peut être cassée si une pression trop importante est appliquée par les pistons dès le début du cycle de frittage SPS, il est donc important d'éviter cela. En effet, la rupture de la pastille favorise la déposition du carbone sur les surfaces fracturées et donc la perte de transparence. Pour éviter que la pastille casse durant le frittage, il est nécessaire d'atteindre une température où la mobilité atomique est facilitée avant d'appliquer la pression. Le chargement est donc appliqué quand la température atteint 540 °C (température apparente de début de frittage dans le SPS).

Pour quantifier l'impact de la préparation de la pastille sur la contamination par le carbone, une mesure de la quantité de carbone contenue dans les échantillons a été faite en collaboration avec Pr. Yusuke Daiko du Nagoya Institute of Technology. Le taux de carbone a été déterminé par détection infrarouge avec un *LECO 744*.

Du diagramme et des photos de la Figure 3-18, il est clair que le type de graphite utilisé a un impact prépondérant sur la contamination par le carbone, car l'utilisation d'une nouvelle chemise en graphite dense (graphite du type 2333 acheté chez MERSEN) permet de diviser par 3 la contamination. De plus, en permettant de mieux arranger les grains de verre et de refermer certains pores, le pastillage permet de réduire la contamination par 2 (par rapport à la poudre non pastillée). Pour la même raison, le préfrittage (625 °C – 20 min) diminue largement la contamination car cette dernière est divisée par 5 (par rapport à la poudre non

pastillée). La combinaison du pastillage et du préfrittage permet d'atteindre un taux de carbone très faible, la coloration du verre sera donc minime après le frittage SPS.

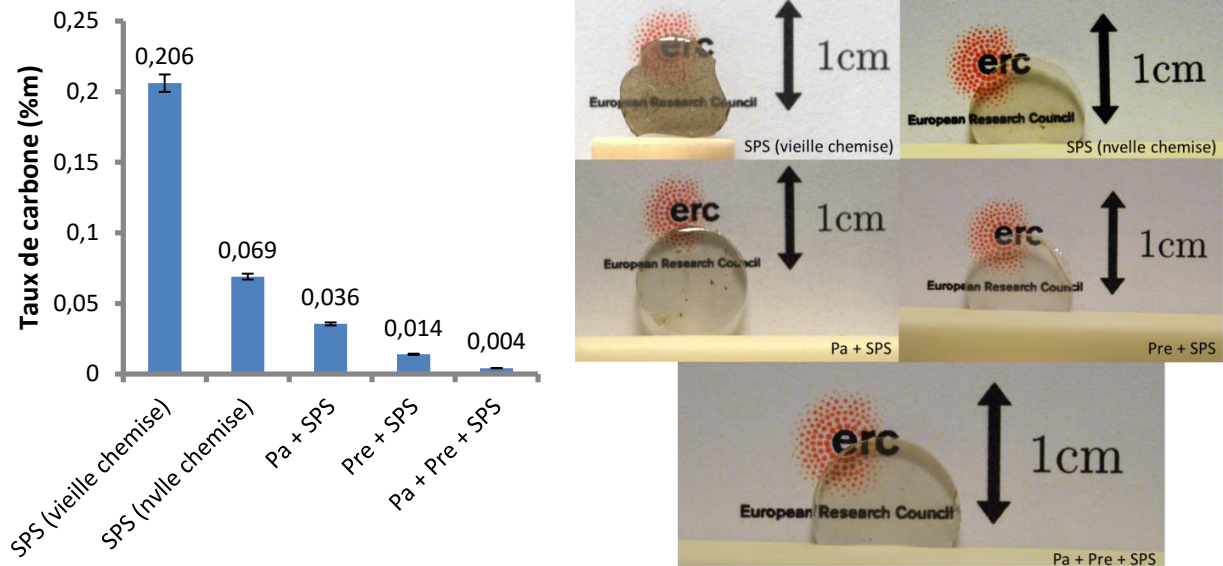


Figure 3-18 : Influence la préparation de l'échantillon sur le taux de carbone et l'apparence de la pastille après frittage. SPS : frittage SPS classique, Pa : pastillage, Pre : pré-frittage. Le SPS (nvelle chemise) a été fait avec une chemise en graphite dense, contrairement à SPS (vieille chemise).

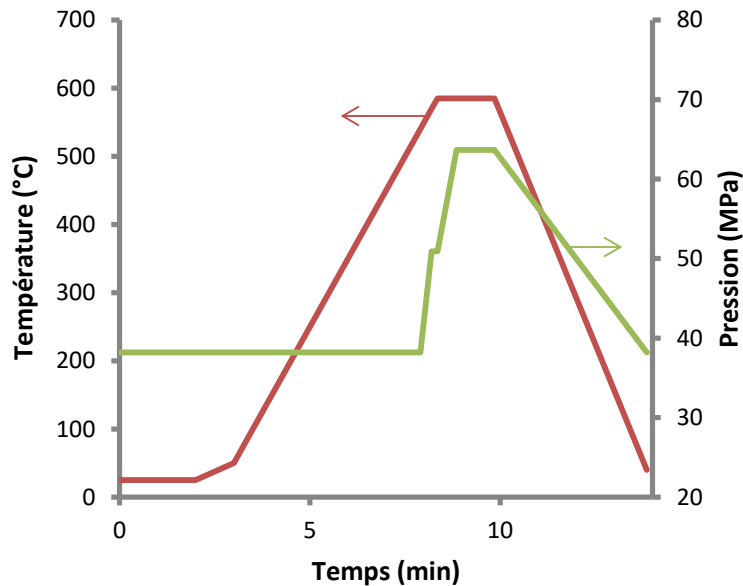


Figure 3-19 : Cycle de frittage SPS de BZBa622.

Pour finir, l'effet de la taille des particules a été étudié avec 3 poudres de granulométries différentes (25 à 50 μm , 50 à 100 μm et 100 à 200 μm) préparées et frittées de la même manière. Il a été constaté une diminution de la transparence et une augmentation de la contamination quand la granulométrie diminue. Cela avait déjà été observé par Rabinovich [Rabinovich, 1985 #271]. En effet, lors du frittage les pores se stabilisent aux interstices entre grains. Or, avec une poudre fine, le nombre de points de contact entre grains est démultiplié ce qui donne lieu à une porosité plus fine et plus nombreuse [29]. De ce fait, le carbone va

pouvoir s'infiltrer plus facilement lors du frittage et la coloration grisée va augmenter. La diffusion de la lumière par les pores sera elle aussi plus importante, ce qui impactera négativement la transparence.

Pour résumer, le protocole final de préparation d'échantillons frittés de 10 mm de diamètre de BZBa622 se fait en 3 étapes : 1) le pastillage sous une pression 3 tonnes d'1,5 g de grains de verre de granulométrie entre 100 et 200 μm , 2) un préfrittage à 625°C pendant 20 min, 3) un cycle de frittage SPS composé d'un palier de 1'30'' à 585 C sous une pression de 64 MPa (Figure 3-19).

3.2.4.2 Frittage du VaV

Deux types de poudre de VaV de morphologies différentes ont été utilisés : une poudre composée de billes de verre (VaV_b) de diamètre entre 100 et 200 μm (Figure 3-20) et une poudre de granulométrie similaire mais dont la forme des grains est très accidentée (VaV_p) car elle est issue du broyage dans un mortier en agate de plaque de verre Planilux (Figure 3-21).

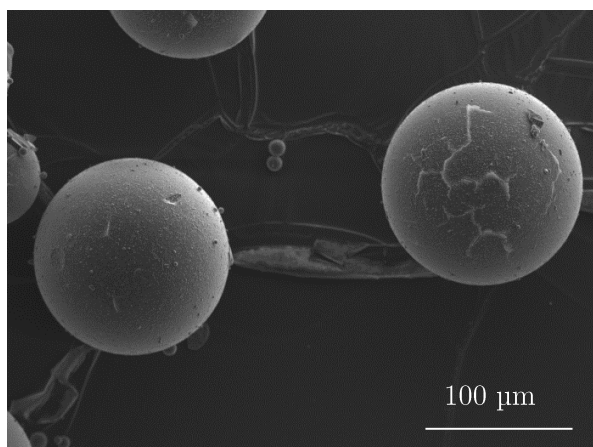


Figure 3-20 : Image des billes VaV_b.

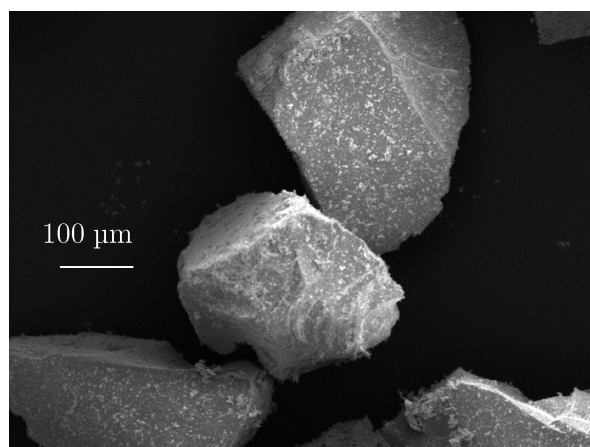


Figure 3-21 : Image des particules de VaV_p.

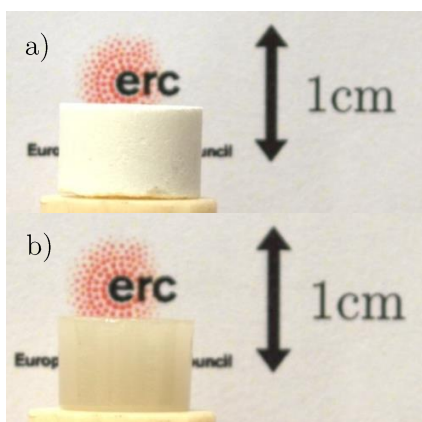


Figure 3-22 : a) Pastille avant préfrittage. b) Pastille après préfrittage.

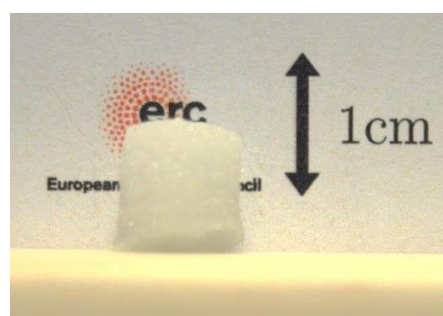


Figure 3-23 : Cru sans pastillage après préfrittage.

Afin d'obtenir un assemblage pouvant être facilement inséré dans la chemise en graphite et pour réduire la contamination par le carbone, la réalisation d'une pastille est nécessaire [40]. Un pastillage de 3 t sera donc effectué sur la poudre VaV_p (Figure 3-22) préalablement à l'étape de préfrittage de 20 min à 720 °C. Dans le cas de VaV_b le pastillage n'est pas adapté car la forme sphérique des billes fait qu'elles « glissent » les unes sur les autres et que la pastille se délite après l'application de la charge. Un moule de SiO₂ de diamètre interne

9 mm et de hauteur 15 mm a donc été utilisé pour contenir les billes pendant le préfrittage. La silice a un coefficient de dilatation thermique plus faible que le VaV. Le compact de verre va donc se rétracter plus que le moule et le démoulage est facilité après préfrittage (Figure 3-23). Dans les 2 cas, 1 g de poudre de VaV a été utilisé.

La pastille, protégée par du papyex®, est ensuite introduite dans la chemise en graphite de diamètre 10 mm et le frittage par SPS est effectué. La pastille est chauffée avec une rampe de 100 °C/min jusqu'à 625 °C. La pression est appliquée de façon graduelle et la pression initiale de 38 MPa augmente lentement jusqu'à 51 MPa en 5,75 minutes (i.e. jusqu'à 615 °C) puis augmente en 30 secondes à 64 MPa [40]. Un palier de 1 min est effectué à la pression maximum. Enfin la pastille est ramenée à température et pression ambiante en 4 minutes par refroidissement naturel (Figure 3-24).

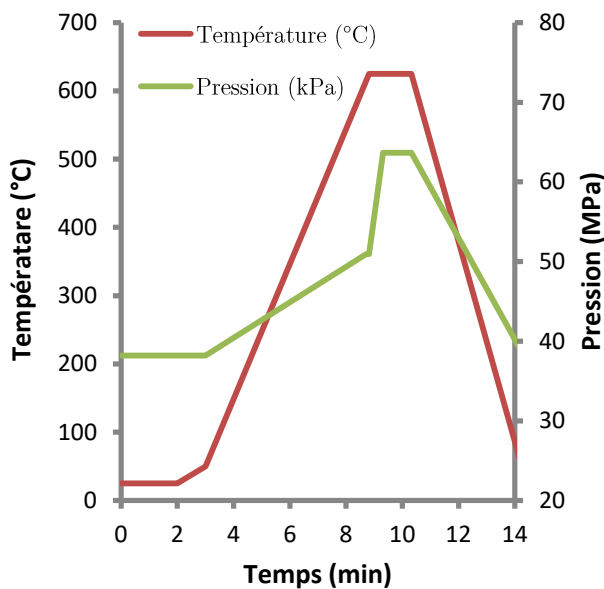


Figure 3-24 : Cycle de frittage SPS du VaV [40].

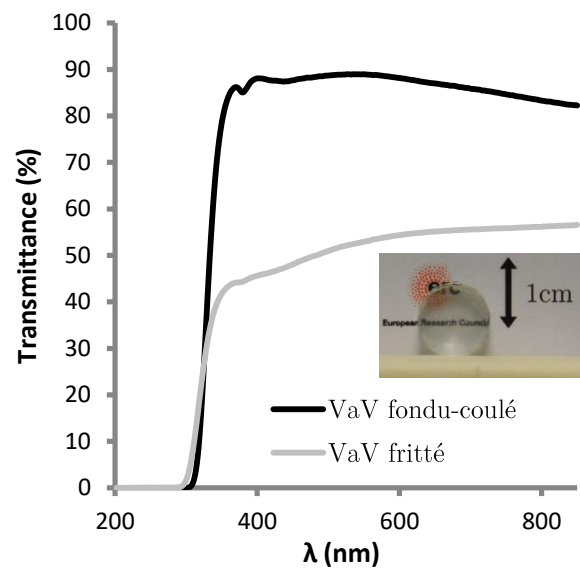


Figure 3-25 : Transmittance du VaV_b fondu et fritté (épaisseur 1,7 mm).

Après mesure de la transmittance (Figure 3-25), il apparaît que ce cycle de frittage permet d'obtenir un matériau translucide. La transmittance du verre fondu est typique d'un verre à vitre qui contient des traces d'oxyde de fer. En effet, le pic d'absorption à 380 nm est dû à l'absorption par le Fe^{3+} , tandis que la diminution de la transmittance aux proches infra-rouge est typique de l'absorption par le Fe^{2+} [41]. Le même comportement n'est pas observé dans le cas du verre fritté car la transmittance décroît petit à petit avec la diminution de la longueur d'onde. Cela provient sans doute de la contamination par le carbone qui impacte la transmittance sur tout le spectre visible [42]. Il est aussi possible que l'atmosphère réductrice de la chambre du SPS change l'état d'oxydation du fer. De plus, la transmittance moyenne diminue de presque 30 % à cause de la diffusion de la lumière par la porosité résiduelle.

3.2.5 Synthèse des composites par SPS

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, il est possible de réaliser par frittage SPS du VaV et du BZBa622 translucide. Ce type de mise en forme présente l'avantage de permettre la synthèse de matériau dense à plus basse température que la méthode de fusion trempe. La dissolution des particules observée lors

des premiers essais (voir partie 0) sera grandement diminuée et la réalisation de composite verre/verre est envisageable.

Afin de réaliser un composite homogène, il faut mélanger au mieux les grains de verre de la matrice avec les billes de verre. Ceci est fait avant l'étape de pastillage en mélangeant les bonnes quantités de billes et de poudre de verre par *Turbula* pendant 45 min. Ensuite, le protocole classique de préparation (pastillage et préfrittage) est effectué. Afin d'obtenir un composite homogène, il est apparu que la forme des grains de verre est importante. En effet, l'homogénéité du composite utilisant le VaV broyé (VaV_p, Figure 3-26) est nettement meilleure que celle de l'échantillon utilisant les billes de VaV (VaV_b, Figure 3-27). Cela peut s'expliquer par le fait que les billes de verre et d'inclusions vont avoir tendance à « glisser » les unes sur les autres et que la répartition ne va pas être homogène. Les grains de verre broyés seront donc privilégiés pour la réalisation des composites.

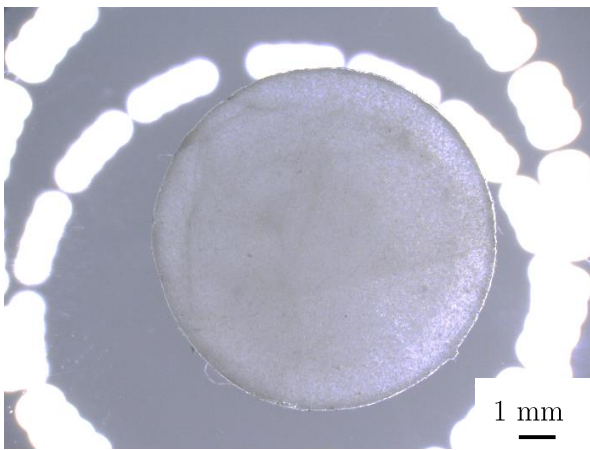


Figure 3-26 : Composite de VaV_p contenant 2 % de bille de SiO₂.



Figure 3-27 : Composite de VaV_b contenant 2 % de bille de SiO₂.

Comme nous pouvons le voir dans la Figure 3-28, la répartition des billes est assez homogène dans les matériaux pour un taux de 2 %_v. Quand le taux est augmenté à 10 %_v, la répartition est moins homogène car les billes se trouvent concentrées entre les grains de verre et sont donc relativement proches les unes des autres (Figure 3-29). Qui plus est, avec un fort taux d'inclusions, la transparence diminue fortement.

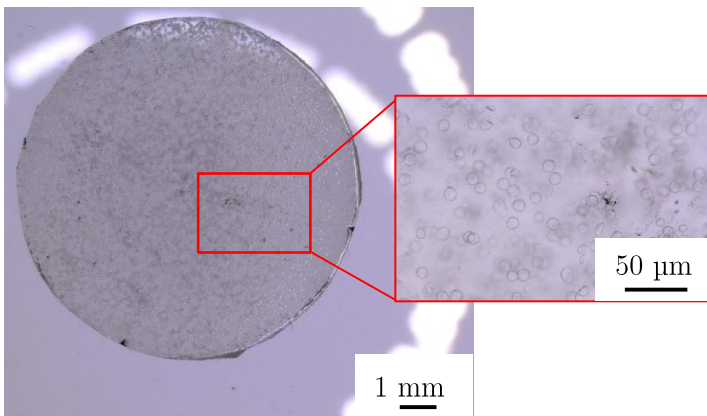


Figure 3-28 : Composite matrice BZBa622 contenant 2 %_v de VaV.

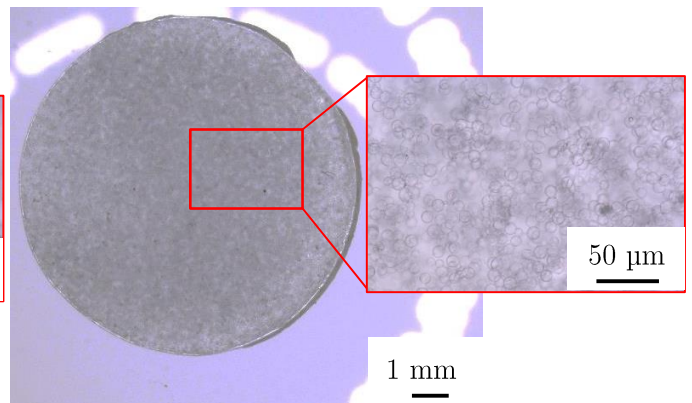


Figure 3-29 : Composite matrice BZBa622 contenant 10 %_v de VaV.

Pour observer la propagation de la fissure à proximité des billes, 3 composites avec différentes matrices et particules ont été synthétisés (Figure 3-30). Un taux de 2 %_v a été choisi pour conserver une bonne transparence. Ces 3 composites présentent des différentiels de coefficient de Poisson représentant les différents cas de figure abordés par Lacondemine et al., à savoir $\nu_{\text{particule}} < \nu_{\text{matrice}}$ et $\nu_{\text{particule}} > \nu_{\text{matrice}}$.

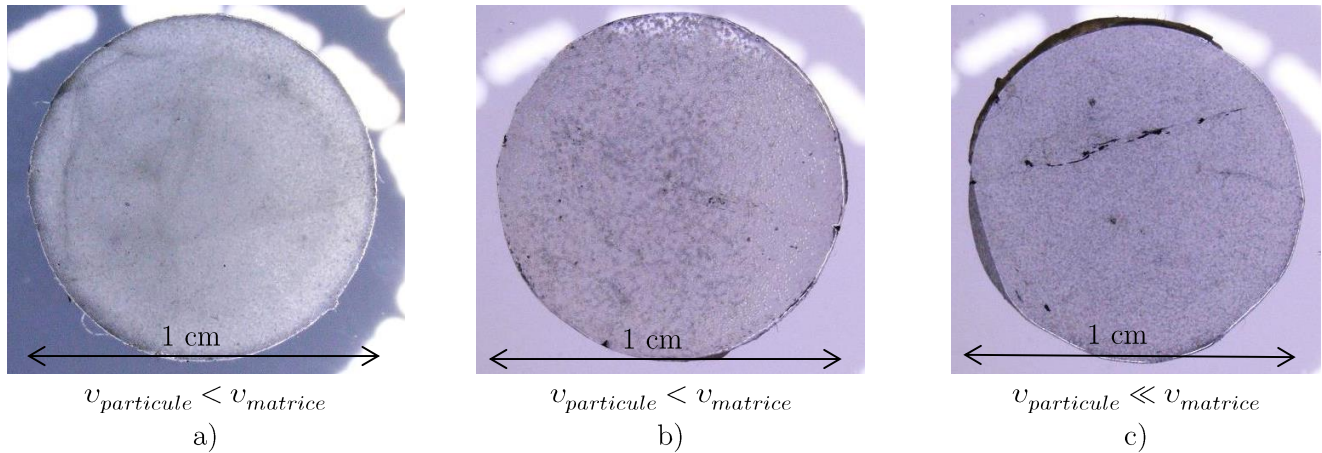


Figure 3-30 : Matrice de VaV_p contenant 2 % de SiO₂ (a). Matrice de BZBa622 contenant 2 % de VaV (b) et 2 %_v de SiO₂ (c).

3.2.6 Augmentation du diamètre

Pour visualiser le chemin de fissuration en détail, il est nécessaire de maîtriser la réalisation d'échantillons longs de plusieurs centimètres. Nous avons donc cherché à augmenter le diamètre des pastilles frittées jusqu'à 50 mm. Cela n'a pas été trivial, car l'augmentation du diamètre des pastilles implique plusieurs changements dans le protocole de préparation. Tout d'abord, la force à appliquer durant le frittage doit être augmentée pour maintenir un niveau de pression équivalent à celui utilisé pour une pastille de 10 mm (≈ 64 MPa). Ainsi, il faut appliquer une force de 120 kN sur un diamètre de 50 mm. La force maximale appliquée par la machine n'est que de 100 kN, nous allons devoir nous limiter à cette valeur. Cela correspond à une pression de 50 MPa. Lors de nos expériences, différentes chemises en graphite ont subi des ruptures pendant ou après le frittage. C'est pourquoi il a été décidé de diminuer à 75 kPa la force appliquée durant le frittage. Cette compression est équivalente à une pression de 38 MPa soit une force de 3 kN dans le cas d'un diamètre de 10 mm. De plus, à cause de l'augmentation du diamètre, la température mesurée dans la chemise est relativement différente de celle au cœur de l'échantillon ; la densification n'est donc pas très homogène (Figure 3-31). Ce problème est illustré par la différence de température d'environ 85 °C mesurée entre le thermocouple situé dans la chemise et le pyromètre mesurant la température de la surface du piston en contact avec l'échantillon. Pour compenser cette différence, la température de palier a été augmentée à 720 °C pour le VaV et 690 °C pour BZBa622.

Enfin, si le refroidissement de la pastille est rapide (typiquement 100 °C/min) des contraintes thermiques entre le cœur et la surface de l'échantillon vont apparaître ce qui va conduire la pastille à se fissurer durant cette étape. La descente en température est donc effectuée à 10 °C/min dans le cas des pastilles de 50 mm de diamètre. Toutefois, même avec cette vitesse de refroidissement lent des fissures apparaissent après démoulage. Il se peut donc que le démoulage soit aussi responsable de la fissuration.

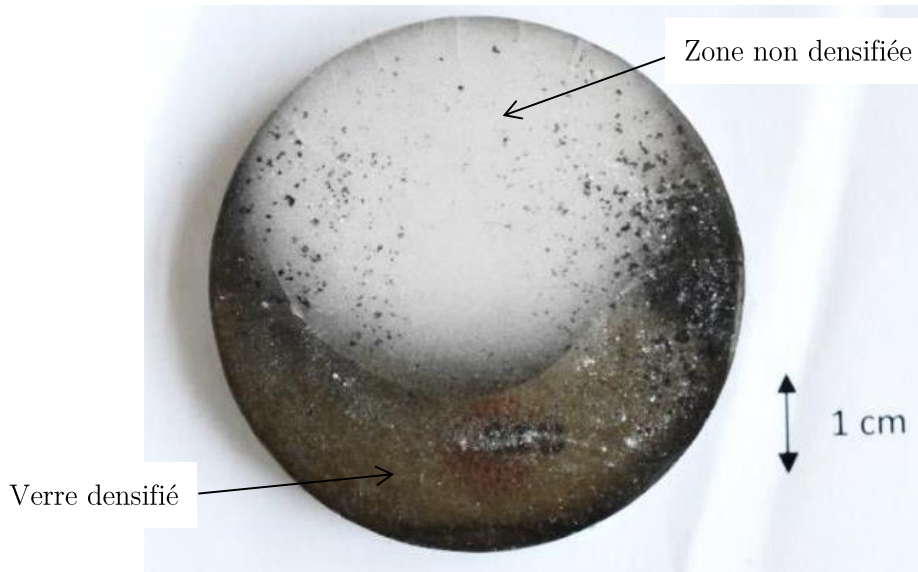


Figure 3-31 : Image d'une pastille de VaV de diamètre 50 mm non entièrement densifiée.

3.3 Suivi du chemin de fissuration par DCDC dans les composites à matrice vitreuse

Comme vu dans le Chapitre 2, la technique DCDC permet de propager lentement une fissure en mode I. Cela facilite donc l'observation directe (in-situ) de l'interaction de la fissure avec les inclusions.

3.3.1 Comportements modélisés

Lacondemine et al. ont modélisé par éléments finis l'angle de déflexion attendu lorsqu'une fissure horizontale s'approche d'une particule vitreuse placée dans une matrice de VaV possédant un coefficient de Poisson différent [2]. L'interface entre les particules et la matrice en VaV ($E_m=70$ GPa et $\nu_m=0,2$) est supposée parfaite. De plus, les différentiels de module d'Young et de coefficient de dilatation thermique sont insignifiants. Les cas où l'inclusion possède un coefficient de Poisson supérieur/inférieur à la matrice ont été simulés et permettent d'imaginer la trajectoire de la fissure quand elle s'approche d'une inclusion (Figure 3-32).

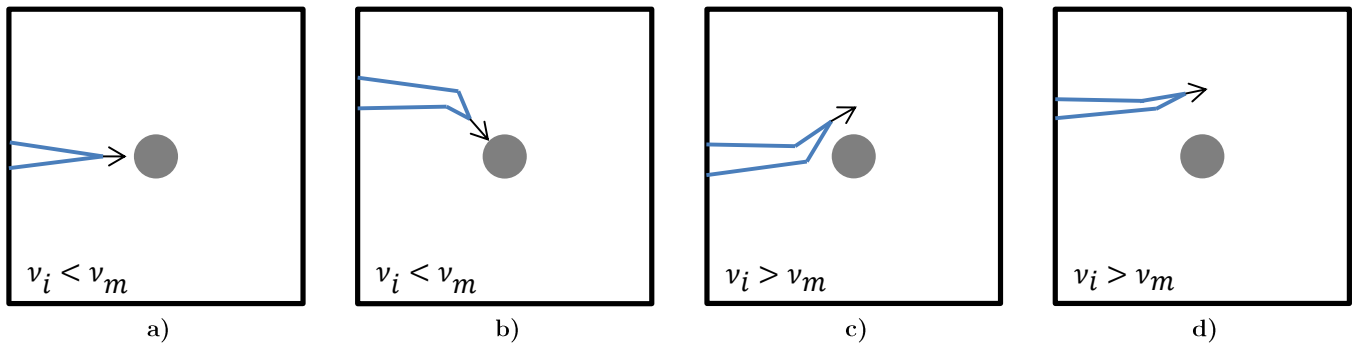


Figure 3-32 : Comportements prévus par Lacondemine et al. dans le cas d'une fissure se propageant dans le plan (a et c) et hors plan (b et d) pour différents différentiels de coefficient de Poisson [2].

Dans le cas où le coefficient de Poisson est plus petit que celui de la matrice, la fissure aura tendance à s'approcher et s'accrocher à la particule (Figure 3-32a et b). Dans le cas contraire, la fissure aura tendance à s'éloigner de la particule, il y aura donc de la déflexion (Figure 3-32c et d).

3.3.2 Préparation des échantillons

La taille classique des échantillons de DCDC est de 4 x 4 x 50 mm, ce qui suppose de synthétiser des pastilles de diamètre assez important (au minimum 50 mm). Comme cela a été montré dans la partie 3.2.6, l'augmentation du diamètre n'est pas triviale et un problème d'homogénéité lors du frittage va apparaître. Le développement du protocole de frittage adapté au diamètre 50 mm ayant pris beaucoup de temps et demandé beaucoup de matière première (billes et grains de verre), nous n'avons pas été en mesure d'obtenir à temps des pastilles de diamètre suffisant pour permettre de réaliser tous les échantillons nécessaires à l'étude des différents cas de figure.

Les pastilles de diamètre 10 mm étant homogènes et parfaitement densifiées, elles ont été utilisées pour générer des barrettes de dimensions 1,5 x 1,5 x 9 mm. Un trou de 0,75 mm est ensuite fait au centre de l'échantillon. Les faibles dimensions des barrettes empêchent de suivre la propagation de la fissure en direct car la pré-fissure, qui apparaît lors de l'application de la charge, va provoquer la rupture complète de l'échantillon. Notre étude va donc se limiter à l'observation post-mortem de la surface de l'échantillon.

3.3.3 Contraintes résiduelles

À cause du différentiel de coefficient de dilatation thermique entre l'inclusion et la matrice des contraintes résiduelles vont apparaître. Le cas où la silice est employée comme inclusion est très défavorable pour la fissuration {Sangleboeuf, 2017 #947}, car α_{SiO_2} est beaucoup plus faible que ceux des matrices VaV et BZBa622. Cela va induire des contraintes tangentielles de traction dans la matrice, ce qui peut provoquer de la microfissuration spontanée lors de la synthèse. Le diamètre critique (R_c) des inclusions, conduisant à la fissuration du matériau lors du refroidissement, a été évalué par la formule de Davidge et al. (équation {2-23}, [87]). L'énergie de rupture surfacique du VaV (3,55 J.m⁻²) a été calculée à partir du principe de similarité et de la valeur de ténacité mesurée par To et al. [1]. Nous avons considéré que le verre BZBa622 possédait une énergie de rupture surfacique équivalente car cela permet d'obtenir un ordre de grandeur.

Le rayon critique de la silice dans le cas des matrices VaV et BZBa622 est de ≈ 6 et ≈ 7 μm respectivement. Malgré le fait que le diamètre des billes de silice utilisées dans le composite soit supérieur au rayon critique, aucune fissuration spontanée après synthèse n'a été constatée visuellement dans les matrices BZBa et VaV (Figure 3-33).

Le cas où des inclusions de BZBa622 sont dispersées dans la matrice VaV est aussi défavorable. Cependant, comme le rayon critique est de 238 μm , aucune fissuration spontanée n'est attendue.

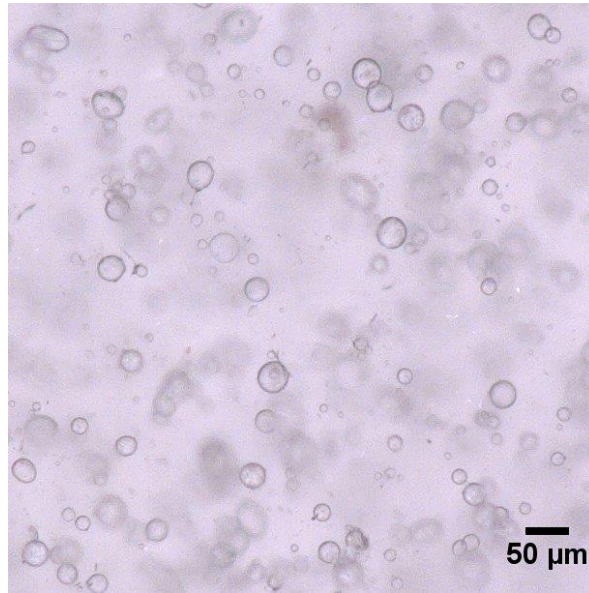


Figure 3-33 : Image par transparence d'un composite à matrice BZBa622 contenant 2 %_v de SiO₂. Aucune fissuration spontanée n'est constatée.

3.3.4 Cas $\nu_{\text{particule}} < \nu_{\text{matrix}}$

Dans le cas de la matrice de VaV, quand l'inclusion n'est pas dans l'axe de la propagation de la fissure, cette dernière est clairement attirée par les billes. Le chemin de propagation est dévié vers la particule (Figure 3-34) et ce de façon quasi-systématique. La fissure n'atteint cependant pas la surface de la particule. L'angle de déflexion a été mesuré en regardant la différence angulaire entre une droite passant par la trajectoire de la fissure loin de la particule et des droites théoriques prolongeant le trajet de la fissure quand celle-ci se rapprochait de l'inclusion. Il a été noté une augmentation de l'angle de déflexion à mesure que la distance avec la particule diminue. Il passe ainsi de 3,6° à 13° quand la distance par rapport au centre de la particule passe de 36 (soit $\frac{x_{tip}}{r_i} = 7,2$) à 17 μm (soit $\frac{x_{tip}}{r_i} = 5,4$). La valeur maximale de l'angle de déflexion et la zone d'influence de la déflexion ($\frac{x_{tip}}{r_i}$) sont sensiblement supérieures à celles prévues par Lacondemine et al. [2] car dans cette étude il est prévu que la déflexion soit quasi nulle quand le $\frac{x_{tip}}{r_i} < 3$.

Ces différences entre modélisation et expérience peuvent être expliquées principalement par le fait que, par souci de simplicité, il a été considéré dans la modélisation que le champ des contraintes dans le matériau n'était pas affecté par la propagation de la fissure. En réalité ce champ est continuellement modifié à mesure que la fissure se propage, il devrait donc être actualisé en permanence dans la modélisation. Cela étant, il est donc attendu que la propagation de la fissure engendre un accroissement de la concentration des contraintes au voisinage des particules et ainsi une amplification des phénomènes prévus par la modélisation.

Par ailleurs, de la fissuration hors-plan est clairement observable quand les particules sont proches les unes des autres (Figure 3-35). Les particules de silice provoquent des contraintes tangentielles de traction dans la matrice, il est donc possible que, quand deux particules sont proches, la traction soit importante bien qu'insuffisante pour provoquer de la fissuration spontanée. Aussi quand une fissure se propage à proximité de

ces chapelets d'inclusions, il est possible que la modification du champ de contrainte induite par la pointe de la fissure pourrait être suffisante pour provoquer l'apparition d'une fissure entre les inclusions.

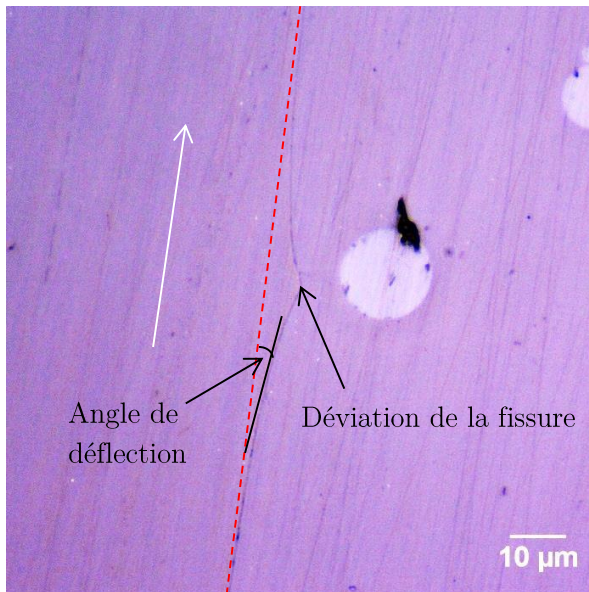


Figure 3-34 : Image de la déviation d'une fissure par une particule de SiO_2 dans une matrice de VaV.

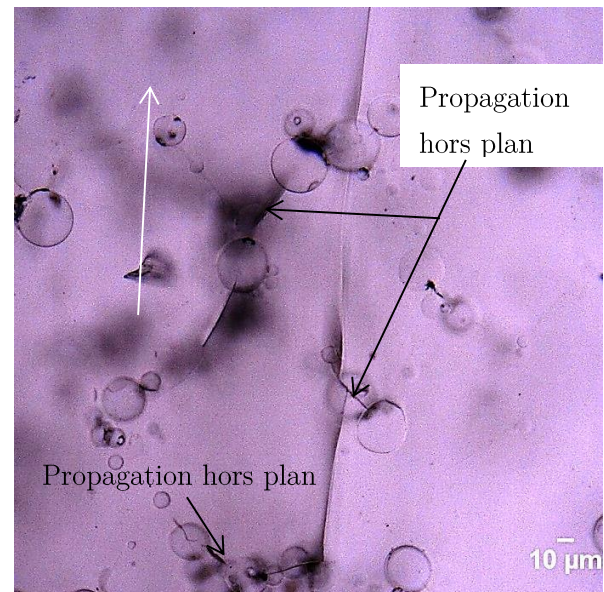


Figure 3-35 : Image par transparence montrant de la fissuration hors-plan lors de la propagation d'une fissure dans un composite à matrice VaV contenant 2 %_v de silice. La flèche blanche indique le sens de propagation de la fissure.

Dans le cas de la matrice BZBa622, l'échantillon a été réalisé dans une pastille de diamètre 10 mm, le nombre d'interaction entre particules et fissure est donc moins important que dans le cas précédent. Il semble néanmoins que la fissure soit, encore une fois, attirée par les particules de SiO_2 (Figure 3-36). L'angle de déflexion maximum mesuré dans la matrice BZBa622 est de $15,25^\circ$, ce qui est dans le même ordre de grandeur que dans le cas de la matrice de VaV. Aucune fissure hors-plan n'a été observée dans ce cas.

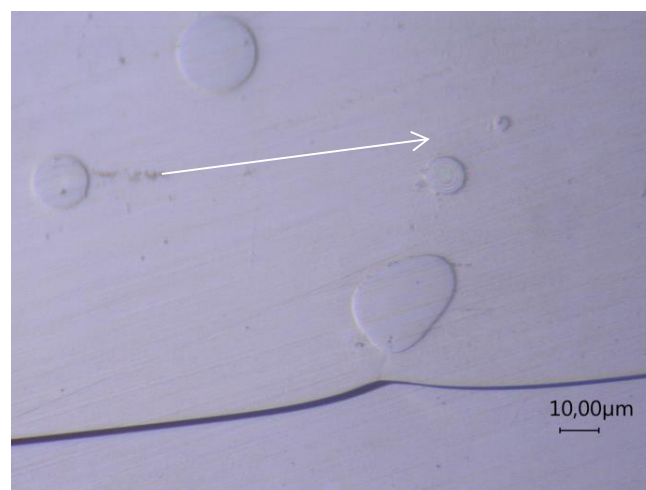


Figure 3-36 : Image de la déviation d'une fissure par une particule de SiO_2 dans une matrice de BZBa622.

Dans le cas où l'énergie surfacique de rupture n'est pas modifiée par les contraintes résiduelles, la longueur parcourues par de la fissure va être proportionnelle au travail fourni lors de la fissuration et donc à la ténacité

apparente du matériau. Il est donc possible de prédire une augmentation de la ténacité apparente dans les matériaux où $\nu_{\text{particule}} < \nu_{\text{matrice}}$.

3.3.5 Cas $\nu_{\text{particule}} > \nu_{\text{matrice}}$

Le verre BZBa622 possède un coefficient de Poisson de 0,28 ; des particules sphériques de ce verre ont donc été utilisées dans une matrice de VaV ($\nu=0,23$) pour étudier le cas où les inclusions possèdent un coefficient de Poisson supérieur à celui de la matrice. Comme le montre la Figure 3-37, la fissure n'est que très peu déviée par les inclusions de BZBa622. L'effet est nettement moins marqué que dans le cas précédent ($\nu_{\text{particule}} < \nu_{\text{matrice}}$) et est assez différent de ce qui a été modélisé. Plusieurs raisons peuvent expliquer cela, tout d'abord la différence de coefficient de Poisson entre le verre et les inclusions n'est que de 0,08 dans le cas expérimental contre 0,2 dans la modélisation. Il est donc normal que l'intensité de la déviation soit moindre dans le matériau synthétisé. Par ailleurs, dans l'étude de Lacondemine et al., les influences sur la fissuration des différences de coefficient de dilation thermique et de module d'Young n'ont pas été prises en compte, alors que de telles différences existent dans le matériau.

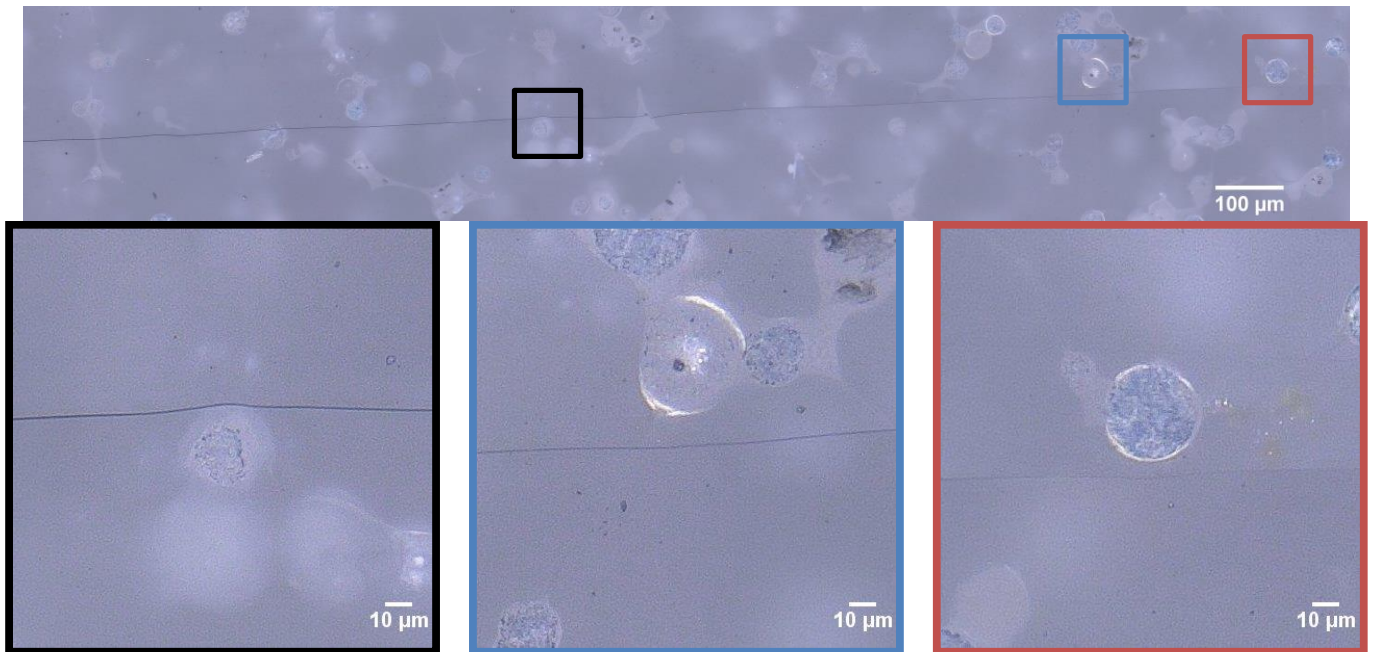


Figure 3-37 : Image de la propagation d'une fissure dans une matrice VaV et de l'interaction avec des particules de BZBa622. Les carrés de couleurs représentent des agrandissements de certaines zones.

3.4 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, des composites particuliers à matrice vitreuse ont été synthétisés pour étudier l'impact du différentiel de coefficient de Poisson sur la fissuration. Pour cela différents verres ont été choisis pour explorer toute la gamme de ν : la silice (SiO_2 , $\nu=0,15$), le verre à vitre (VaV, $\nu=0,23$) et 60 B_2O_3 - 20 BaO - 20 ZnO (BZBa622, $\nu=0,28$). Dans un premier temps, des nanobilles de silice ($d \approx 450$ nm) ont été synthétisées et dispersées lors de la fusion du verre BZBa622. Les problèmes d'agglomération et de dissolution des particules liés à l'utilisation de NPs ont mené à l'utilisation du frittage SPS et à la dispersion de microbilles (diamètre de 25 à 100 μm) de verres de SiO_2 et BZBa622. Ces dernières ont été synthétisées en collaboration avec des

chercheurs de l'université Alexander Dubček de Trenčín. L'étude de différents paramètres de préparation de la pastille, préalable au frittage SPS, a permis de synthétiser des matrices de BZBa622 et Verre à Vitre (VaV) transparentes dans lesquelles ont ensuite été dispersées les microbilles. Le pastillage et préfrittage ont permis de diminuer la contamination par le carbone d'un ordre de grandeur. Enfin, l'étude de la surface d'éprouvettes fissurées par DCDC a permis de mettre en lumière un impact assez net des inclusions sur la propagation de la fissure car des déviations de cette dernière ont été constatées. Toutefois, les contraintes résiduelles thermiques n'ayant pas été formellement déterminée, il est difficile de conclure si l'impact est dû au différentiel de coefficient de Poisson ou au différentiel de dilation thermique entre la matrice et les inclusions. Un des moyens de mieux quantifier l'impact des déviations sur la fissure serait de mesurer la ténacité par SEPB mais cela n'a pas été possible car les échantillons produits ont une taille trop faible.

C'est pourquoi il serait intéressant de produire des pastilles de plus grande taille car cela permettrait de quantifier par SEPB l'impact des inclusions sur la ténacité apparente du matériau et d'observer la propagation en direct lors d'essai DCDC. Enfin, la déviation de la fissure par les particules n'a été étudiée que de manière visuelle et surfacique. L'utilisation de techniques comme la corrélation d'image et la tomographie permettrait d'obtenir une bonne estimation du champ de contrainte autour des particules. En outre, cela permettrait de comparer les valeurs modélisées et expérimentales tout en permettant de mieux comprendre le chemin de fissuration.

3.5 Références

1. D.J. Green, *Stress-induced microcracking at second-phase inclusions*. Journal of the American Ceramic Society, 1981. **64**(3): p. 138-141.
2. T. Lacondemine, C. Roux-Langlois and T. Rouxel, *Role of Poisson's ratio mismatch on the crack path in glass matrix particulate composites*. International Journal of Fracture, 2017. **207**(1): p. 73-85.
3. I.H. Malitson, *Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica^{*,†}*. Journal of the Optical Society of America, 1965. **55**(10): p. 1205-1209.
4. L. Zhou, H. Lin, W. Chen and L. Luo, *IR and Raman investigation on the structure of $(100-x)\text{B}_2\text{O}_3-x[0.5\text{BaO}-0.5\text{ZnO}]$ glasses*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008. **69**(10): p. 2499-2502.
5. J. Barton and C. Guillemet, *Le verre : science et technologie*. 2014.
6. T. Rouxel, *Elastic properties and short-to medium-range order in glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(10): p. 3019-3039.
7. A.K. Varshneya, *Chapter 10 - Thermal expansion of glass*, in *Fundamentals of Inorganic Glasses*, A.K. Varshneya, Editor. 1994, Academic Press: San Diego. p. 211-224.
8. T. Rouxel, J.-C. Sangleboeuf, C. Moysan and B. Truffin, *Indentation topometry in glasses by atomic force microscopy*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **344**(1): p. 26-36.
9. R. Brückner, *Properties and structure of vitreous silica. I*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1970. **5**(2): p. 123-175.
10. T. To, F. Célarié, C. Roux-Langlois, A. Bazin, Y. Gueguen, H. Orain, M. Le Fur, V. Burgaud and T. Rouxel, *Fracture toughness, fracture energy and slow crack growth of glass as investigated by the Single-Edge Precracked Beam (SEPB) and Chevron-Notched Beam (CNB) methods*. Acta Materialia, 2018. **146**: p. 1-11.
11. M.N. Polyanskiy. *Refractive index database*. Accédé le 17/10/2018 sur: <https://refractiveindex.info>.
12. K. Matusita, R. Yokota, T. Kimijima, T. Komatsu and C. Ihara, *Compositional trends in photoelastic constants of borate glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 1984. **67**(4): p. 261-265.
13. W. Stöber, A. Fink and E. Bohn, *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*. Journal of Colloid and Interface Science, 1968. **26**(1): p. 62-69.
14. E. Sada, H. Kumazawa and E. Koresawa, *Reaction kinetics and size control in the formation of monosized silica spheres by controlled hydrolysis of tetraethyl orthosilicate in ethanol*. The Chemical Engineering Journal, 1990. **44**(3): p. 133-139.
15. H. Giesche, *Synthesis of monodispersed silica powders I. Particle properties and reaction kinetics*. Journal of the European Ceramic Society, 1994. **14**: p. 189-204.
16. G.H. Bogush, M.A. Tracy and I.C.F. Zukoski, *Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1988. **104**: p. 95-106.
17. G.H. Bogush and C.F. Zukoski, *Uniform silica particle precipitation: An aggregative growth model*. Journal of Colloid and Interface Science, 1991. **142**(1): p. 19-34.
18. M.C. Li and Y. Zhang, *Surface modification on rabbit hair fiber for anti-static and ultraviolet protective properties via ZnO nanoparticles*. Applied Mechanics and Materials, 2014. **599-601**: p. 124-127.
19. B.Y. Tén, *Calculation of SiO_2 diffusion coefficients based on kinetic curves of silica grain dissolution*. Glass and Ceramics, 2004. **61**(3-4): p. 111-113.
20. Y.A. Guloyan, *Dissolution of solid particles in glass-forming melts*. Glass and Ceramics, 2013. **69**(9): p. 299-301.

21. Y. Wang, D. Sun, G. Liu and W. Jiang, *Synthesis of $Fe_3O_4@SiO_2@ZnO$ core-shell structured microspheres and microwave absorption properties*. Advanced Powder Technology, 2015. **26**(6): p. 1537-1543.
22. C. Karunakaran, P. Vinayagamoorthy and J. Jayabharathi, *Optical, electrical, and photocatalytic properties of polyethylene glycol-assisted sol-gel synthesized $BaTiO_3@ZnO$ core-shell nanoparticles*. Powder Technology, 2014. **254**: p. 480-487.
23. J. Wang, J. Yang, X. Li, B. Wei, D. Wang, H. Song, H. Zhai and X. Li, *Synthesis of $Fe_3O_4 @ SiO_2 @ ZnO - Ag$ core-shell microspheres for the repeated photocatalytic degradation of rhodamine B under UV irradiation*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015. **406**: p. 97-105.
24. Y. Sui, H. Yang, W. Fu, J. Xu, L. Chang, H. Zhu, Q. Yu, M. Li and G. Zou, *Preparation and characterization of hollow glass microspheres/ ZnO composites*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **469**(1-2): p. L1-L5.
25. H. Tran Thi, C. Ta Dinh and T. Nguyen Viet, *A quick process for synthesis of ZnO nanoparticles with the aid of microwave irradiation*. ISRN Nanotechnology, 2013. **2013**: p. 7.
26. M. Dubernet, Y. Gueguen, P. Houizot, F. Célarié, J.-C. Sangleboeuf, H. Orain and T. Rouxel, *Evidence and modeling of mechanoluminescence in a transparent glass particulate composite*. Applied Physics Letters, 2015. **107**(15): p. 151906.
27. M.B. Bortot, S. Prastalo and M. Prado, *Production and characterization of glass microspheres for hepatic cancer treatment*. Procedia Materials Science, 2012. **1**: p. 351-358.
28. A. Prnová, R. Karell and D. Galusek, *The preparation of binary Al_2O_3 - Y_2O_3 glass microspheres by flame synthesis from powder oxide precursors*. Advanced Materials Research, 2008. **39-40**: p. 189-192.
29. E.M. Rabinovich, *Preparation of glass by sintering*. Journal of Materials Science, 1985. **20**(12): p. 4259-4297.
30. M.O. Prado and E.D. Zanotto, *Glass sintering with concurrent crystallization*. Comptes Rendus Chimie, 2002. **5**(11): p. 773-786.
31. R. Müller, S. Reinsch and M. Gaber, *Degassing phenomena during sintering and crystallization of glass powders*. 2000.
32. W.D. Höland, Joachim, *Nucleation and crystallization of glasses and glass-ceramics* W.D. Höland, Joachim, Editor. 2011, Frontiers in Materials.
33. O. Yong-Taeg, S. Fujino and K. Morinaga, *Fabrication of transparent silica glass by powder sintering*. Science and Technology of Advanced Materials, 2002. **3**(4): p. 297-301.
34. J. Zhang, R. Tu and T. Goto, *Fabrication of transparent SiO_2 glass by pressureless sintering and spark plasma sintering*. Ceramics International, 2012. **38**(4): p. 2673-2678.
35. C. Estournes, *Mise en forme de matériaux par frittage flash*. Techniques de l'ingénieur Fabrication additive - Impression 3D, 2006. **42633210**(in56).
36. M. Suárez, A. Fernández, J.L. Menéndez, R. Torrecillas, H.U. Kessel, J. Hennicke, R. Kirchner and T. Kessel, *Challenges and opportunities for spark plasma sintering: A key technology for a new generation of materials*. 2013.
37. A. Bertrand, J. Carreaud, G. Delaizir, J.-R. Duclère, M. Colas, J. Cornette, M. Vandenhende, V. Couderc and P. Thomas, *A comprehensive study of the carbon contamination in tellurite glasses and glass-ceramics sintered by spark plasma sintering (SPS)*. Journal of the American Ceramic Society, 2014. **97**(1): p. 163-172.

-
38. T.B. Nguyen and A. Amon, *Experimental study of shear band formation: Bifurcation and localization*. EPL, 2016. **116**(2): p. 28007.
 39. M.J. Pascual, A. Durán and L. Pascual, *Sintering behaviour of composite materials borosilicate glass-ZrO₂ fibre composite materials*. Journal of the European Ceramic Society, 2002. **22**(9–10): p. 1513-1524.
 40. M. Dubernet, *Mécanoluminescence de composites particuliers à matrice vitreuse*. 2016. Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1.
 41. F.L. Harding, *The development of colors in glass*, in *Introduction to Glass Science*, L.D.S. Pye, H. J. and W.C. LaCourse, Editors. 1970: New York
 42. N.D. Baydoğan, *Evaluation of optical properties of the amorphous carbon film on fused silica*. Materials Science and Engineering: B, 2004. **107**(1): p. 70-77.

Chapitre 4 :
Synthèse et caractérisation de
nanocomposites fonctionnalisés

Chapitre 4 :

4.1	Introduction.....	149
4.1.1	Motivations.....	149
4.1.2	Bases théoriques.....	150
4.2	Composites magnétiques.....	151
4.2.1	Élaboration des matériaux.....	151
4.2.2	Propriétés magnétiques.....	154
4.2.3	Propriétés physiques et élastiques.....	159
4.2.4	Comportement à l'indentation.....	160
4.2.5	Chauffage par couplage magnétique	162
4.3	Composite cicatrisant par chauffage laser	169
4.3.1	Élaboration des matériaux.....	169
4.3.2	Propriétés physiques et élastiques.....	170
4.3.3	Propriétés optiques	171
4.3.4	Comportement à l'indentation.....	174
4.3.5	Chauffage laser et cicatrisation.....	174
4.4	Conclusions et perspectives	178
4.5	Références.....	180

4.1 Introduction

4.1.1 Motivations

Un matériau est dit fonctionnalisé quand son utilisation apporte plusieurs fonctions. C'est par exemple le cas du verre SageGlass développé par Saint-Gobain qui s'opacifie sur commande et qui joue le rôle de protection vis à vis de l'eau (dans le cadre d'une salle de bain par exemple) et de la lumière quand le verre s'obscurcit (Figure 4-1).



Figure 4-1 : a) Verre transparent. b) Verre après opacification.

Les matériaux autocicatrisants sont des matériaux fonctionnels dont les fissures vont guérir sans intervention humaine. Si cette propriété est monnaie courante dans la nature, elle est encore peu fréquente dans le cas des matériaux synthétiques. Or la création de tels matériaux permettrait de prolonger grandement leur utilisation et de garantir l'intégrité de leurs propriétés mécaniques dans le temps. Cette propriété est très compliquée à obtenir dans les verres d'oxydes car les liaisons interatomiques sont fortes. La mobilité atomique, nécessaire à la cicatrisation de fissures ou l'accommodation des contraintes, est donc empêchée. Comme vu dans le Chapitre 1, plusieurs articles font référence à des verres cicatrisants lors de l'application d'un traitement thermique [1, 2].

Ces derniers exemples montrent que la température est la clé principale pour produire des verres cicatrisants car la mobilité atomique (représentée par la viscosité) est directement corrélée à la température. Ainsi si le

verre est chauffé à une température proche ou au-delà de la T_g , il sera possible de constater une cicatrisation des fissures (Figure 4-2). Dans ce chapitre deux approches originales seront présentées car elles permettent au matériau de produire lui-même de la chaleur sous l'influence d'un champ électromagnétique. Il serait donc possible de cicatrifier des fissures. Les premiers composites utiliseront la dissipation de chaleur par des particules magnétiques sous l'effet d'un champ magnétique alternatif. Les seconds produiront de la chaleur via la résonance de plasmon de surface (RPS) des nanoparticules d'or sous l'effet de la lumière verte.

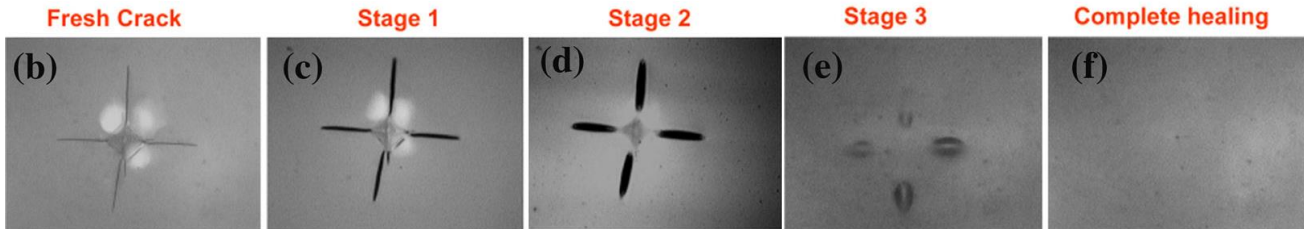


Figure 4-2 : Cicatrisation d'un indenteur pendant un chauffage à 570 °C et après 0 h (b), 20 h (c), 40 h (d), 100 h (e), 130 h (f) [1].

4.1.2 Bases théoriques

Ces deux mécanismes de chauffage, ont des bases physiques relativement différentes et cette partie permettra de présenter rapidement les fondements physiques de la production de chaleur.

Lors de l'application d'un champ magnétique alternatif sur un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique, plusieurs mécanismes occasionnent un dégagement de chaleur. Tout d'abord, dans le cas où le matériau est aussi conducteur (par exemple le fer), des courants de Foucault (courants internes au matériau provoqués par le champ magnétique extérieur) peuvent être induits dans le matériau et chauffer ce dernier par effet Joule. Ensuite, comme ces matériaux montrent une aimantation permanente (appelé aussi magnétisation, M) représentant la somme de l'aimantation de domaines microscopiques où la direction de l'aimantation est constante (domaines de Weiss). Les domaines sont séparés les uns des autres par des parois dites de Bloch. Lors de l'application d'un champ magnétique externe (ou inducteur, noté H), les moments magnétiques des différents domaines de Weiss vont tour à tour s'aligner dans la direction du champ inducteur jusqu'à ce que tous les domaines soient alignés. Ce dernier état représente la saturation magnétique du matériau. Dans le cas où la direction du champ inducteur varie temporellement (par exemple dans le cas d'un champ alternatif sinusoïdal), l'alignement des domaines est entravé par les défauts des cristaux (joint de grains, lacunes, dislocations...) ce qui provoque un retard dans l'alignement des domaines et par conséquent la formation d'une boucle d'hystérésis (Figure 4-3). Cette dernière est caractérisée par la saturation magnétique (M_s) qui représente l'aimantation maximum quand tous les domaines sont alignés dans le même sens et par la coercivité (H_c) qui est le champ inducteur à appliquer pour réduire à zéro l'aimantation du matériau après saturation (Figure 4-3). H_c est représentatif de la préférence de l'orientation de la magnétisation dans la direction la plus « facile » comparée aux autres et donc de l'anisotropie cristalline du matériau [3]. Ces deux paramètres servent de jauge pour évaluer l'aire de la boucle qui représente la quantité de chaleur relâchée par le système lors de l'alternance du champ. En effet, un matériau magnétique possédant une haute coercivité et saturation élevée est dit « dur ». Sur un tel matériau l'application d'un champ magnétique alternatif à haute fréquence (HF)

permettra de chauffer fortement le matériau car la boucle d'hystérésis sera ouverte et beaucoup de chaleur sera dissipée dans le matériau. Dans le cas de nanoparticules multidomaines (diamètre supérieur à 30 nm [4]), les courants de Foucault ne peuvent pas apparaître à cause de la faible taille des particules et seules les pertes par hystérésis seront possibles [3]. Le chauffage de nanoparticules magnétiques par induction est notamment utilisé dans le cas du traitement du cancer par hyperthermie car cela permet de chauffer et détruire localement les tumeurs malignes [5-9].

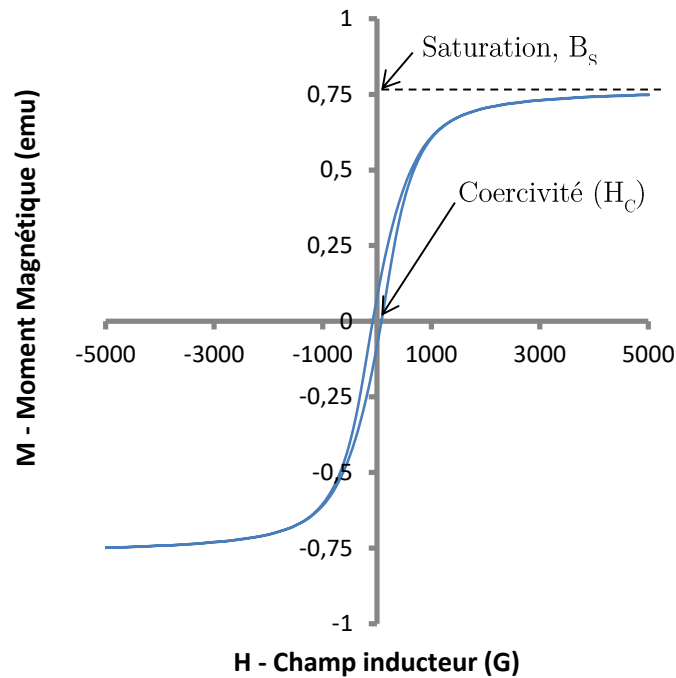


Figure 4-3: Boucle d'hystérésis des particules de Fe_3O_4 utilisées dans la suite.

Il existe un autre mécanisme physique produisant beaucoup de chaleur : la résonance de plasmon de surface (RPS) des métaux nobles (or, argent, platine, palladium...) quand leur taille est nanométrique. Un métal est constitué d'un nuage d'électrons libres portant une charge négative dans un réseau cristallin de noyau portant chacun une charge positive. Les plasmons sont des objets quantiques qui représentent des oscillations collectives d'électrons libres [10]. Ils apparaissent à la surface des métaux ou quand le volume de matière diminue (i.e. cas des nanoparticules, NPs). Dans ce dernier cas, l'envoi de photons permet, pour une longueur d'onde définie par la forme et la taille des particules, d'exciter le plasmon de surface. Cette excitation provoque un dégagement de chaleur intense, permettant le chauffage du milieu environnant [11].

4.2 Composites magnétiques

4.2.1 Élaboration des matériaux

4.2.1.1 Choix des matériaux

Comme il a été vu dans l'introduction, les particules magnétiques permettent de chauffer localement la matière par induction. Parmi tous les matériaux magnétiques, les ferrites (i.e. oxydes de fer : l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la

maghémite (γ - Fe_2O_3) et la magnétite (Fe_3O_4) se distinguent car elles sont non-toxiques, peu couteuses et facilement disponibles. Parmi les ferrites, la magnétite présente la plus grande saturation magnétique du fait de sa structure mixte [4]. Des nanoparticules (NPs) de Fe_3O_4 ont donc été achetées chez Sigma Aldrich pour produire de la chaleur par induction. Ces dernières ont un diamètre compris entre 50 et 100 nm (Figure 4-4). Dans le cas du chauffage par induction magnétique, un paramètre important est à prendre en compte : la température de Curie (T_{Cu}). En effet, au-delà de cette température le matériau magnétique devient paramagnétique. Ceci provoque la disparition de la boucle d'hystérésis car l'aimantation spontanée des domaines de Weiss est perdue à cause de l'agitation thermique [4]. Dans le cas du Fe_3O_4 la température de Curie est $\approx 585^\circ\text{C}$ [12].

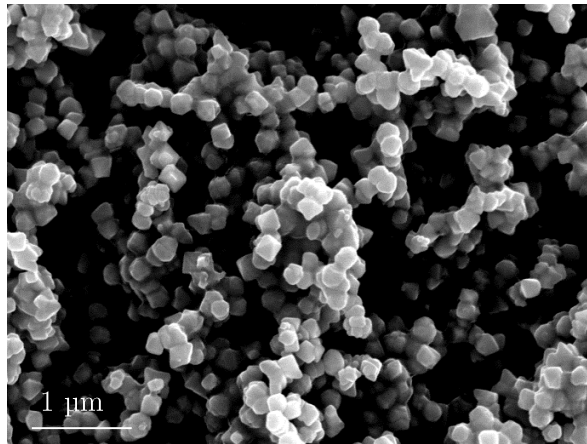


Figure 4-4 : Image MEB (électrons secondaires) des NPs de Fe_3O_4 .

La T_{Cu} représente donc la température limite au-delà de laquelle aucun chauffage supplémentaire n'est possible. Ayant pour objectif de produire un composite à matrice verre cicatrisant, il a fallu choisir une matrice dont la température de transition vitreuse est inférieure à la T_{Cu} des particules de Fe_3O_4 . Dans le Chapitre 3, la matrice BZBa622 a été utilisée et présente une T_g (554°C) inférieure à la T_{Cu} des particules. Le frittage par SPS de ce verre étant maîtrisé, cela va permettre une mise en forme à « basse température » évitant ainsi l'oxydation ou la dissolution des particules qui auraient lieu pendant la fusion du verre. C'est pour toutes ces raisons que ce verre a été choisi comme matrice et que le composite sera mis en forme par frittage SPS.

4.2.1.2 Dispersion et Frittage

Pour le frittage, des grains de verre de BZBa622 sont utilisés (granulométrie comprise entre 100 à 200 μm) et vont être recouverts de particules magnétiques par un agitateur tridimensionnel (*Turbula T2F*). Afin de déterminer le temps nécessaire à la bonne couverture des grains de verres, différents temps de mélangeage ont été effectués. La couverture des NPs a ensuite été observée par MEB.

Comme il est possible de le voir dans la Figure 4-5, la couverture est optimale à partir de 3 h de mélange car une quasi-monocouche de NPs est formée à la surface des grains de verres. En plus de la couche homogène, des agrégats sont aussi visibles à la surface des grains de verres. De ces observations, il a été décidé de mélanger pendant 3 h les grains et NPs avant la synthèse par SPS. Ce mélange provoquera une microstructure où les particules magnétiques séparent les grains de verre (voir partie 4.2.1.3)

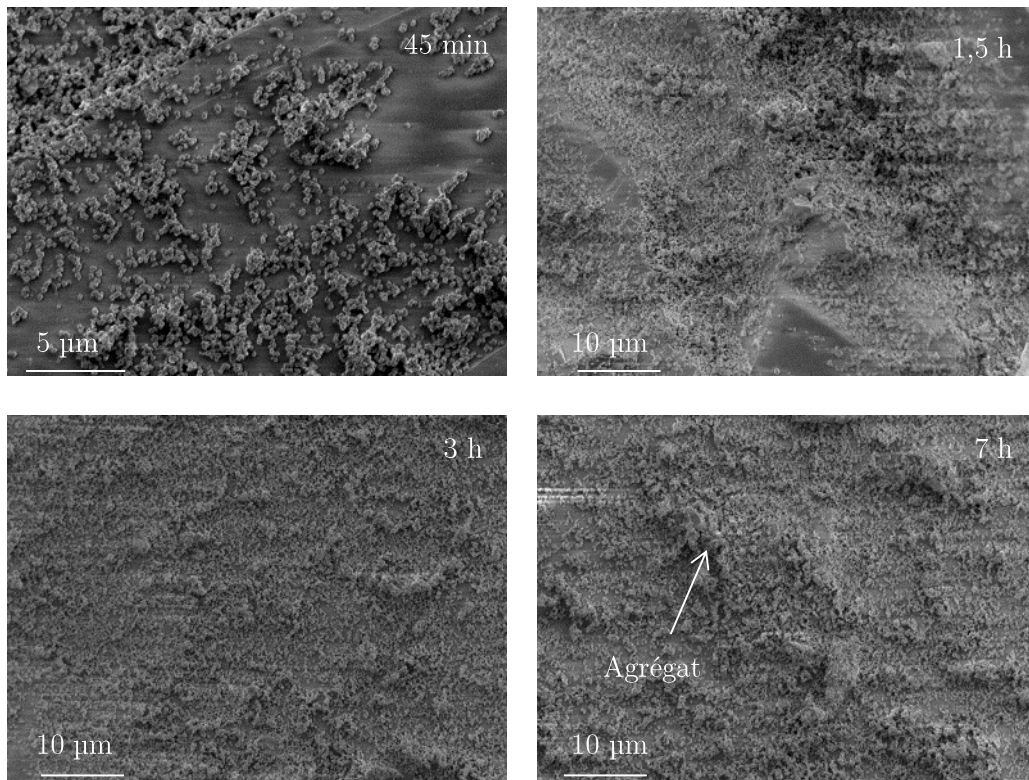


Figure 4-5 : Couverture des NPs de Fe_3O_4 après différents temps de mélange (45 min et 1,5/3/7 h).

Le taux minimal de particule à introduire pour couvrir entièrement les grains d'une monocouche de NPs a été estimé. Pour cela, il a été supposé que les NPs et les grains de verre ont un diamètre de 100 nm ($2r$, diamètre moyen estimé à partir du cliché MEB, Figure 4-4) et 100 μm ($2R$, cas où la surface à recouvrir est la plus grande) respectivement. Alors quand les NPs forment une couche homogène à la surface du grain, le taux volumique de particule ($\%_V$) est décrit grâce à l'équation {4-1} et représente 0,4 % du volume. Partant de là, nous introduirons 0,4 ; 2 ; 5 et 15 $\%_V$ de Fe_3O_4 ($\rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 5,18 \text{ g.cm}^{-3}$ [13]) pour étudier l'effet du taux de magnétite sur le chauffage du composite (partie 4.2.5.2).

$$\%_V = \frac{V_{\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{verre}} - V_{\text{verre}}}{V_{\text{verre}}} = \frac{R + r^3 - R^3}{R^3} = 0,4 \% \quad \{4-1\}$$

Comme vu dans le Chapitre 3, 1,350 g de grains de BZBa622 (m_{verre}) permet de produire des pastilles de diamètre 10 mm et d'épaisseur 5 mm. À partir des taux volumiques de NPs, les masses de magnétite à mélanger avec le verre ont été calculées avec l'équation {4-2}.

$$m_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \frac{\%_V}{1 - \%_V} \frac{m_{\text{verre}} * \rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{\rho_{\text{verre}}} \quad \{4-2\}$$

4.2.1.3 Microstructure

À cause du grand différentiel de taille ($\frac{R}{r} \approx 1000$) entre les particules magnétiques et les grains de verre, la microstructure du matériau n'est pas homogène. En effet, les NPs se situent aux joints entre les grains de verre (zones blanches sur la Figure 4-6). Dans le cas où la magnétite représente un faible pourcentage volumique (0,4 $\%_V$), seule une fine couche de NPs est discernable entre les grains (Figure 4-6). Cependant, quand le taux

augmente (taux $\geq 2\%$), les NPs ont déjà recouvert toute la surface des grains et des agrégats se forment entre ces derniers (Figure 4-7). Il sera vu dans la suite que l'aggrégation a un impact direct sur les propriétés mécaniques.

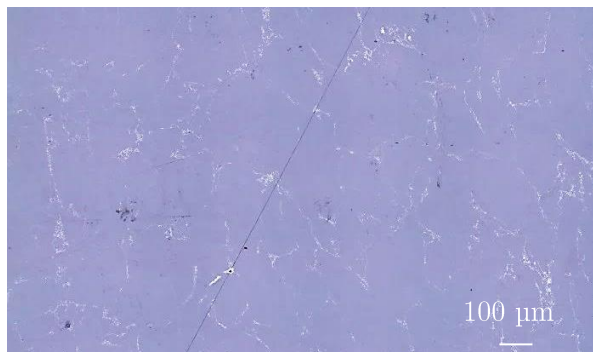


Figure 4-6 : Microstructure du composite contenant 0,4 %_v de Fe_3O_4 .

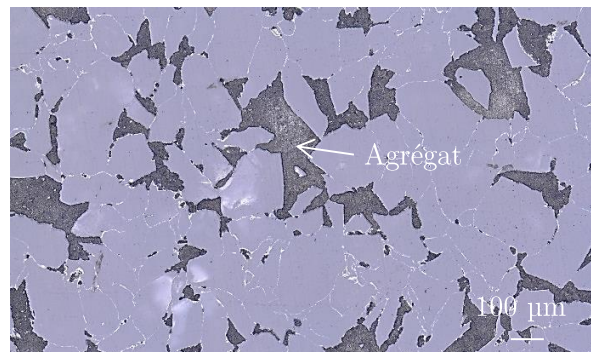


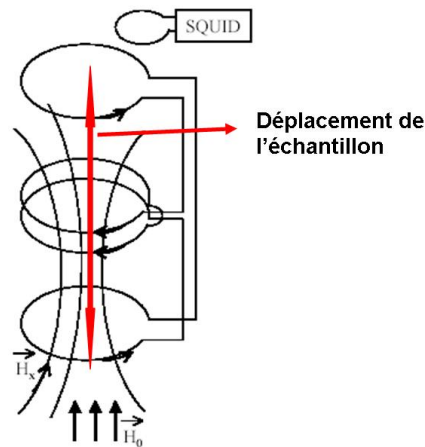
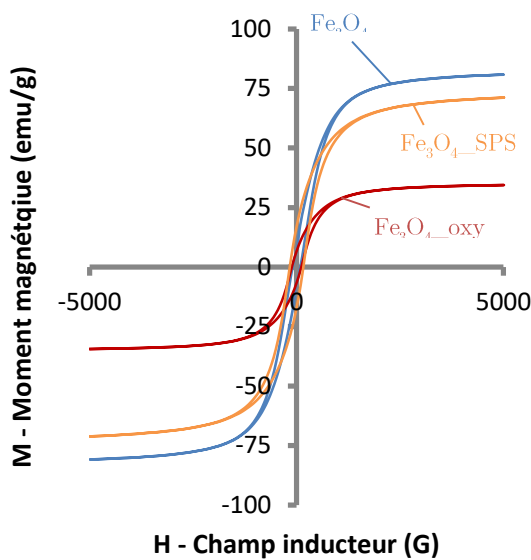
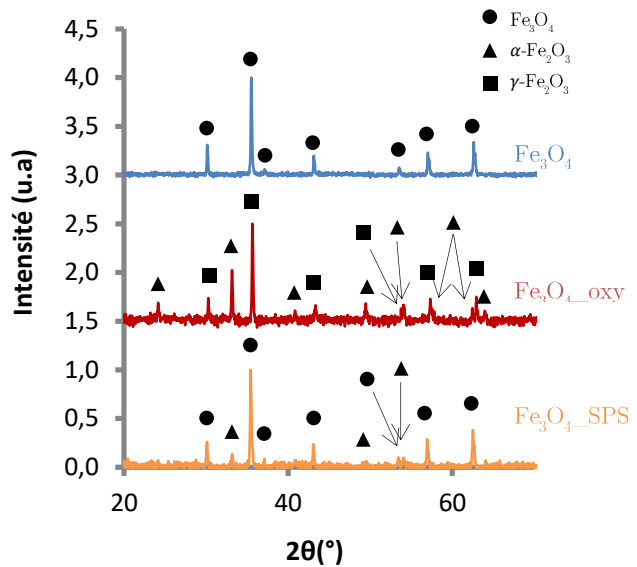
Figure 4-7 : Microstructure du composite contenant 15 %_v de Fe_3O_4 .

Pour éviter l'aggrégation, il serait possible d'utiliser des grains de verre de diamètre inférieur. L'équation {4-1} nous enseigne qu'une granulométrie de 25 μm permettrait d'atteindre un taux de 1,2 %_v avant le début de l'agglomération des particules. Cette solution n'a toutefois pas été retenue car une plus faible granulométrie favoriserait la pollution par le carbone et la présence de nombreuses microbulles (voir Chapitre 3). Pour obtenir un composite avec une microstructure parfaitement homogène et doté d'un taux important de magnétite, il faudrait que la taille des grains de verre soit du même ordre de grandeur que celles des NPs. La synthèse du composite par voie sol-gel serait intéressante à explorer.

4.2.2 Propriétés magnétiques

La nature magnétique des composites produits peut-être très facilement vérifiée en approchant un aimant de la surface. Comme le matériau est resté accroché à l'aimant, cela indique que le caractère ferrimagnétique de Fe_3O_4 est conservé après synthèse. Pour mesurer plus précisément les propriétés magnétiques, la magnétométrie SQUID (Superconducting Quantum Interface Device) a été employée. Cette technique de mesure très sensible permet de mesurer l'aimantation induite dans les matériaux magnétiques à la suite de l'application d'un champ magnétique inducteur (H_0) créé par un matériau supraconducteur (Figure 4-8). L'aimantation induite dans l'échantillon est ensuite mesurée grâce à la variation du flux magnétique provoquée par le déplacement contrôlé de l'échantillon dans le champ inducteur. Le flux magnétique mesuré par la boucle de mesure du SQUID est proportionnel au moment magnétique du matériau (i.e. son aimantation), il est donc possible de remonter directement à la magnétisation (M) du matériau en fonction du champ appliqué (H_0).

Pour connaître l'influence de la préparation sur les propriétés magnétiques et structurales sur des NPs, celles-ci ont été analysées avec un magnétomètre SQUID de *Quantum design MPMS*, en fonction de la température entre -5000 et 5000 G (mesures réalisées par Thierry Guizouarn de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes) après différentes préparations. Après la mesure SQUID, les poudres ont été analysées par DRX pour déterminer les phases cristallines présentes. La saturation à 5000 G ainsi que la coercivité ont été mesurées à partir des courbes obtenues et seront reportées dans le paragraphe suivant. Les courbes seront tracées entre -3 et 3 kG pour mieux mettre en valeur la boucle d'hystérésis.

Figure 4-8 : Circuit de détection du SQUID.¹Figure 4-9 : Boucle d'hystérésis sur la poudre Fe_3O_4 (bleue), $\text{Fe}_3\text{O}_4_{\text{oxy}}$ (rouge), $\text{Fe}_3\text{O}_4_{\text{SPS}}$ (orange).Figure 4-10 : DRX de la poudre Fe_3O_4 (bleue), $\text{Fe}_3\text{O}_4_{\text{oxy}}$ (rouge), $\text{Fe}_3\text{O}_4_{\text{SPS}}$ (orange). Cercle noir : Fe_3O_4 , Triangle noir : $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Carré noir : $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Comme il est possible de le voir sur les Figure 4-9 et Figure 4-10, la poudre originale (notée Fe_3O_4) présente une saturation de 81 emu/g, une coercivité de 95 G et est composée entièrement de Fe_3O_4 . Cette valeur est quelque peu inférieure à celle de la magnétite massive qui a pour saturation 84 emu/g à 300 K [14]. Cela provient du fait qu'à 5000 G, la saturation n'est sans doute pas encore tout à fait atteinte. Nous avons comparé la poudre originale avec celle ayant subi un chauffage en atmosphère oxydante ($\text{Fe}_3\text{O}_4_{\text{oxy}}$) à 450 °C (chauffage par induction présenté par la suite). Un changement structural de la poudre est clairement observé, car cette dernière est maintenant composée d'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ce qui résulte dans une coloration rouge/orangée de la poudre à cause de l'hématite. Il est bien connu que, sous atmosphère oxydante, la magnétite peut s'oxyder en maghémite dès 200 °C, tandis que la conversion en hématite commence à partir de 375 °C [15]. Ce changement de structure cristallographique impacte directement les propriétés magnétiques de la poudre car la saturation chute à 34,5 emu/g (-58 %) alors que la coercivité

¹ <https://iscr.univ-rennes1.fr/prts/magnetometre-a-squid-mpms>

augmente et passe à 114 (+20 %). Il a été déterminé (en mesurant la proportion de l'aire des différents pics de DRX relatifs à chaque espèce cristalline) que la poudre était composée de 64 % d' α - Fe_2O_3 et 36 % de γ - Fe_2O_3 . Sachant que l'hématite et la maghémite présente une magnétisation à 0,5 T (1000 G = 0,1 T) de 0 et 78 emu.g^{-1} respectivement [14], il n'est pas étonnant de constater une diminution de la saturation de la poudre après oxydation. Dans le cas de la poudre ayant subi un cycle de frittage SPS (Fe_3O_4 _SPS), la saturation diminue à 71 emu/g (-12 %) tandis que la coercivité augmente de 70 % (163 G). Sur les diffractogrammes, il est possible de constater l'apparition de pics caractéristiques de l'hématite après traitement SPS. L'aire relative des pics indique qu'environ 9 % de la poudre de Fe_3O_4 a été convertie en α - Fe_2O_3 . Cette faible oxydation, malgré la température atteinte (585 °C) lors du cycle SPS, peut s'expliquer par la rapidité du traitement (1 min). De plus comme une matrice en graphite est utilisée cela produit une atmosphère riche en CO et CO_2 durant le frittage [16] qui empêche les NPs de s'oxyder. Il est bon de noter que la conversion de 9 % de Fe_3O_4 en α - Fe_2O_3 observée par DRX concorde avec la diminution de saturation mesurée (-12 %). L'application d'une contrainte durant le frittage peut expliquer l'augmentation de la coercivité, car en déformant les particules cela pourrait augmenter leur anisotropie magnétique et donc la coercivité [17].

Le composite étant aussi composé de verre, les propriétés magnétiques du verre et du composite contenant 2 %_V de Fe_3O_4 ont aussi été mesurées (Figure 4-11).

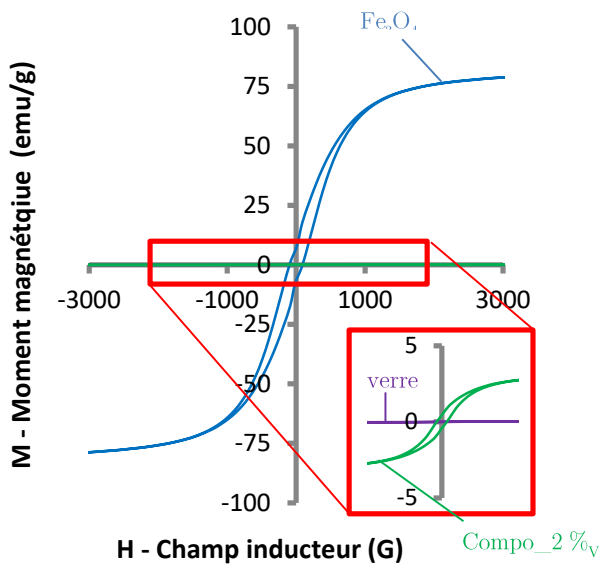


Figure 4-11 : Boucle d'hystérésis (à 27 °C) de la poudre Fe_3O_4 (bleu), Compo_2 %_V et verre (violet).

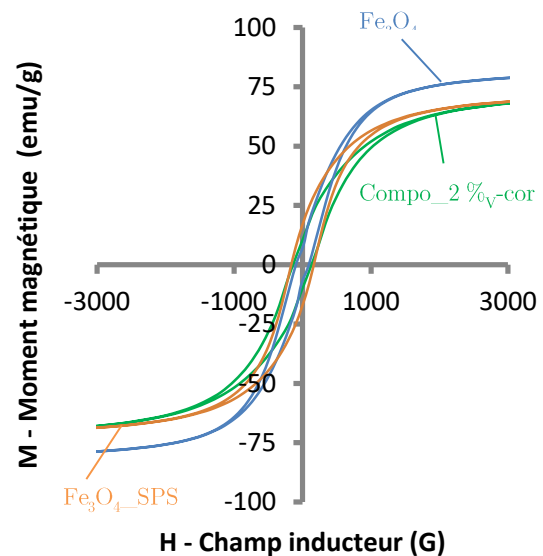


Figure 4-12 : Boucle d'hystérésis (à 27 °C) de la poudre Fe_3O_4 (bleu), Fe_3O_4 _SPS (orange) et du Compo_2 %_V-cor (vert).

Il est clair que la saturation du composite et du verre est beaucoup plus faible que celle de la poudre originale (Figure 4-11). Le verre montre une très faible hystérésis causée par les impuretés contenues dans sa composition et sa saturation de 0,025 emu/g à 5000 G. Le composite présente une saturation de 3 emu/g et une coercivité de 137 G. Cette dernière augmentation (+ 43 %) par rapport à la magnétite originale, est assez similaire à celle observée sur la poudre ayant subi le traitement SPS même si elle est d'une moindre mesure. Cela pourrait indiquer une plus faible déformation des NPs due au cofrittage avec le verre. La faible

saturation du composite provient du fait que les NPs n'occupent en théorie que de 2 %_v dans l'échantillon. Ainsi en prenant en compte seulement la masse de particules magnétiques dans l'échantillon et en faisant l'hypothèse qu'il n'y pas d'interaction entre le verre et les NPs, il est possible de corriger la boucle d'hystérésis du composite (Figure 4-12, courbe 2 %_v_cor). Il apparaît qu'un taux de 2,9 %_v de magnétite permet d'atteindre la même saturation que la poudre seule après SPS. Ce taux est fortement supérieur à celui théorique de 2 %_v mais reste dans le même ordre de grandeur étant donné les incertitudes sur i) la pesée des poudres magnétiques (la poudre de magnétite est assez volatile et la quantité relativement faible 41 ± 3 mg pour 2 %_v), ii) l'échantillon utilisé car si la partie analysée contient plus d'agrégat il est probable que la quantité mesurée de magnétite soit plus importante et iii) une possible réaction entre la matrice et les particules modifiant la saturation après traitement SPS [18]. Cette dernière hypothèse pourrait être étudiée par spectroscopie Mössbauer.

Afin de nous permettre de mesurer la T_{Cu} des poudres et de calculer l'énergie libérée lors d'un cycle, les boucles d'hystérésis ont été ajustées avec le modèle proposé par Stearns et al. (équation {4-3}). En effet, ce dernier permet la détermination des caractéristiques ferromagnétiques d'un matériau : la saturation (M_s), la coercivité (H_C) et un paramètre de forme (S) [19].

$$M_{\pm}(H) = \frac{2M_s}{\pi} \tan^{-1} \left(\frac{H \pm H_C}{H_C} \tan \left(\frac{\pi S}{2} \right) \right) \quad \{4-3\}$$

À partir de {4-3}, l'énergie libérée par une variation du champ entre $\pm H_0$ (notée $E(H_0)$) peut être calculée en faisant la différence entre l'intégrale à la descente (A_+) et à la montée (A_-).

$$E(H_0) = A_+(H_0) - A_-(H_0) \quad \{4-4\}$$

$$E(H_0) = \int_{-H_0}^{H_0} M_+(H) dH - \int_{-H_0}^{H_0} M_-(H) dH \quad \{4-5\}$$

Ensuite, en posant $a = \frac{2M_s}{\pi}$, $b = H_C$, $c = \tan(\frac{\pi S}{2})$, $x_{\pm} = \frac{c}{b} H \pm c$ et en remarquant que A_+ x est impaire, il est possible d'écrire :

$$A_+(H_0) = \int_{-H_0}^{H_0} M_+(H) dH = \int_{-x_0}^{x_0} a \tan^{-1}(x_+) \frac{b}{c} dx = 2 \int_0^{x_0} \frac{ab}{c} \tan^{-1}(x_+) dx \quad \{4-6\}$$

$$A_+(x_{0+}) = \frac{2ab}{c} \left[x_+ \tan^{-1} x_+ - \frac{1}{2} \ln(1 + x_+^2) \right]_0^{x_{0+}} = \frac{2ab}{c} \left(x_{0+} \tan^{-1} x_{0+} - \frac{1}{2} \ln(1 + x_{0+}^2) \right) \quad \{4-7\}$$

En procédant de même avec A_- x il vient :

$$E(H_0) = \frac{2ab}{c} \left(\left(x_{0+} \tan^{-1} x_{0+} - \frac{1}{2} \ln(1 + x_{0+}^2) \right) - \left(x_{0-} \tan^{-1} x_{0-} - \frac{1}{2} \ln(1 + x_{0-}^2) \right) \right) \quad \{4-8\}$$

La Figure 4-13 montre un bon accord entre ce modèle et les valeurs expérimentales (la différence moyenne est inférieure à 1 emu/g). Un changement d'unité permet de transposer les valeurs déterminées pour M_s et H_C dans le système international (1 G = 0,0001 T et 1 emu = 0,001 J/T). Puis, en fixant $H_0 = 0,5$ T dans l'équation {4-8} et en utilisant les paramètres déterminés par le modèle (Tableau 4-1), nous avons calculé

l'énergie libérée par 1 cycle pour les différentes poudres à des températures comprises entre 27 et 107 °C (Figure 4-14).

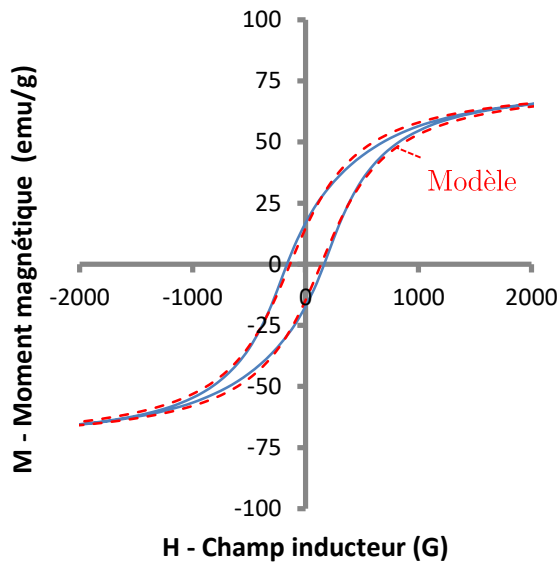


Figure 4-13 : Boucle d'hystérésis mesurée (ligne continue bleue) et modélisée (ligne en tirets rouge) pour la poudre de magnétite après SPS à une température de 67 °C.

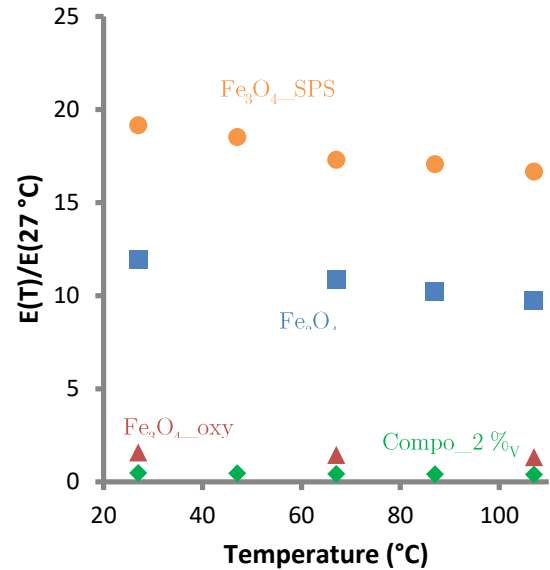


Figure 4-14 : Évolution de l'énergie libérée en fonction de la température pour la Fe₃O₄ (bleu), Fe₃O₄_oxy (rouge), Fe₃O₄_SPS (orange) et Compo_2 %v (vert).

Sur la gamme de température étudiée, M_S diminue linéairement avec la température. Cela est bien connu car la magnétisation diminue à cause de l'agitation thermique. La dépendance de M_S à la température se fait selon une loi puissance ($\{4-9\}$) dite loi de Bloch [20]. La dépendance linéaire observée dans notre cas provient du fait que la gamme de température étudiée est relativement réduite et qu'une approximation linéaire de la loi de Bloch est convenable. La gamme de température étant relativement faible, il n'a pas été possible de déterminer précisément la T_{Cu} des poudres car l'extrapolation provoquait des incertitudes très grandes sur les valeurs de T_{Cu} (plus de 100 °C).

$$M_S(T) = M_0 \left(1 - \left(\frac{T}{T_{Cu}} \right)^{1,5} \right) \quad \{4-9\}$$

Avec M_0 la magnetisation à 0 K, T_{Cu} la température de Curie.

Ensuite, H_C décroît aussi linéairement avec la température. Dans la littérature, la dépendance de la coercivité avec la température est moins claire car, selon les études, elle peut être linéaire [21] ou exponentielle [22]. Enfin, S semble rester assez constant avec la température pour toutes les poudres.

La diminution des différents paramètres avec la température implique une baisse de l'énergie libérée. Encore une fois, ceci était attendu à cause de l'agitation thermique qui va rendre de plus en plus aléatoire l'orientation des domaines magnétiques. L'énergie libérée à 27 °C par Fe₃O₄_SPS (19,2 J.m⁻³) est supérieure de 60 % à celle libérée par Fe₃O₄ à cause de l'augmentation de la coercivité après le traitement SPS. Le frittage SPS est donc favorable au chauffage par induction. L'énergie libérée par le composite (0,5 J.m⁻³) représente 2,5 % de l'énergie délivrée par Fe₃O₄_SPS à 27 °C, ce qui confirme les estimations faites précédemment sur le taux de magnétite contenu dans le composite avec 2%_v de magnétite.

		Température (°C)				
		27	47	67	87	107
Fe₃O₄	M _s (J.m ⁻³ .T ⁻¹)	456,3		446,4	439,3	429,5
	H _C (T)	7,0		6,3	5,5	5,4
	S	0,09		0,09	0,08	0,08
Fe₃O₄_SPS	M _s (J.m ⁻³ .T ⁻¹)	393,2		350,4		341,1
	H _C (T)	13,7		13,0		12,4
	S	0,19		0,19		0,18
Fe₃O₄_oxy	M _s (J.m ⁻³ .T ⁻¹)	36,3		35,4		34,2
	H _C (T)	11,5		10,2		9,7
	S	0,19		0,18		0,18
2%_v	M _s (J.m ⁻³ .T ⁻¹)	11,5	11,30	11,1	10,83	10,6
	H _C (mT)	11,2	11,2	10,9	10,4	10,0
	S	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12

Tableau 4-1 : Valeurs des paramètres du modèle de Stearns et al. en fonction de la température.

4.2.3 Propriétés physiques et élastiques

La densité des échantillons a été déterminée par la méthode d'Archimède (moyenne de 5 mesures) et ramenée à la densité théorique du composite calculée à partir d'une loi des mélanges ({4-10}) qui prend en compte la densité du verre après la coulée (i.e. $\rho_{verre} = 3,44 \text{ g.cm}^{-3}$) et celle de la magnétite ($\rho_{Fe_3O_4} = 5,17 \text{ g.cm}^{-3}$).

$$\rho_{comp} = \rho_{verre} * \left(1 - \%_{V_{Fe_3O_4}}\right) + \rho_{Fe_3O_4} * \%_{V_{Fe_3O_4}} \quad \{4-10\}$$

Dans le cas où la densité relative (ρ_{rel}) diffère de 100 %, cela indique la présence de porosité résiduelle au frittage. Les densités mesurées ont ensuite été utilisées pour la mesure des modules élastiques des composites (Tableau 4-2) par échographie ultrasonore.

Ech.	% _v Fe ₃ O ₄	ρ (g.cm ⁻³)	ρ_{comp} (g.cm ⁻³)	ρ_{rel} (%)	E (GPa)	G (GPa)	e (mm)
BZBa622	Verre coulé	3,44 ± 0,01	3,44	100	77 ± 2	30 ± 2	2,98 ± 0,01
SPS83	0 %	3,44 ± 0,01	3,44	100	74 ± 2	29 ± 2	3,64 ± 0,01
SPS115	0,4 %	3,45 ± 0,01	3,45	100	74 ± 2	28 ± 2	2,40 ± 0,01
SPS108	2 %	3,44 ± 0,01	3,48	98,9	69 ± 2	26 ± 2	2,05 ± 0,01
SPS135	5 %	3,42 ± 0,01	3,53	96,9	64 ± 2	25 ± 2	2,18 ± 0,01
SPS136	15 %	3,40 ± 0,01	3,71	91,6	52 ± 2	20 ± 2	5,05 ± 0,01

Tableau 4-2 : Tableau de la densité mesurée, relative et des modules d'élasticité (E, G) en fonction de la quantité de NPs et de l'épaisseur (e) de l'échantillon. Pour chaque caractéristiques la valeur moyenne de 5 mesures est reportée. L'erreur sur ρ , E et G et e est respectivement de $\pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$, $\pm 2 \text{ GPa}$, $\pm 0,01$ et $e \pm 10 \text{ }\mu\text{m}$.

Comme le montre le Tableau 4-2, la densité relative est conservée quand le taux de particules est inférieur à 2 %_v. À partir de ce taux, la densité relative diminue avec la quantité de particules à cause de l'importante porosité contenues dans les agglomérats de NPs qui sont formées quand la quantité de Fe₃O₄ est accrue. La

porosité résiduelle explique pourquoi les modules d'élasticité des composites diminuent avec le taux de magnétite malgré le fait que le Fe_3O_4 soit plus rigide que le verre ($E_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 175 \text{ GPa}$, [23]).

4.2.4 Comportement à l'indentation

La dureté de ces composites a été étudiée par indentation instrumentée avec 10 empreintes Vickers de 1 N réalisées à l'aide du *Fisherscope H100C* (temps de maintien de la charge de 5 sec). À cette charge, aucune fissure n'est constatée. Comme dans le Chapitre 2, le module réduit (E') et la dureté Vickers (H_V) ont été calculés par le logiciel de l'indenteur. Le Tableau 4-3 résume les différents résultats obtenus à la suite des indentations. Les cas où les indents ont été réalisés sur un agrégat ont été retirés de l'analyse.

	% _v de Fe_3O_4	E' (GPa)	H_V (GPa)
BZBa622	Verre coulé	80 ± 1	$6,12 \pm 0,02$
SPS83	0 %	77 ± 1	$5,68 \pm 0,04$
SPS115	0,4 %	74 ± 3	$5,63 \pm 0,11$
SPS113	2 %	71 ± 4	$5,55 \pm 0,19$
SPS121	5 %	70 ± 3	$5,37 \pm 0,14$
SPS120	15 %	67 ± 6	$4,82 \pm 0,71$

Tableau 4-3 : Tableau des valeurs moyennes de la dureté Vickers (H_V) et du module réduit (E') des différents composites magnétiques.

H_V et E' du verre fritté sont plus faibles que ceux du verre coulé, sans doute à cause de la contamination par le carbone. Une contribution de la porosité à la diminution des propriétés mécaniques est exclue car la densité relative du verre fritté est proche de 100 %. Il apparaît aussi que H_V et E' diminuent continuellement avec l'augmentation de la quantité de Fe_3O_4 (Tableau 4-3). La dureté du composite devenant même inférieure à celle de la magnétite 5,3 GPa [23]. Ceci est très étonnant car les indents sont réalisés sur le verre, nous devrions donc mesurer ses propriétés. Nous avons suspecté que la diminution de E' et H_V est causée par un artefact de mesure venant de la porosité. En effet, dans les matériaux poreux le module d'Young et la dureté, déterminés par indentation, diminuent habituellement avec le taux de porosité [24]. Dans notre cas, l'indenteur Fisher calcule le module réduit via la méthode d'Oliver and Pharr et la dureté Vickers à partir de la profondeur d'indentation. Si des agrégats poreux se trouvent sous le grain de verre où est réalisé l'indent, ils vont se déformer lors du contact entre l'indenteur et la surface. La profondeur d'indentation sera ainsi artificiellement augmentée et cela va se traduire par une réduction apparente de H_V et de E' . En calculant via une loi des mélanges (équation {4-11}) la dureté théorique des matériaux (Tableau 4-4), nous avons cherché à exploiter cet artefact et remonter à la porosité résiduelle contenu dans l'échantillon. La dureté du verre fritté (H_{verre} , 5,68 GPa) a été prise comme celle de référence pour être représentative de l'impact de la méthode de production des matériaux.

$$H_{\text{composite}} = H_{\text{Fe}_3\text{O}_4} * \%_{V_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} + H_{\text{verre}} * (1 - \%_{V_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}) \quad \{4-11\}$$

Il est possible de constater une forte différence entre les valeurs théoriques et celles mesurées, les valeurs expérimentales étant systématiquement plus faibles que les valeurs théoriques. De plus, la dureté mesurée évoluant de manière linéaire avec le taux de magnétite, une régression linéaire des valeurs a pu être effectuée

(Figure 4-20). Grâce à l'équation de la régression linéaire, il est possible d'extrapoler la dureté pour un composite contenant 100 % de magnétite. Dans ce cas, H_V serait proche de 0 GPa. Ce résultat confirme que la diminution de la dureté dépend entièrement de la porosité. Le taux de porosité a donc été estimé en calculant la différence entre les duretés théoriques et expérimentales (équation {4-12} et Tableau 4-4). Il faut noter que les taux de porosité déterminés par indentation sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus avec la méthode de la poussée d'Archimède (voir 4.2.3), ce qui conforte la validité de notre approche.

%v de Fe_3O_4	H_V (GPa)	$H_{\text{théo}}$ (GPa)	Porosité calculée (%)
Verre coulé	6,12	X	X
0 %	5,68	5,68	0%
0,4 %	5,63	5,67	-1%
2 %	5,55	5,64	-2%
5 %	5,37	5,57	-4%
15 %	4,82	5,38	-10%

$$\%_{\text{poro}} = \frac{H_{\text{théo}} - H_V}{H_{\text{théo}}} \quad \{4-12\}$$

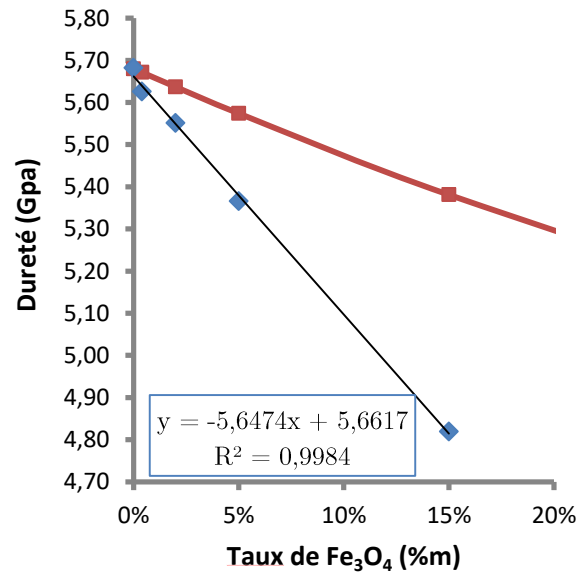


Tableau 4-4 : Évolution de la dureté théorique/mesurée et du taux de porosité en fonction de la quantité de NPs.

Figure 4-15 : Dureté théorique (rouge) et mesurée (bleu) en fonction du taux de NPs.

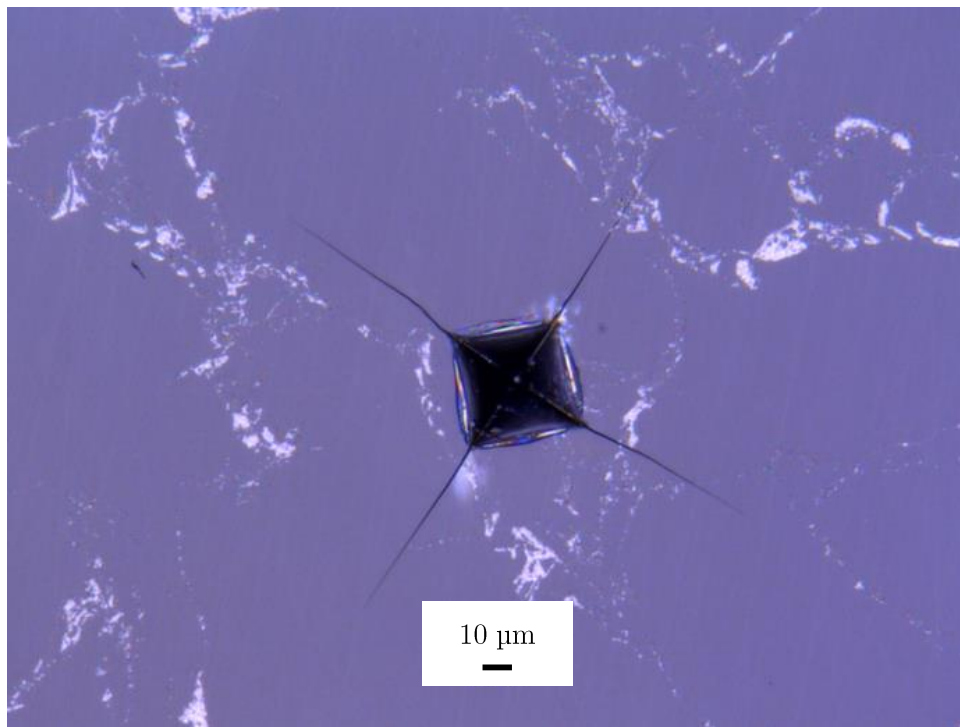


Figure 4-16 : Image d'un indent (10 N) sur le composite contenant 2%v de particules.

Le même genre d'approche a été faite avec le module réduit et a conduit à une estimation de la porosité équivalente.

Un indent de 10 N (Matsuzawa VMT-7S) a été effectué sur le composite contenant 2 %_v de magnétite. À cette charge des fissures apparaissent (Figure 4-16). Il est alors possible de constater que les fissures ne sont pas déviées par les NPs ou les agrégats, ce qui témoigne de la bonne cohésion entre le verre et les NPs. Cela indique aussi que la matrice de verre est le point le faible du matériau (i.e. celui dans lequel la fissure va se propager).

4.2.5 Chauffage par couplage magnétique

Notre objectif est d'observer la cicatrization de fissures, pour cela nous allons chauffer l'échantillon par induction magnétique grâce à un champ magnétique alternatif.

4.2.5.1 Calibration du champ magnétique

Le champ magnétique est produit par 4 spires en aluminium de diamètre (D) 55 mm et d'épaisseur (e) 8 mm, la longueur totale (l) du solénoïde est 40 mm (Figure 4-20). En faisant l'hypothèse d'un fil fin comparé au diamètre de la spire, la loi de Biot-Savard permet de prédire l'intensité du champ magnétique engendré à l'intérieur (équation {4-13}) et à l'extérieur (équation {4-14}) de la spire quand un courant HF (f , fixée à 250 kHz) de forte intensité (I) est appliqué dans la spire. Ce courant est appliqué par un générateur *GCTM 25* de *Fives-Celes* indiquant l'intensité envoyée dans la spire à une puissance donnée (Tableau 4-5). En parallèle, le champ magnétique a été mesuré avec un capteur *MC162* de chez *Magneticscience*². Ce capteur est calibré pour mesurer des champs magnétiques dont l'intensité est inférieure à 5 mT, oscillant à une fréquence comprise entre 0,5 kHz et 1 MHz. Cependant le champ étant trop intense dans la spire, les mesures n'ont pu être effectuées qu'à l'extérieur du solénoïde pour différentes puissances et distances.

$$H = \mu_0 \frac{N * I}{\sqrt{l^2 + D^2}} \quad \{4-13\}$$

$$H = \mu_0 \frac{N * I}{l} \left[\frac{l + 2x}{2\sqrt{l + 2x^2 + D^2}} + \frac{l - 2x}{2\sqrt{l - 2x^2 + D^2}} \right] \quad \{4-14\}$$

Avec μ_0 la permittivité magnétique du vide ($4\pi \times 10^{-7}$ T.m.A⁻¹).

L'équation {4-13} a permis de calculer la valeur du champ théorique au milieu de la spire pour une puissance appliquée de 2 %. Cette valeur (0,9 mT) est très inférieure à celle mesurée à une distance de 6 cm du centre de la spire (3,2 mT). L'hypothèse de la faible épaisseur du fil devant le diamètre n'est donc pas entièrement justifiée, ce qui rend caduque l'estimation de l'intensité du champ directement à partir de l'intensité donnée par le générateur.

La mesure de l'évolution du champ avec la puissance appliquée à une distance donnée est linéaire (Figure 4-17), tout comme l'intensité donnée par le générateur en fonction de la puissance (Figure 4-18). Cela nous amène à penser que si l'équation {4-14} ne permet pas de calculer la valeur exacte du champ, la

² <http://www.magneticsciences.com/>

dépendance du champ avec l'intensité est toujours valable mais {4-14} qu'il faut remplacer $\mu_0 \frac{N \cdot I}{l}$ par une constante A .

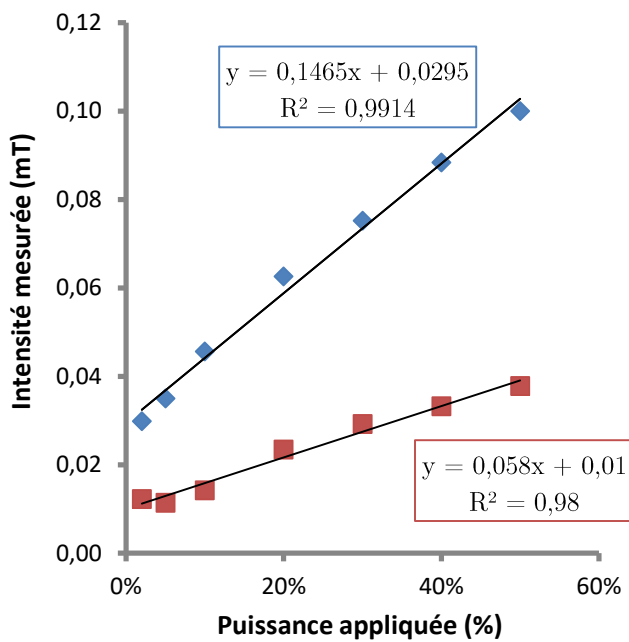


Figure 4-17 : Champ mesuré en fonction de la puissance à une distance de 27,5 (en bleu) et 47,5 cm (en rouge) du centre de la spire

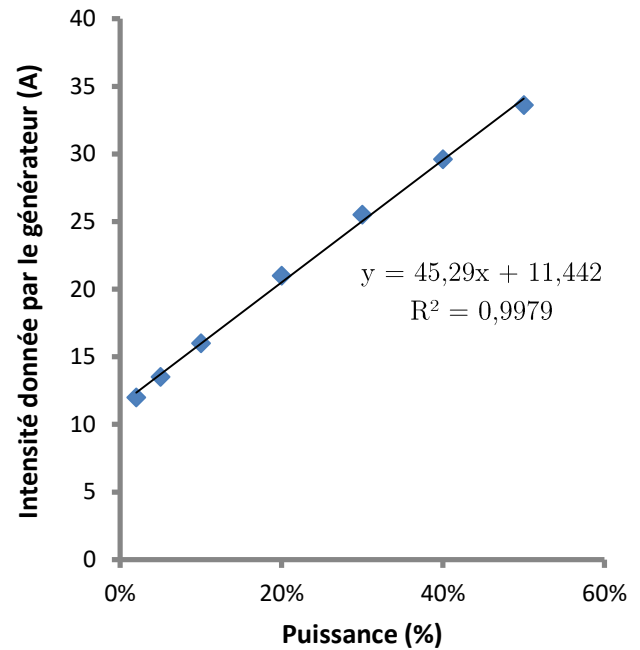


Figure 4-18 : Intensité donnée par le générateur en fonction de la puissance appliquée.

La valeur de A permettant de minimiser la somme de la différence entre les valeurs calculées et mesurées à différentes distances a été déterminée pour une puissance de 2 % (Figure 4-19). Le modèle est bien ajusté à faible distance mais dévie des mesures quand la distance augmente. L'extrapolation du modèle à $x = 0$ permet d'avoir une idée du champ magnétique à l'intérieur de la spire. Ainsi à une puissance de 2 %, le champ est proche de 35 mT. L'intensité du champ augmentant rapidement avec la puissance appliquée, la mesure en fonction de la distance n'a pas pu être effectuée pour une puissance supérieure à 2 %. Cependant, du fait de la linéarité entre le champ et l'intensité du courant dans la spire, nous avons considéré que l'augmentation relative de l'intensité donnée par le générateur se répercutait directement sur l'intensité du champ magnétique. Pour les puissances supérieures, une estimation de l'intensité du champ à l'intérieur de la spire (Tableau 4-6) a donc été déduite grâce à l'équation {4-15}. Par la suite, les courbes seront présentées en fonction du champ magnétique au centre de la spire calculé de la manière précédente.

Puissance (%)	I (A)	U (V)	f (kHz)
2	12	135	250
5	13,5	160	250
10	16	204	250
20	21	280	250
30	25,5	345	250
40	29,6	403	250
50	33,6	455	250

Tableau 4-5 : Valeurs du courant, de la tension et de la fréquence indiqués par le générateur.

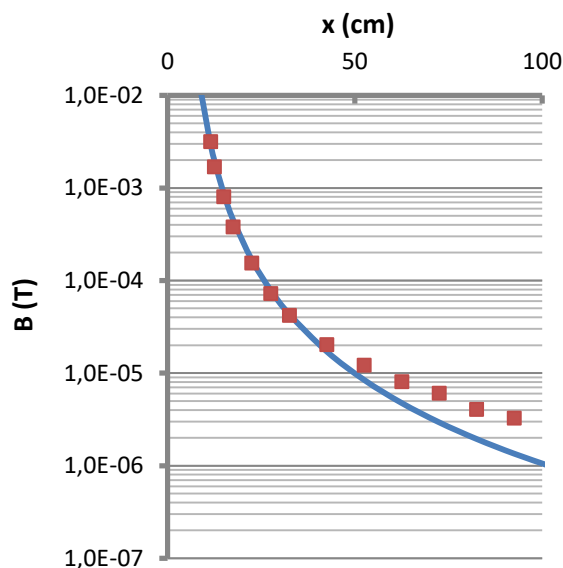


Figure 4-19 : Champ mesuré (points rouges) et modélisé (courbe bleue) en fonction de la distance pour une puissance appliquée de 2 %.

$$B(b\%) = B\ 2\% * \frac{I(b\%)}{I(2\%)} \quad \{4-15\}$$

Puissance (%)	I (A)	I/I(2%) (%)	B (mT)
2	12	0	35,2
5	13,5	13	39,6
10	16	33	46,9
20	21	75	61,6
30	25,5	113	74,8
40	29,6	147	86,8
50	33,6	180	98,5

Tableau 4-6 : Estimation du champ à l’intérieur de la spire en fonction de la puissance appliquée par le générateur.

4.2.5.2 Mesure de la température

Les échantillons ont été placés dans un contenant en silice (matériaux paramagnétiques qui ne chauffe pas par induction) au milieu du solénoïde et ont été soumis à un cycle de chauffe composé d’une suite de palier de 3 min où le champ est progressivement augmenté (35, 40, 47, 53, 75, 87 et 99 mT).

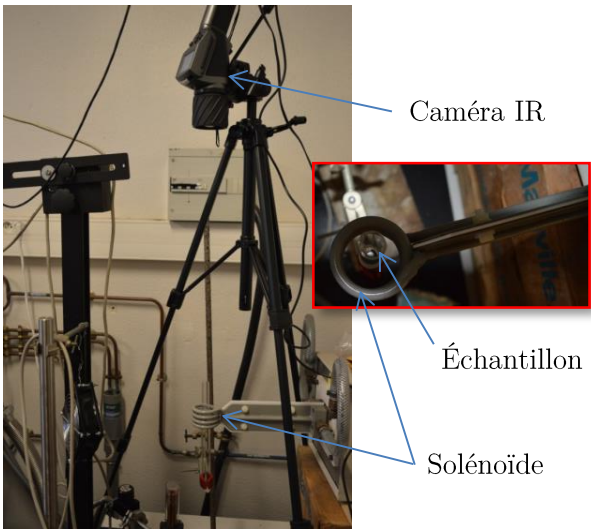


Figure 4-20 : Image du montage du chauffage par induction. L’insert est un zoom sur les spires et l’échantillon (vue du dessus).



Figure 4-21 : Capture d’écran de la mesure de la température de l’échantillon contenant 2 %v. Le cadre noir représente la zone où est faite la mesure de température.

La température des échantillons est lue par une caméra infrarouge *ThermaCam E300* de *FLIR* placée approximativement 70 cm au-dessus des spires et focalisée sur la surface de l'échantillon. La gamme de température de la caméra est $[-20 ; 550\text{ }^{\circ}\text{C}]$. La température du pixel le plus chaud, dans la zone du cadre noir (Figure 4-21), est enregistrée. La résolution de l'image obtenue est d'environ 0,7 mm/pix ce qui est supérieur à la taille d'un grain de verre. La température d'un pixel est donc représentative de la température moyenne à la surface du matériau. La mesure par IR présuppose de connaître l'émissivité (ε) du verre. L'objectif de cette expérience étant de prouver le concept de cicatrization du verre par chauffage magnétique, il est possible de se contenter d'une valeur approximative de la température. Nous avons choisi de fixer l'émissivité à 1 (les valeurs habituellement admises pour l'émissivité du verre sont comprises entre 0,8 [25] et 0,95 [26]) car cela permettra de comparer les différents échantillons entre eux. Cette valeur restera constante tout au long du chauffage et pour tous les échantillons. Il faut noter que cette hypothèse est défavorable à la mesure de température car cela implique que la température donnée par la caméra est inférieure à la température réelle. Pour servir de référence, les NPs de Fe_3O_4 ont été placées dans la spire.

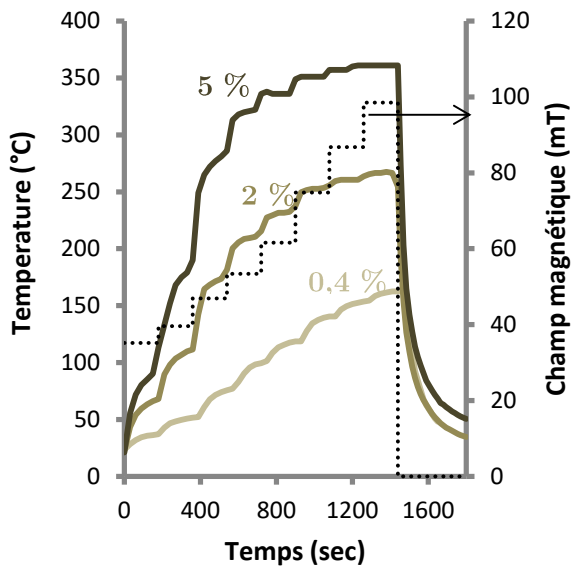


Figure 4-22 : Évolution de la température et du champ magnétique en fonction du temps pour les échantillons contenant 0,4/2/5 %v de Fe_3O_4 .

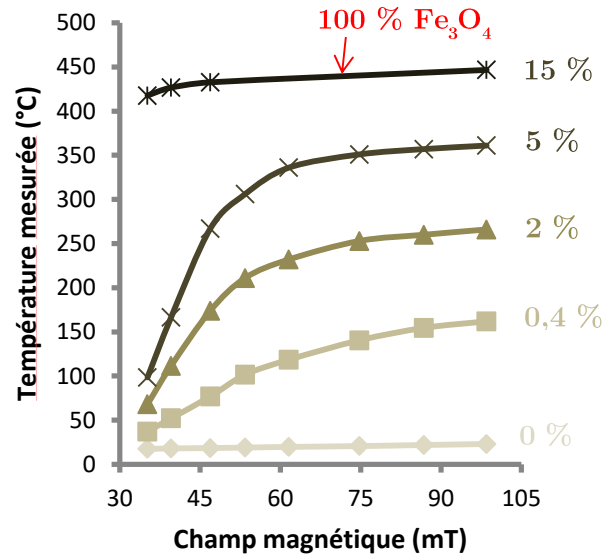


Figure 4-23 : Température maximum en fonction du champ magnétique appliqué pour les composites contenant différents taux de magnétite. La courbe 100 % Fe_3O_4 et 15 %v sont confondues.

Comme le montre la Figure 4-22, à champ constant la température augmente avec le temps et se stabilise à la fin du palier quand la production interne de chaleur, provoquée par l'hystérésis des NPs magnétiques, équilibre les pertes dans le milieu extérieur. La température à la fin de chaque palier a été tracée en fonction du champ magnétique appliqué (Figure 4-23). Trois évolutions différentes sont remarquées. Premièrement, le verre ne contenant pas de particules ne montre pas d'augmentation sensible de sa température. Cela est attendu car il est très faiblement ferromagnétique. Deuxièmement, avec les composites, la température augmente progressivement avec le champ et se stabilise quand l'intensité du champ augmente. Plus l'échantillon contient de NPs, plus la température maximum atteinte est importante. Troisièmement, dans le cas du composite contenant 15 %v de magnétite, la température de l'échantillon en fonction du champ suit la même dynamique

que la poudre seule (100 % Fe_3O_4) et les deux courbes de ces deux échantillons sont confondues. Nous expliquons cela par le fait que, quand la magnétite est présente en quantité importante dans le composite, les agrégats sont de taille comparable avec la résolution du pixel (Figure 4-7). Ainsi, lors du chauffage, la température des agrégats est enregistrée, cette dernière n'est pas représentative d'une température moyenne dans le matériau. Pour la magnétite pure, la température ne dépasse pas 447°C quand le champ magnétique atteint 99 mT.

L'augmentation de la température de l'échantillon induit une oxydation des NPs en contact avec l'atmosphère oxydante de la pièce (partie 4.2.2). Dans le cas où les agrégats sont de grandes tailles (typiquement échantillons contenant 5 et 15 %_v de magnétite, Figure 4-24a), cela se traduit par une coloration rouge-orangée de la surface de l'échantillon. Cela est typique de l'apparition de l'hématite et de la maghémite. Mais comme la couleur générale de l'échantillon reste noire (Figure 4-24b) nous pensons que l'oxydation est seulement superficielle.

La température maximum atteinte pendant le chauffage (447°C) est beaucoup plus basse que la T_{C_i} du Fe_3O_4 ($\approx 585^\circ\text{C}$) ou du $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($590\text{-}675^\circ\text{C}$, [27]). Il n'est établi si cela est dû à l'oxydation des NPs en Fe_2O_3 qui est complète à 520°C [15], ou bien si cela illustre que la température de Curie est atteinte. Dans les deux cas, la température mesurée est inférieure aux valeurs théoriques, ce qui indique que l'hypothèse d'une émissivité égale à 1 doit être revue pour aller plus loin dans la compréhension du phénomène. Si l'émissivité reste inconnue, un chauffage sous atmosphère neutre ou réductrice permettrait de trancher sur ce point. En effet, cela préserverait les NPs de l'oxydation et une augmentation de la température maximum atteinte devrait être observée si l'oxydation est le paramètre limitant le chauffage.

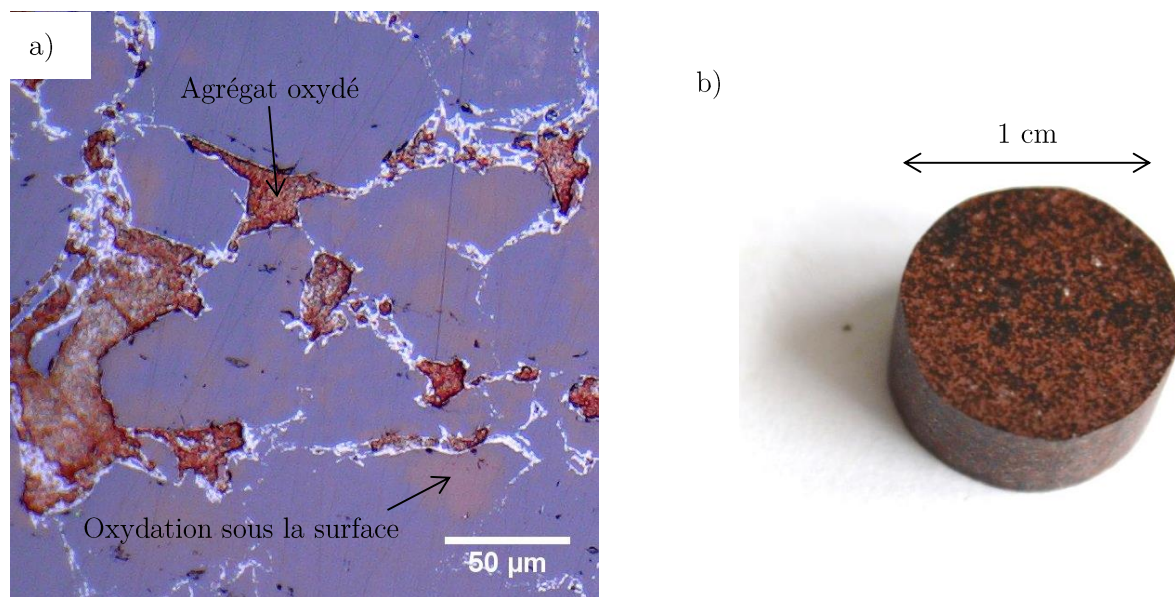


Figure 4-24 : a) Image du composite contenant 5 %_v de Fe_3O_4 après le cycle de chauffage. b) Photo du composite contenant 15 %_v de magnétite après 1 h de chauffage à 435°C .

4.2.5.3 Observation d'un indent chauffé

Plusieurs indents de 1 et 10 N ont été réalisés sur le composite contenant 15 %_v de Fe₃O₄. La taille et la forme des indents et fissures ont été observées avant et après un traitement thermique d'1 h à 435 °C afin de voir si ce traitement permettait la cicatrisation.

Comme il est possible de le voir dans la Figure 4-25, après le chauffage, des fissures apparaissent aux coins des indents de 1 N et la longueur des fissures augmente pour les indents de 10 N. Deux explications peuvent être avancées pour expliquer ces observations. Tout d'abord, la brusque diminution de la température quand le champ magnétique est coupé (la vitesse de trempe peut atteindre 250 °C/min) peut provoquer un choc thermique dans l'échantillon et ainsi favoriser la croissance des fissures. Cependant, la faible épaisseur de l'échantillon (quelques mm) nous pousse à penser que le refroidissement est relativement homogène dans le matériau. Par conséquent, les contraintes thermiques dues au différentiel de refroidissement doivent être relativement faibles et ce mécanisme ne doit donc pas être prépondérant. D'un autre côté, le ratio E/H , qui contrôle le champ de contraintes résiduelles au niveau de l'indent [28], augmente avec la température [29] et a pour conséquence une diminution de la ténacité [30]. La ténacité diminuant avec la température, cela pourrait induire une propagation des fissures lors du traitement.

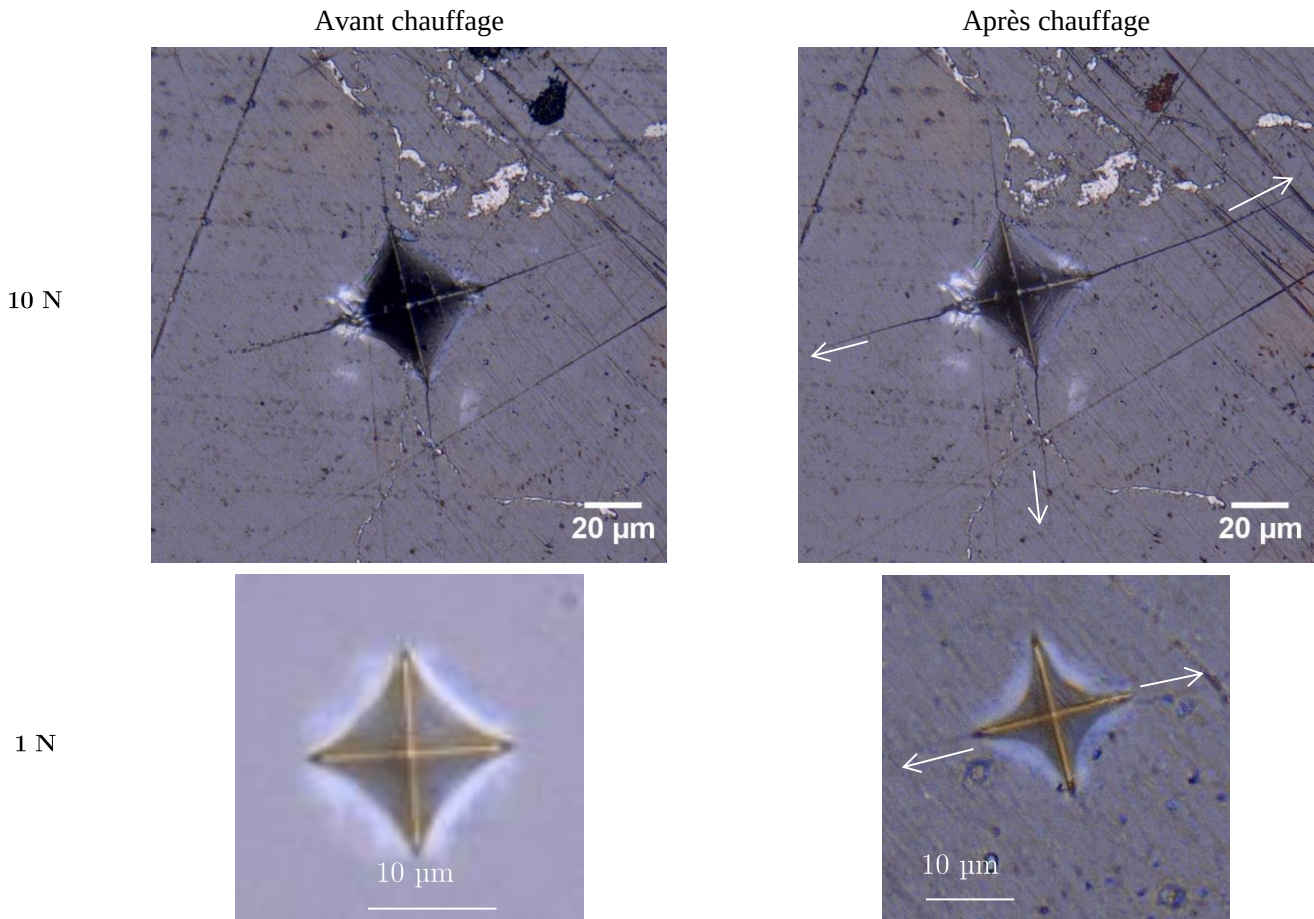


Figure 4-25 : Image d'indents de 1 et 10 N avant chauffage (gauche) et après un chauffage à 435 °C pendant 1 h (droite). Les flèches blanches indiquent la croissance des fissures.

Si la cicatrisation des fissures n'est pas observée à la suite du chauffage, il est tout de même noté un changement de forme des indents (Figure 4-25). Ce changement de forme est typique de la relaxation de la zone densifiée sous l'indent qui peut avoir lieu en moins d'une heure à $0,9 T_g$ [31].

4.2.5.4 Commentaire et conclusion sur le chauffage par induction

Malgré le bon couplage magnétique observé entre l'échantillon et le champ appliqué, il est impossible d'observer la cicatrisation des fissures car la température atteinte est trop inférieure à la T_g du verre. La viscosité du verre a été mesurée par indentation au sein du laboratoire [32] entre 565 et 614 °C (Figure 4-26). En extrapolant (entre 400 et 650 °C) la dépendance de la viscosité à la température via une loi d'Arrhenius et, à l'aide de la courbe maitresse de la cicatrisation de fissure d'indentation tracée par Blaess et al. (Figure 4-39, [33]), le temps nécessaire à la cicatrisation complète peut être calculé (Figure 4-27). Il apparaît qu'à la température de 435 °C (température atteinte durant la tentative de cicatrisation), il faudrait attendre plusieurs milliers de milliards d'année pour observer la cicatrisation complète !

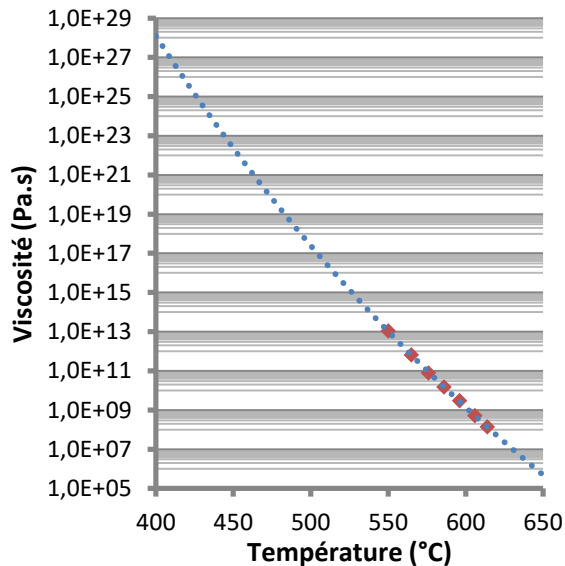


Figure 4-26 : Évolution de la viscosité du verre BZBa622 en fonction de la température. Les points rouges représentent les mesures et la courbe bleue en pointillée l'extrapolation faite selon une loi d'Arrhenius.

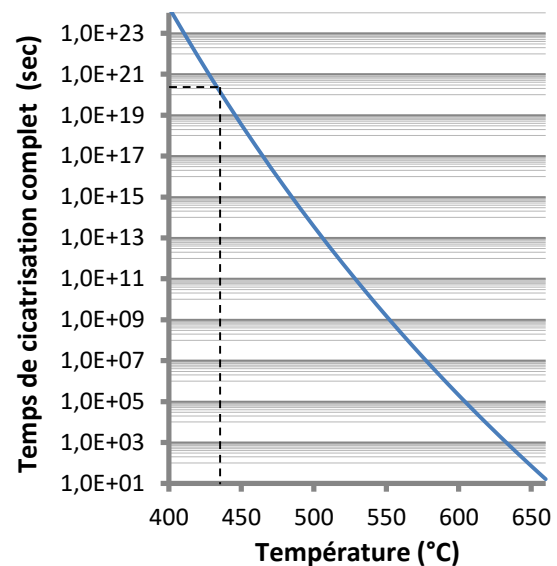


Figure 4-27 : Évolution du temps de cicatrisation complète d'un indent en fonction de la température. Les pointillés noirs indiquent la température atteinte durant le chauffage.

De cet ordre de grandeur, il apparaît que le couple BZBa622/ Fe_3O_4 n'est pas le plus adéquat pour observer la cicatrisation complète car le verre est trop visqueux et/ou la température maximum de chauffage est trop limitée. La limitation de la température de chauffage provient sans doute de l'oxydation des particules de Fe_3O_4 , même si cela n'a pas été clairement démontré. Il conviendrait de réaliser le chauffage par induction sous atmosphère neutre ou réductrice pour tester cette hypothèse. Enfin, pour observer la cicatrisation par chauffage à induction, il faudrait utiliser i) un verre possédant T_g une plus faible, ii) des particules magnétiques possédant une T_{Cu} plus importante comme les alliages du type AlNiCo ($T_{Cu} \approx 800$ °C) ou iii) jouer sur les paramètres contrôlant le chauffage par induction (fréquence, intensité du champ magnétique...).

En parallèle de l'approche basée sur le chauffage par induction, une approche faisant appel à la résonance du plasmon de surface (RPS) des NPs d'or a été testée dans la partie suivante car les températures atteintes sont beaucoup plus importantes.

4.3 Composite cicatrisant par chauffage laser

4.3.1 Élaboration des matériaux

L'ajout d'or dans la composition des verres remonte à la Rome antique [34]. En effet, l'or et sa précipitation sous forme de NPs permet de colorer les verres du rose au violet vif en fonction de la taille et de la concentration de ces dernières. Historiquement les NPs d'or sont obtenues à la suite d'un traitement thermique du verre sous atmosphère contrôlée [35], mais avec l'évolution de la technologie il est aujourd'hui possible de faire précipiter l'or suite à une irradiation laser [36, 37]. Nous avons choisi une approche alternative consistant à revêtir des particules de verre de taille micrométrique par des NPs d'or car cette approche est versatile et pourra être utilisée avec différentes compositions de verre [38]. En effet, la réduction de l'ion or par un réducteur en solution est très utilisée pour la synthèse de NPs d'or, la couverture de silicates [38], mais surtout le revêtement de différentes NPs [39, 40] qui sont ensuite utilisées pour le traitement du cancer par hyperthermie [41]. Des billes de verre à vitre (VaV) ont été utilisées car ces dernières sont facilement disponibles et que nous maîtrisons leur frittage par SPS (voir Chapitre 3).

En suivant le protocole élaboré par Kaneti et al. [39, 40], 10 mL d'une solution A concentrée à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ en $\text{HAuCl}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ et 10 mL d'une solution B concentrée à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ en NaBH_4 ont été préparées séparément dans l'éthanol. Puis 1 g de billes de VaV a été introduit dans 10 mL d'éthanol et agité magnétiquement. Des billes de granulométrie comprise entre 40 à 70 μm ont été utilisées pour que le mélange soit efficace (avec une granulométrie supérieure, les billes restaient au fond de la solution pendant l'agitation). Après 5 min d'agitation, un volume V_1 de solution A est mélangé aux billes de VaV. La solution est agitée pendant 5 min supplémentaires. Puis, un volume V_2 de solution B est introduit dans le mélange (les volumes V_1 et V_2 sont précisés dans le Tableau 4-7). La réaction entre les solutions A et B est immédiate et le revêtement des billes de VaV instantané. La solution est encore agitée pendant 3 minutes, les billes de verre sont ensuite récupérées par centrifugation et lavées 3 fois successivement dans l'éthanol et l'eau distillée. Le pourcentage massique d'or à la surface des billes ($\%_m$) a été calculé en supposant la réaction totale des réactifs et que la globalité de cette réaction donnait lieu à une couverture des billes de verre.

$\%_m$ (%)	Solution A (μL)	Solution B (μL)
0,01	51	10
0,02	102	20
0,05	255	51
0,1	510	102
0,2	1020	204
0,5	2550	510

Tableau 4-7 : Tableau des volumes des réactifs utilisés.

Après revêtement, un matériau massif est obtenu par frittage SPS en suivant exactement le même protocole que dans le Chapitre 3 pour le VaV. Ainsi les billes revêtues ont été préfrittées à 720 °C pendant 20 min dans un moule en silice de diamètre 10 mm. Puis la pastille obtenue a été frittée par SPS à 625 °C pendant 1,5 min sous une pression de 64 MPa. Il en résulte des pastilles denses de diamètre 10 mm. Pour servir de matériau massif de référence, 30 g de billes ont été fondus à 1500 °C pendant 2 h. Après trempe, le morceau de verre a été recuit pendant 2 h à 570 °C.

La Figure 4-28 montre que le verre issu de la fusion des billes est transparent et incolore. Le verre fritté, s'il est relativement transparent, a une légère couleur grise/marron à cause de la contamination par le carbone durant le frittage SPS. Cette contamination et coloration est plus importante que celle observée dans le chapitre 3 car la granulométrie utilisée est plus faible [16]. Les pastilles contenant de l'or sont relativement transparentes et ont une couleur de rose à violet en fonction de la quantité d'or revêtue sur les billes de verre.

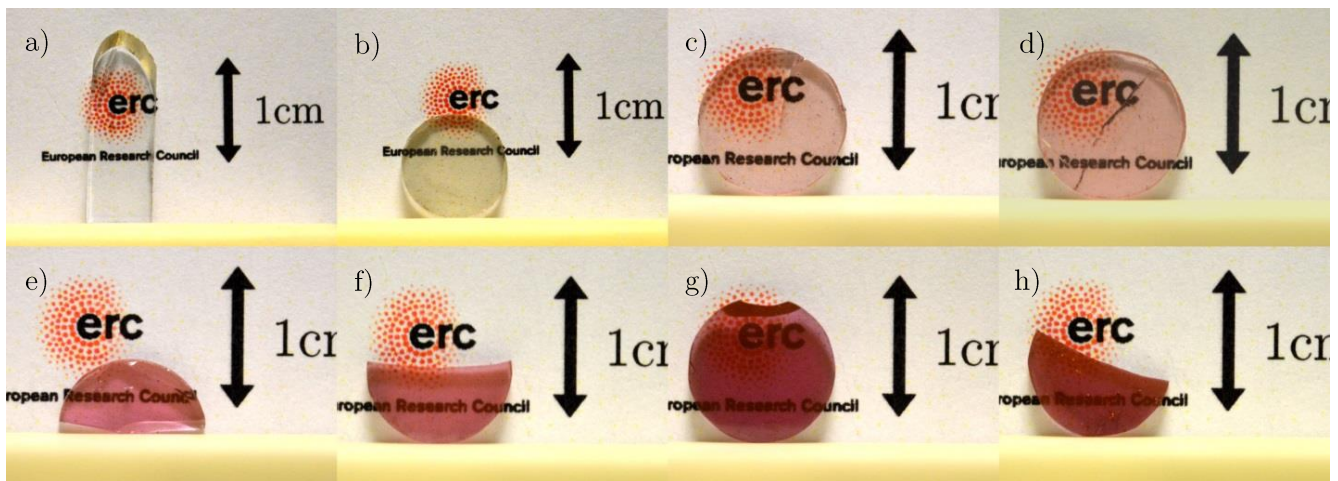


Figure 4-28 : a) Verre trempé. b) Verre fritté. c) Verre contenant 0,01 %_m d'or. d) Verre contenant 0,02 %_m d'or. e) Verre contenant 0,05 %_m d'or. f) Verre contenant 0,1 %_m d'or. g) Verre contenant 0,2 %_m d'or. h) Verre contenant 0,5 %_m d'or.

4.3.2 Propriétés physiques et élastiques

Comme pour les composites magnétiques, la densité des matériaux a été évaluée par la méthode d'Archimède (moyenne de 5 mesures) et les modules élastiques par échographie ultrasonore. Le Tableau 4-8 montre que la densité des échantillons frittés ne varie pas avec la quantité d'or et reste proche de la valeur obtenue pour le verre coulé. Ceci est le témoin d'un frittage efficace pour tous les échantillons. Malgré la forte valeur de la masse volumique de l'or (19,3 g.cm⁻³), il est normal de ne pas constater d'augmentation de la masse volumique des composites car la quantité d'or introduite est vraiment trop faible pour avoir un effet perceptible avec via cette mesure de densité (0,5 %_m d'or = 0,06 %_v d'or).

Ech.	%m Au	ρ (g.cm ⁻³)	E (GPa)	G (GPa)	e (mm)
VaV	Verre coulé	2,50 ± 0,01	72 ± 2	30 ± 2	2,09 ± 0,01
SPS126	Verre fritté	2,50 ± 0,01	68 ± 2	28 ± 2	1,70 ± 0,01
SPS123	0,01	2,49 ± 0,01	69 ± 2	29 ± 2	1,70 ± 0,01
SPS124	0,02	2,50 ± 0,01	70 ± 2	29 ± 2	1,70 ± 0,01
SPS122	0,05	2,50 ± 0,01	74 ± 2	31 ± 2	1,70 ± 0,01
SPS121	0,1	2,49 ± 0,01	71 ± 2	30 ± 2	1,70 ± 0,01
SPS120	0,2	2,50 ± 0,01	74 ± 2	31 ± 2	1,70 ± 0,01
SPS125	0,5	2,50 ± 0,01	72 ± 2	29 ± 2	1,70 ± 0,01

Tableau 4-8 : Tableau de la densité et des modules d'élasticité (E, G) en fonction de la quantité de NPs d'or et de l'épaisseur (e) de l'échantillon. (Moyenne de 5 mesures).

Pour tous les échantillons, le module d'Young et le module de cisaillement varient, respectivement, autour de 71 ± 3 GPa et 30 ± 2 GPa. Aucune tendance en fonction de la quantité d'or n'est observée, nous allons donc considérer que tous ces échantillons sont denses et présentent les mêmes propriétés élastiques.

4.3.3 Propriétés optiques

Comme les échantillons sont bien densifiés, il est possible d'étudier les propriétés optiques des différents verres par transmission. Ainsi, après polissage jusqu'à 1 μ m la transmittance des échantillons a été mesurée avec un spectrophotomètre PerkinElmer Lambda 900 entre 200 et 800 nm tous les 2 nm. La transmittance ($T(\lambda)$) est mesurée en faisant le rapport entre l'intensité lumineuse réussissant à traverser l'échantillon et l'intensité lumineuse traversant un milieu de référence (en général l'air).

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0} = 10^{-\kappa(\lambda) \cdot h} \quad \{4-16\}$$

L'épaisseur (h) des échantillons est prépondérante pour cette mesure car l'énergie traversant la matière décroît exponentiellement (loi de Beer-Lambert, équation {4-16}) avec l'épaisseur et le coefficient d'absorption (κ) qui dépend lui-même de la longueur d'onde. C'est pourquoi l'épaisseur des échantillons a été fixée à 1,7 mm pour les échantillons qui contiennent de l'or.

Avec la Figure 4-29a, il peut être noté que la transmittance du verre trempé est supérieure à 80 % à partir de 350 nm, ce qui témoigne de la très bonne transparence et homogénéité du matériau. La transmittance du verre fritté est moins élevée (transmission maximum à 58 %) du fait de la diffusion de la lumière par les bulles d'air emprisonnées entre les billes lors de l'étape de préfrittage [42] et de la contamination par la carbone [43]. Étonnamment quand une petite quantité d'or est introduite (jusqu'à 0,02 %_m) la transmittance moyenne est augmentée. Cette observation peut être due à une différence d'arrangement des billes pendant l'étape de préfrittage qui pourrait provoquer une diminution du nombre de bulles entre les grains et donc de la diffusion de la lumière. Au-delà de 0,2 %_m, la transmittance diminue drastiquement avec l'augmentation de la quantité d'or à cause d'agrégats d'or formés pendant la réaction. Dans les verres contenant de l'or un pic d'absorption est clairement visible autour de 532 nm. Ce dernier provient de la RPS (Résonance de Plasmon de Surface) des NPs d'or. En normalisant la transmittance de chaque échantillon par sa valeur maximale (Figure 4-29b), il est possible d'observer que le pic d'absorption est de plus en plus intense à mesure que la quantité de NPs

augmente. Il apparaît néanmoins que l'échantillon contenant 0,2 %_m d'or absorbe presque autant (si ce n'est plus) de lumière que l'échantillon à 0,5 %_m. Cela indique sans doute que la couverture des billes est maximale au-delà de 0,2 %_m.

Sur la Figure 4-29b, il est aussi possible de remarquer deux pics d'absorption à 380 et 450 nm caractéristiques de la présence de Fe³⁺ dans le verre [44]. La présence de Fe²⁺ est illustrée par la diminution graduelle de la transmittance pour les longueurs d'onde supérieur à 450 nm dans le cas du verre coulé [44]. Cette dernière tendance n'est pas observée dans les échantillons frittés. Il est possible que l'atmosphère réductrice durant le frittage [16] réduise en partie l'état d'oxydation des atomes de fer contenus dans le verre, ou que cet effet soit « caché » par une décroissance continue de la transmittance provoquée par la contamination au carbone [43] et la diffusion par les bulles résiduelles.

La différence entre la transmittance normalisée de l'échantillon fritté de verre et celles des échantillons contenant l'or est représentative de l'impact des NPs sur la transmittance (Figure 4-30). Cela permet donc de repérer la longueur d'onde et la valeur d'absorption maximum (respectivement λ_{max} et D_{max} , Tableau 4-9) qui sont caractéristiques de la concentration en or et la taille des NPs respectivement [45]. Le pic d'absorption dû aux NPs d'or se décale de 528 à 542 nm quand la fraction d'or augmente de 0,01 à 0,1 %_m et reste constant au-delà de ce taux. Cela implique que la taille moyenne des particules augmente jusqu'à 0,1 %_m puis se stabilise au-delà de ce taux [46]. D_{max} augmente avec le pourcentage d'or jusqu'à 0,2 %_m, au-delà D_{max} diminue légèrement. Comme précédemment, nous supposons que cela provient de la couverture totale de la surface par les NPs d'or qui intervient dès que la quantité d'or dépasse 0,2 %_m.

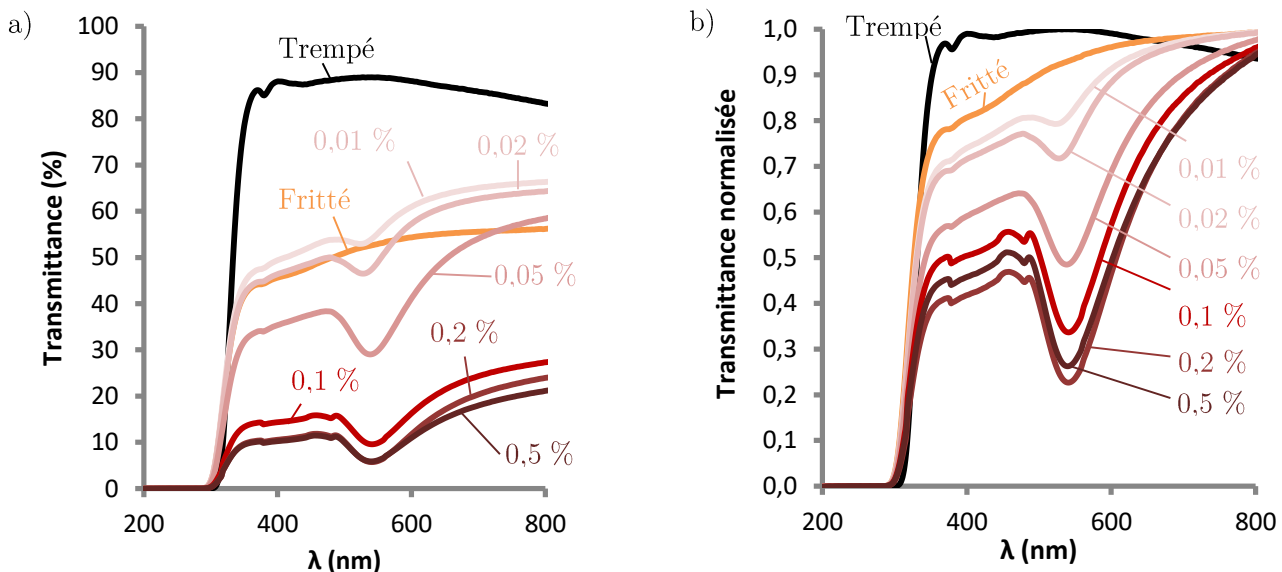
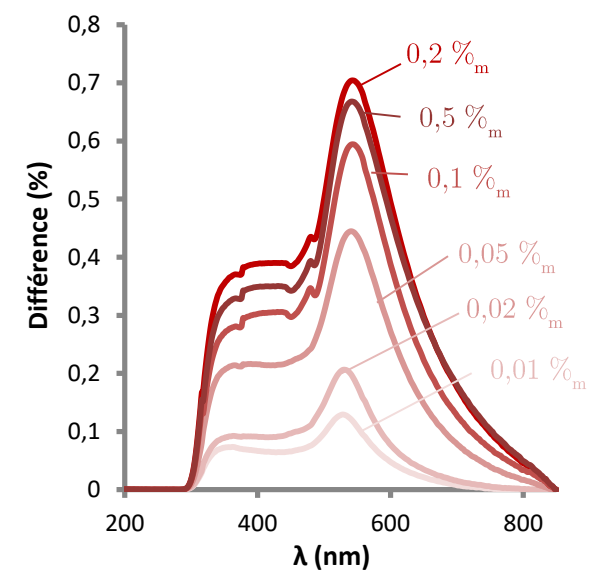


Figure 4-29: a) Transmittance entre 200 et 800 nm des différents composites (épaisseur de 1,7 mm). b) Transmittance normalisée entre 200 et 800 nm dans les différents matériaux.

L'observation directe des billes recouvertes permettrait de connaître le diamètre moyen des NPs en fonction de la quantité d'or. L'observation par MEB n'ayant pas été concluante, la microscopie électronique en transmission a été employée sur des billes recouvertes broyées. Comme la surface recouverte est très petite devant le volume des billes, il est peu probable d'observer un fragment de la surface par TEM donc la

probabilité d’observer des NPs d’or est faible. C’est pourquoi seul l’échantillon contenant 0,5 %_m a permis d’observer les NPs. Les particules sont relativement sphériques et ont un diamètre compris entre 5 et 20 nm (Figure 4-31). L’image haute résolution d’une sphère (Figure 4-32) montre une structure cristalline bien définie. L’analyse de la transformée de Fourier de cette image permet d’évaluer la distance interplanaire à 2,36 Å. Cette distance étant très proche de la distance interplanaire de plans (111) du cristal d’or (ICSD : 00-004-0784, 2,35 Å) combiné au fait que la présence d’or est confirmée par EDS, nous concluons que ces NPs sont bien composées d’or métallique.

Cependant, à partir des images MET, il n’est pas possible de savoir si les particules d’or sont accrochées chimiquement ou physiquement à la surface des billes de verres car l’observation est faite sur des billes broyées.



% _m (%)	λ _{max} (nm)	D _{max} (%)
0,01	528	0,129
0,02	530	0,206
0,05	540	0,445
0,1	543	0,594
0,2	542	0,704
0,5	542	0,668

Figure 4-30 : Évolution de la différence entre l’absorption normalisée du verre fritté et celle des échantillons contenant des NPs d’or.

Tableau 4-9 : Longueur d’onde d’absorption maximum et différence maximum d’absorption par rapport au verre fritté sans or.

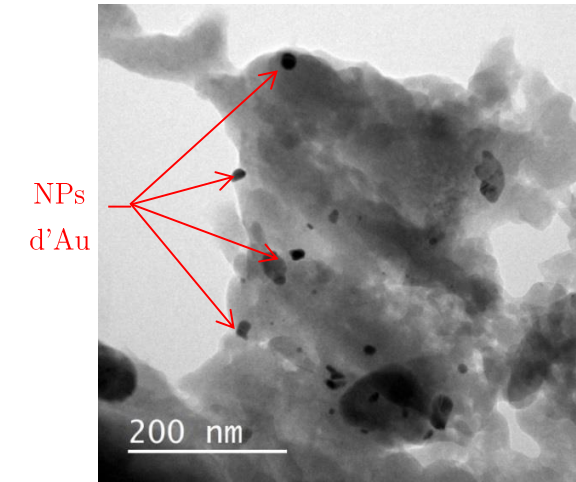


Figure 4-31 : Image MET de bille de VaV broyées recouvertes de 0,5 %_m d’or.

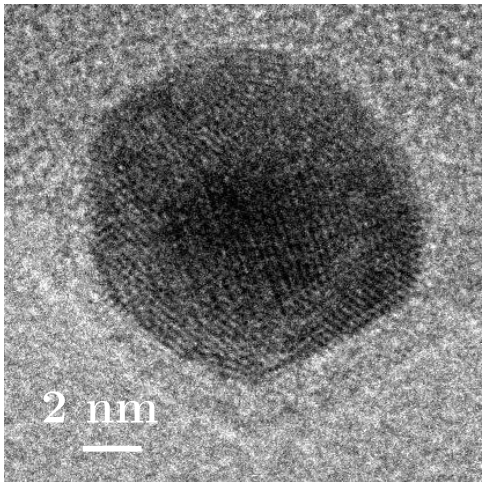


Figure 4-32 : Image MET-HR d’une NP d’or.

4.3.4 Comportement à l'indentation

La dureté et le module réduit des composites ont été étudiés par indentation (Tableau 4-10) selon le même protocole que précédemment. Similairement à ce qui a été montré par échographie ultrasonore sur les composites magnétiques, E' et H_v du verre fritté sont légèrement inférieurs à ceux du verre coulé, sans doute à cause de contamination par le carbone. Quand la quantité d'or augmente dans les échantillons, le module réduit reste relativement constant car le module d'Young de l'or est peu différent de celui du verre (≈ 78 GPa [47]). La quantité d'or introduite étant beaucoup trop faible pour qu'un effet soit clairement visible, il est normal que la dureté ne présente pas de tendance particulière en fonction de la quantité d'or et cela malgré le fait que la dureté de l'or (216 MPa, [47]) soit beaucoup plus faible que celle du verre (6,31 GPa). À partir du module réduit et en utilisant le coefficient de Poisson du VaV (0,23), il est possible de dire que le module d'Young du verre et des composites est compris entre 66 et 72 GPa. Ces valeurs sont dans la même gamme que celles trouvées par échographie ultrasonore (68 à 72 GPa, voir partie 4.3.2).

Ech.	% _m (%)	E' (GPa)	H_v (GPa)
VaV	Verre coulé	76 ± 1	$6,31 \pm 0,05$
SPS126	Verre fritté	71 ± 1	$5,93 \pm 0,05$
SPS123	0,01	73 ± 1	$6,04 \pm 0,06$
SPS124	0,02	73 ± 1	$6,04 \pm 0,05$
SPS122	0,05	69 ± 2	$5,97 \pm 0,12$
SPS121	0,1	72 ± 1	$5,98 \pm 0,03$
SPS120	0,2	70 ± 1	$5,95 \pm 0,09$
SPS125	0,5	70 ± 1	$6,14 \pm 0,04$

Tableau 4-10 : Tableau des valeurs des duretés Vickers (H_v) et module réduit, déterminés par indentation, en fonction de la quantité d'or

4.3.5 Chauffage laser et cicatrisation

4.3.5.1 Mesure de la température

Dans cette partie nous allons irradier les échantillons pour voir si cela permet d'augmenter localement la température de l'échantillon. L'irradiation est faite avec un laser *Coherent Verdi series V G5* émettant en continu à 532 nm jusqu'à une puissance de 5 W. Le diamètre du spot est de $2,25 \text{ mm} \pm 10 \%$.

Chaque échantillon est illuminé continuellement avec des paliers de puissance croissants (0,05 ; 0,1 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 3 ; 4 W) durant 3 min. La température de l'échantillon est enregistrée par la caméra *ThermaCam E300* orientée à 15° par rapport à la normale de l'échantillon et éloignée de 20 cm (Figure 4-33). L'image est focalisée sur la surface de l'échantillon. Une nouvelle fois, pour pouvoir comparer les échantillons entre eux, l'émissivité est fixée à 1.

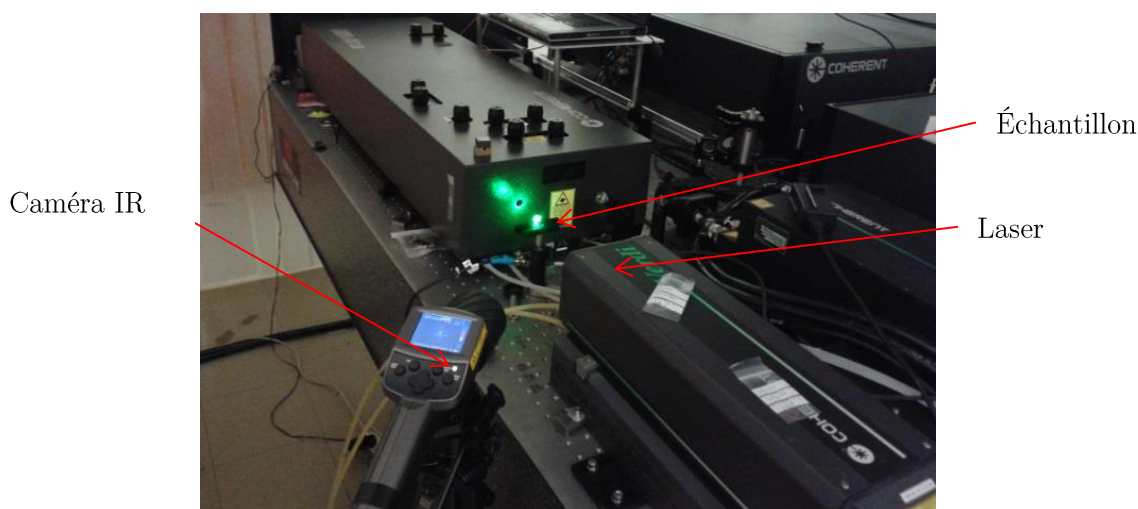


Figure 4-33 : Image du montage pour la mesure de la température.

La température du verre coulé et fritté (sans or) atteint 110 °C pour la puissance maximum. Ceci provient de l'absorption partielle à 532 nm provoqué par la présence de Fe^{2+} (partie 4.3.3). La température du verre fritté est un peu plus faible du fait de la diffusion de la lumière par la porosité résiduelle. Les échantillons contenant les NPs d'or soumis au même cycle montrent une augmentation de la température beaucoup plus importante à cause de la RPS. En effet, même pour un taux de 0,01 %_m d'or, la température atteint 200 °C pour une illumination maximum. L'augmentation de la température mesurée est presque linéaire avec la puissance du laser dans cette gamme de température (Figure 4-34). La température évolue logarithmiquement avec la quantité d'or pour une puissance donnée (Figure 4-35). La température de saturation de la caméra (550 °C) est atteinte à 4 W pour l'échantillon contenant 0,5 %_v d'or. L'augmentation de la puissance après chaque palier résulte dans une augmentation très rapide de la température, cette dernière se stabilise après 1 min quand les pertes équilibrent la production de chaleur du système. Il faut d'ailleurs bien veiller à ne pas augmenter trop rapidement la température sous peine de voir les échantillons se briser à cause des contraintes provoquées par la différence de dilatation thermique entre la zone chauffée et le reste de l'échantillon.

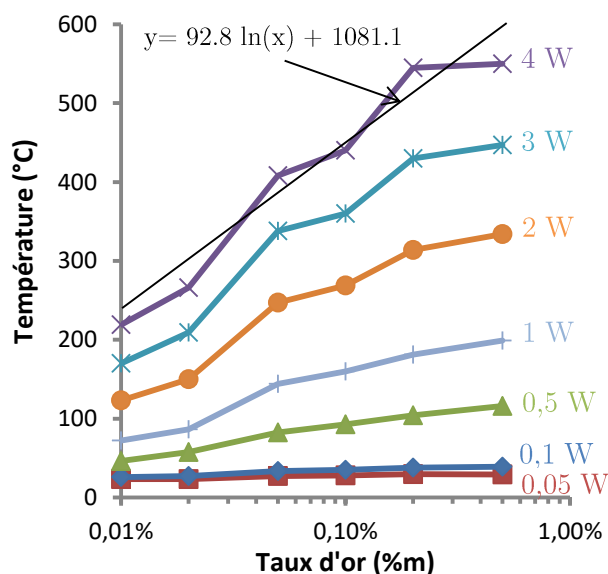
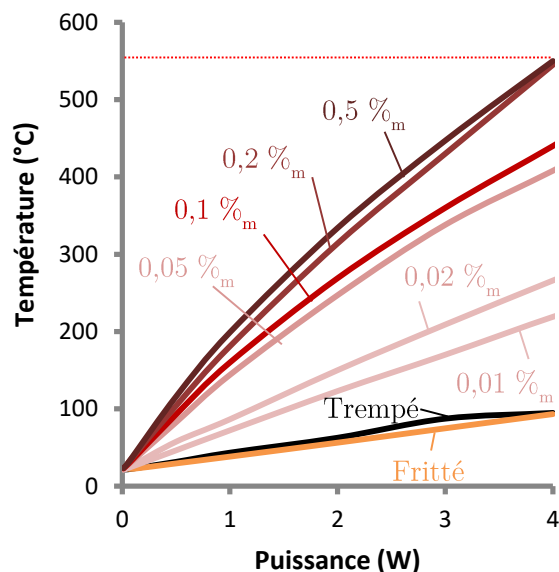


Figure 4-34 : Évolution de la température en fonction de la puissance du laser pour les différents composites. Les pointillés rouges représentent la température maximale mesurable avec la caméra IR.

Figure 4-35 : Évolution de la température en fonction du taux d'or pour différentes puissances.

4.3.5.2 Observation d'un indent chauffé

Plusieurs indents de 10 N ont été réalisés sur le composite contenant 0,5 %_m d'or. Après avoir placé le laser près de l'un d'entre eux, un chauffage laser de 10 min à 4 W (550 °C) a été effectué afin de voir si ce traitement permettait la cicatrisation. Les indents ont été observés avant et après le chauffage par le microscope optique *Keyence VSM* (Figure 4-36) et AFM (Figure 4-38).

La Figure 4-36 montre très clairement que la longueur des fissures a diminué à la suite du traitement laser. En effet, la température maximum mesurée (550°C) pendant le chauffage est très proche de la transition vitreuse du VaV (570 °C). Cela permet un écoulement visqueux du verre qui va boucher en partie les fissures et modifier la forme de l'indent. Après le traitement de 10 min, la longueur des 4 fissures a diminué de 37 % en moyenne.

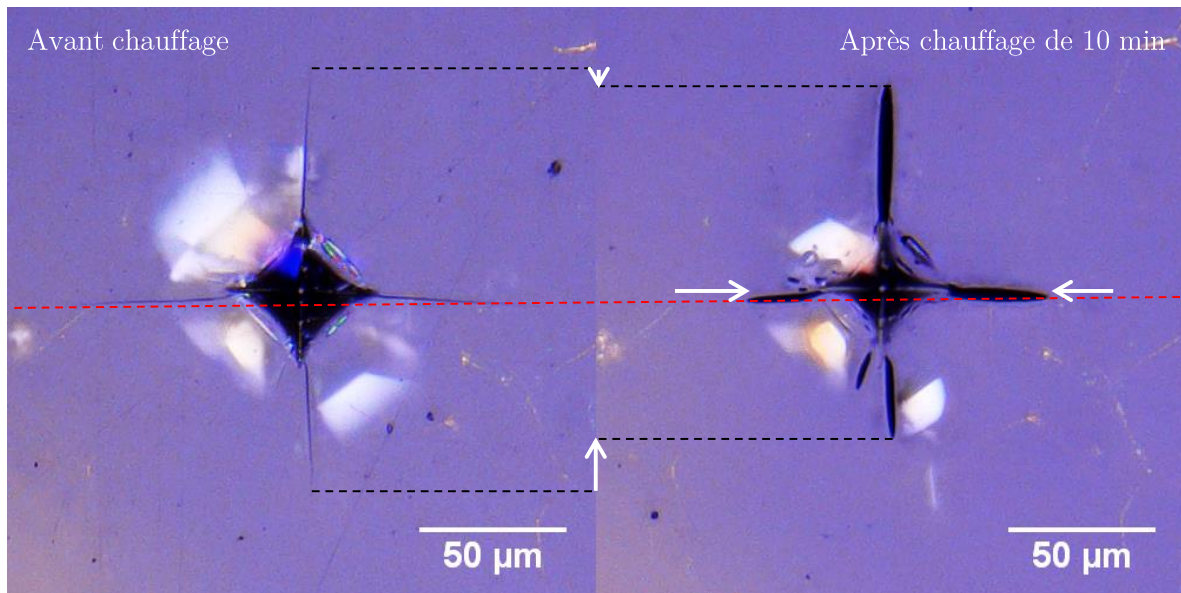


Figure 4-36 : Image optique de l'indent chauffé avant et après chauffage. Les flèches blanches représentent la guérison visible.

Si des traitements successifs de 10 min sont effectués, il apparaît que les fissures et la trace de l'indent s'estompent petit à petit (Figure 4-37). Cela a déjà été observé par Singh [1].

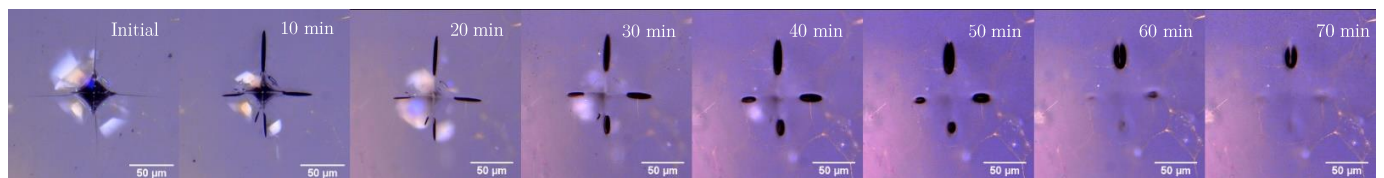


Figure 4-37 : Evolution de l'indent après des chauffages laser successifs de 10 min à 550 °C.

La mesure de la topographie des indents par AFM permet une observation en 3D de ces derniers. A partir des tracés des profils (Figure 4-38c), il apparaît que la profondeur des indents a diminuée à la suite du traitement

laser. Il n'est pas possible de savoir de combien exactement le fond de l'indent est remonté car ce dernier n'est pas atteint lors du balayage. Les dimensions latérales de l'indent ne semblent pas beaucoup modifiées ($-2\text{ }\mu\text{m}$, soit 1 % de différence) par le traitement. Le changement le plus important est visible au niveau des fissures. En effet, les fissures sont beaucoup plus ouvertes après le chauffage laser (Figure 4-38d). L'ouverture de la fissure passe de 420 nm à $10,26\text{ }\mu\text{m}$ après traitement. Cet agrandissement de la largeur de la fissure est bénéfique pour la résistance de l'échantillon car cela témoigne d'un émoussement de la pointe de fissure. S'il est constaté que la profondeur de la fissure est beaucoup plus importante après le cycle thermique, cela n'est qu'artificiel et seulement dû au fait que la fissure est très fermée avant traitement et la pointe de l'AFM n'a donc pas pu accéder au fond de la fissure. Sur les profils AFM effectués à côté des fissures, il est aussi noté un lissage des marques de polissage (représentées par le « bruit » dans les mesures) autour de la fissure après cicatrisation. Cela prouve que le traitement laser est très efficace pour réparer les petits défauts (rayures...).

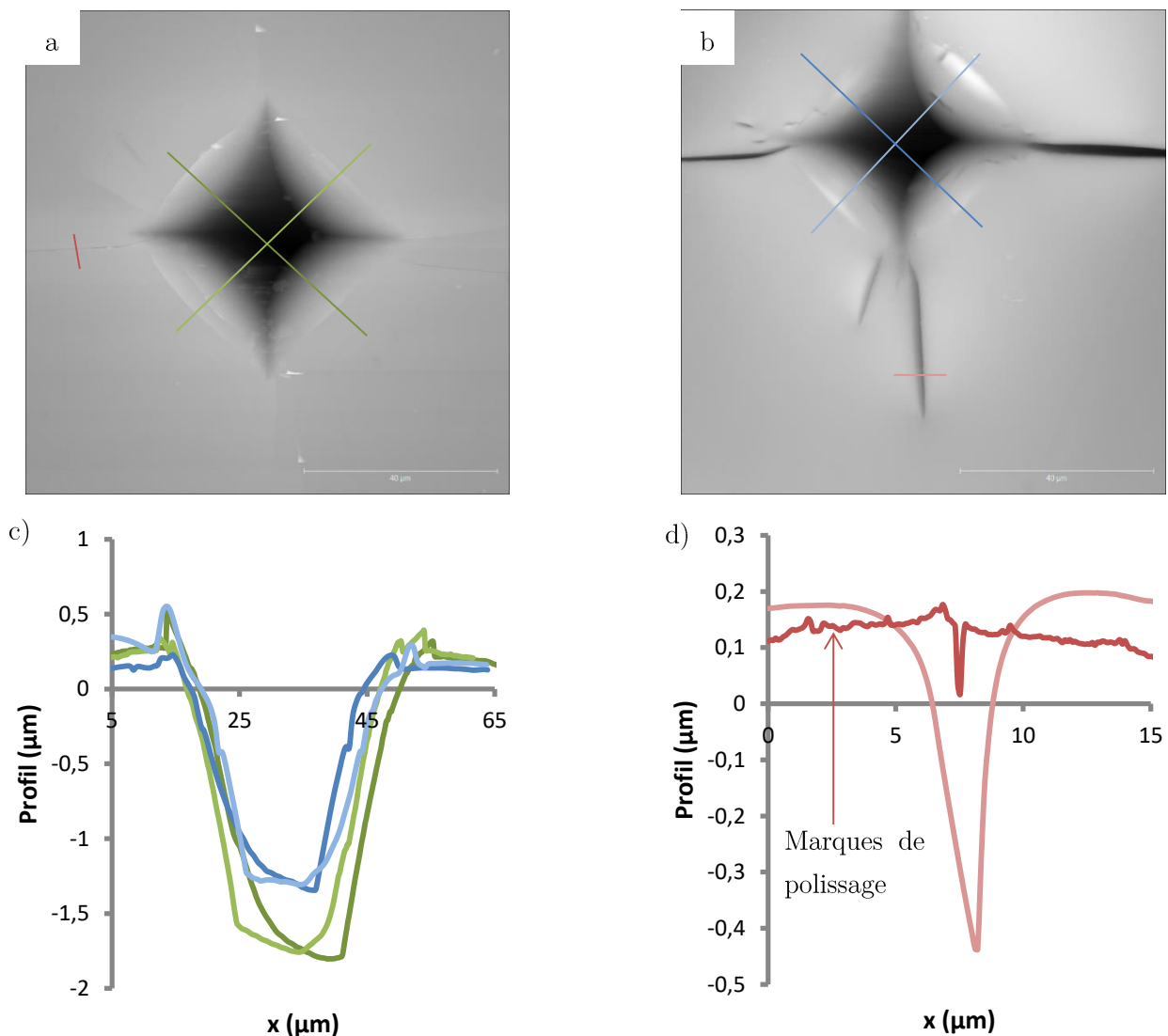


Figure 4-38 : a) Image AFM de l'indent avant chauffage. b) Image AFM de l'indent après chauffage. c) Profils de l'indent avant chauffage (en vert) et après chauffage (en bleu). d) Profils de la fissure avant chauffage (rouge foncé) et après chauffage (rouge clair). Les endroits où ont été réalisés les profils sont indiqués sur les images AFM et sont de la même couleur que les courbes tracées.

4.3.5.3 Commentaire et conclusion sur le chauffage par RPS

Pour le VaV et une température de 550 °C, le temps de relaxation est d'environ 1 min [30] ce qui est cohérent avec l'émoussement des fissures observé après un chauffage de 10 min. Cependant, il est très probable que la température effective à la surface de l'échantillon soit un peu supérieure à celle mesurée par la caméra car l'émissivité du verre a été fixée à 1 (pour faciliter la comparaison entre échantillons). Alors que la valeur de ce paramètre est en général comprise entre 0,85 et 0,95³ pour le verre à vitre. Connaissant le temps de traitement (t) et en utilisant la courbe maitresse obtenue par Blaess et al. [33] qui trace l'évolution de la diminution de la longueur des fissures d'indentation en fonction du ratio $\frac{t}{\eta}$, il est possible d'évaluer la viscosité (η) du verre durant le traitement à $\approx 3,08 \cdot 10^7$ Pa.s. Il en découle que le temps nécessaire à la cicatrisation complète est d'environ ≈ 4500 sec (soit ≈ 1 h 15 min). Connaissant l'évolution de la viscosité avec la température pour le VaV [30], la température « réelle » atteinte durant le traitement a été déterminée à ≈ 630 °C. Il y a donc un écart conséquent entre la température mesurée et celle « réelle » à la surface de l'échantillon, cette différence correspond à une émissivité d'environ 0,9. Cette valeur est comprise dans la gamme d'émissivité du verre à vitre. À partir des études précédentes, nous prévoyons une cicatrisation totale de l'indent en 1 min à une température de ≈ 660 °C (Figure 4-40). De ses considérations, il est évident que pour perfectionner l'efficacité du traitement, il est nécessaire de calibrer précisément l'émissivité du verre en fonction de la température, tout utilisant une caméra possédant une plus large gamme de fonctionnement (par exemple : FLIR E95 qui fonctionne jusqu'à 1500 °C).

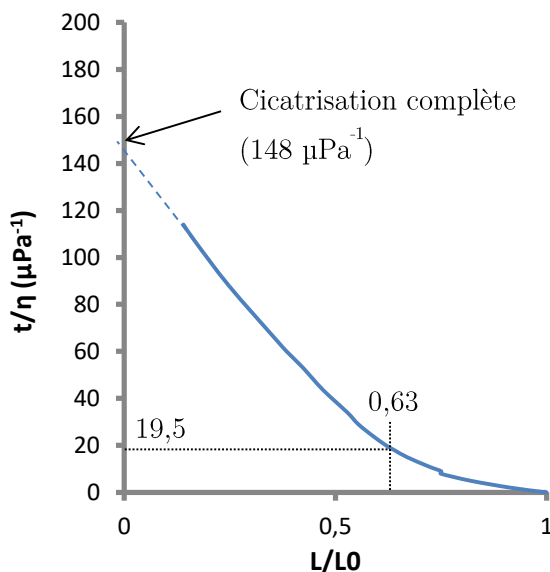


Figure 4-39 : Évolution de $\frac{t}{\eta}$ en fonction de la longueur relative des fissures d'indentation (extrait de [33]).

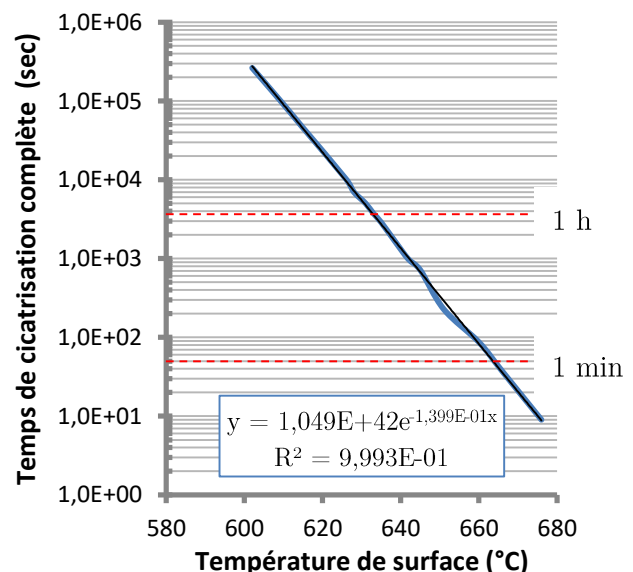


Figure 4-40 : Temps pour la cicatrisation complète en fonction de la température atteinte.

4.4 Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre nous avons utilisé la technique de frittage SPS présentée au Chapitre 3 pour mettre en forme des nanocomposites à matrice verre fonctionnalisés.

³ https://www.engineeringtoolbox.com/emissivity-coefficients-d_447.html

Dans la première partie, l'utilisation du SPS a permis d'éviter l'oxydation et d'améliorer les propriétés magnétiques de NPs (≈ 100 nm) de Fe_3O_4 préalablement disposées à la surface de grains de verre de BZBa622. Les matériaux produits sont noirs et opaques mais présentent des propriétés magnétiques intéressantes. En effet, en appliquant un champ magnétique alternatif, nous avons observé l'augmentation de la température de l'échantillon jusqu'à ≈ 450 °C pour un champ d'intensité de 100 mT et un taux de particules de 15%v. La température atteinte étant inférieure à la T_g de ce verre (554 °C), il n'a pas été possible d'observer la cicatrisation d'indents à la surface de l'échantillon. Dans un second temps, des NPs d'or (entre 5 et 20 nm) ont été déposées à la surface de billes de VaV par réduction de l'ion Au^+ en solution. Après frittage SPS, des échantillons denses et colorés du rose au violet ont été obtenus. La RPS des NPs a été utilisée pour augmenter la température de l'échantillon. En effet, grâce à une illumination laser à 532 nm, la température de l'échantillon a été augmentée au moins jusqu'à 550°C (limite de mesure de la caméra thermique utilisée). Cela a permis de montrer la cicatrisation partielle de fissures d'indentation après 10 min de chauffage laser.

Ces deux approches ont montré des résultats encourageants quant à l'obtention de matériaux cicatrisants à matrice d'oxyde de verre. Comme ces méthodes sont relativement versatiles (SPS, réduction d' Au^+ en solution...), elles pourront être utilisées avec différents systèmes particules/verres. Plusieurs axes d'améliorations pourraient ainsi être explorés dans le cas des composites magnétiques. Dans un premier temps l'utilisation d'un verre à plus faible T_g (typiquement un borate) permettrait de valider le principe de cicatrisation par chauffage à induction. Dans un second temps, utiliser des particules présentant une température de Curie supérieure (AlNiCo, fer pur) permettrait de guérir une vaste gamme de verres d'oxydes sous garantie que ces particules ne s'oxydent pas durant le chauffage. Pour les composites magnétiques, il serait intéressant de voir si la magnétostriction (déformation des matériaux magnétiques sous l'influence d'un champ magnétique continu) des particules permet un gain vis-à-vis de la ténacité en provoquant des contraintes de compression dans le matériau. La dispersion de particule conductrice mais non magnétique (par exemple du Cu) permettrait aussi de vérifier qu'aucun chauffage par courant de Foucault n'a lieu pendant le chauffage.

Dans le cas des composites à NPs d'or, qui démontrent déjà une cicatrisation efficace, il serait intéressant de tester d'autres métaux nobles moins précieux afin de diminuer les coûts de production du matériau. L'utilisation de verre à plus faible T_g permettrait aussi de diminuer la quantité de métal nécessaire pour observer la cicatrisation. Ces essais ouvrent aussi la voie à une réparation des vitraux anciens endommagés car la coloration de ces verres est due à la précipitation de NPs de métaux précieux (or et cuivre notamment) [34]. Ultimement, il serait intéressant de comparer l'efficacité énergétique de cette approche utilisant la RPS avec celle utilisant des lasers CO_2 pour résorber les défauts de surface des verres utilisés comme composants optiques [48, 49]. Cela est relativement compliqué à faire en l'état des choses car dans ces études, la température atteinte par le verre durant le chauffage n'a pas été mesurée et le mécanisme de production de chaleur n'est pas clairement défini.

4.5 Références

1. R.N. Singh, *Kinetics of self-repair in inorganic glasses: modeling and experimental verification*. Journal of Materials Science, 2014. **49**(14): p. 4869-4879.
2. D. Coillot, F.O. Méar, R. Podor and L. Montagne, *Autonomic self-repairing glassy materials*. Advanced Functional Materials, 2010. **20**(24): p. 4371-4374.
3. R. Ramprasad, P. Zurcher, M. Petras, M. Miller and P. Renaud, *Magnetic properties of metallic ferromagnetic nanoparticle composites*. Journal of Applied Physics, 2004. **96**(1): p. 519-529.
4. T.J. Daou, *Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques*, in *Chimie et Physico-Chimie des Matériaux*. 2007, Université de Strasbourg 1: Strasbourg. p. 258.
5. E.A. Périgo, G. Hemery, O. Sandre, D. Ortega, E. Garaio, F. Plazaola and F.J. Teran, *Fundamentals and advances in magnetic hyperthermia*. Applied Physics Reviews, 2015. **2**(4): p. 041302.
6. A.E. Deatsch and B.A. Evans, *Heating efficiency in magnetic nanoparticle hyperthermia*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2014. **354**: p. 163-172.
7. R. Di Corato, A. Espinosa, L. Lartigue, M. Tharaud, S. Chat, T. Pellegrino, C. Ménager, F. Gazeau and C. Wilhelm, *Magnetic hyperthermia efficiency in the cellular environment for different nanoparticle designs*. Biomaterials, 2014. **35**(24): p. 6400-6411.
8. H. Nemala, J.S. Thakur, V.M. Naik, P.P. Vaishnava, G. Lawes and R. Naik, *Investigation of magnetic properties of Fe_3O_4 nanoparticles using temperature dependent magnetic hyperthermia in ferrofluids*. Journal of Applied Physics, 2014. **116**(3): p. 034309.
9. J. Carrey, B. Mehdaoui and M. Respaud, *Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: Application to magnetic hyperthermia optimization*. Journal of Applied Physics, 2011. **109**(8): p. 083921.
10. D.R. Neuville, D. Caurant, D. Caurant and L. Montagne, *Du verre au cristal : Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*. 2013, Les Ulis Cedex A, France: EDP Sciences. 630.
11. A. Vincenzo, P. Roberto, F. Marco, M.M. Onofrio and I. Maria Antonia, *Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: A review*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2017. **29**(20): p. 203002.
12. R. Lebourgeois, *Ferrites faibles pertes pour applications fréquentielles*. Techniques de l'ingénieur : Matériaux magnétiques, 2014. **TIB537DUO**(e1760).
13. L. Blaney, *Magnetite (Fe_3O_4): Properties, synthesis and applications*. Lehigh Review, 2007. **15**(5): p. 33-81.
14. M.I. Dar and S.A. Shivashankar, *Single crystalline magnetite, maghemite, and hematite nanoparticles with rich coercivity*. RSC Advances, 2014. **4**(8): p. 4105-4113.
15. H. Lepp, *Stages in the oxidation of magnetite*. American Mineralogist, 1957. **42**(9-10): p. 679-681.
16. A. Bertrand, J. Carreaud, G. Delaizir, J.-R. Duclère, M. Colas, J. Cornette, M. Vandenhende, V. Couderc and P. Thomas, *A comprehensive study of the carbon contamination in tellurite glasses and glass-ceramics sintered by spark plasma sintering (SPS)*. Journal of the American Ceramic Society, 2014. **97**(1): p. 163-172.
17. C. Heck, *3 - Magnetic parameters of materials*, in *Magnetic Materials and their Applications*, C. Heck, Editor. 1974, Butterworth-Heinemann. p. 16-100.
18. V. Singh and V. Srinivas, *Evolution of $Ni:B_2O_3$ core-shell structure and magnetic properties on devitrification of amorphous NiB particles in air*. Journal of Applied Physics, 2009. **106**(5): p. 053910.

19. M.B. Stearns and Y. Cheng, *Determination of para- and ferromagnetic components of magnetization and magnetoresistance of granular Co/Ag films*. Journal of Applied Physics, 1994. **75**(10): p. 6894-6899.
20. F. Bloch, *Zur Theorie des Ferromagnetismus*. Zeitschrift für Physik, 1930. **61**(3): p. 206-219.
21. Y. Yu, L. Tauxe and B.M. Moskowitz, *Temperature dependence of magnetic hysteresis*. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2004. **5**(6).
22. J. Hauschild, H. Fritzsche, S. Bonn and Y. Liu, *Determination of the temperature dependence of the coercivity in Fe/Cr (110) multilayers*. Applied Physics A, 2002. **74**(1): p. s1541-s1543.
23. D. Chicot, J. Mendoza, A. Zaoui, G. Louis, V. Lepingle, F. Roudet and J. Lesage, *Mechanical properties of magnetite (Fe_3O_4), hematite ($\alpha-Fe_2O_3$) and goethite ($\alpha-FeO \cdot OH$) by instrumented indentation and molecular dynamics analysis*. Materials Chemistry and Physics, 2011. **129**(3): p. 862-870.
24. G. Lu, G.Q. Lu and Z.M. Xiao, *Mechanical Properties of Porous Materials*. Journal of Porous Materials, 1999. **6**(4): p. 359-368.
25. Z.M. Zhang and D.H. Chen, *Thermal Analysis of Multiphoton Absorption at 193 nm in Volume-Absorbing Glass*. Journal of Heat Transfer, 2001. **124**(2): p. 391-394.
26. E. ToolBox. *Emissivity Coefficients Materials 2001* [cited 2018 06/09]; Available from: https://www.engineeringtoolbox.com/emissivity-coefficients-d_447.html.
27. M.W. McElhinny and P.L. McFadden, *Chapter Two - Rock Magnetism*, in *International Geophysics*, M.W. McElhinny and P.L. McFadden, Editors. 2000, Academic Press. p. 31-77.
28. G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn and D.B. Marshall, *A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements*. Journal of the American Ceramic Society, 1981. **64**(9): p. 533-538.
29. E. Le Bourhis and T. Rouxel, *Indentation response of glass with temperature*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. **316**(1): p. 153-159.
30. T. Rouxel and J.-C. Sangleboeuf, *The brittle to ductile transition in a soda-lime-silica glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **271**(3): p. 224-235.
31. S. Yoshida, J.-C. Sangleboeuf and T. Rouxel, *Quantitative evaluation of indentation-induced densification in glass*. Journal of Materials Research, 2005. **20**(12): p. 3404-3412.
32. Y. Gueguen, T. Rouxel, P. Gadaud, C. Bernard, V. Keryvin and J.-C. Sangleboeuf, *High-temperature elasticity and viscosity of Ge_xSe_{1-x} glasses in the transition range*. Physical Review B, 2011. **84**(6): p. 064201.
33. C. Blaeß and R. Müller, *Master curve for viscous crack healing*. Materials Letters, 2018. **216**: p. 110-112.
34. J. Lafait, S. Berthier, C. Andraud, V. Reillon and J. Boulenguez, *Physical colors in cultural heritage: Surface plasmons in glass*. Comptes Rendus Physique, 2009. **10**(7): p. 649-659.
35. A. Ruivo, C. Gomes, A. Lima, M.L. Botelho, R. Melo, A. Belchior and A. Pires de Matos, *Gold nanoparticles in ancient and contemporary ruby glass*. Journal of Cultural Heritage, 2008. **9**: p. e134-e137.
36. M. Eichelbaum, K. Rademann, R. Müller, M. Radtke, H. Riesemeier and W. Görner, *On the chemistry of gold in silicate glasses: studies on a nonthermally activated growth of gold nanoparticles*. Angewandte Chemie International Edition, 2005. **44**(48): p. 7905-7909.

37. N. Nedyalkov, N.E. Stankova, M.E. Koleva, R. Nikov, M. Grozeva, E. Iordanova, G. Yankov, L. Aleksandrov, R. Iordanova and D. Karashanova, *Optical properties modification of gold doped glass induced by nanosecond laser radiation and annealing*. Optical Materials, 2018. **75**: p. 646-653.
38. S. Mohammadnejad, J.L. Provis and J.S.J. van Deventer, *Reduction of gold(III) chloride to gold(0) on silicate surfaces*. Journal of Colloid and Interface Science, 2013. **389**(1): p. 252-259.
39. Y. Kaneti, J. Moriceau, M. Liu, Y. Yuan, M. Quadir, X. Jiang and A. Yu, *Hydrothermal synthesis of ternary α -Fe₂O₃-ZnO-Au nanocomposites with high gas-sensing performance*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015. **209**: p. 889-897.
40. Y.V. Kaneti, J. Yue, J. Moriceau, C. Chen, M. Liu, Y. Yuan, X. Jiang and A. Yu, *Experimental and theoretical studies on noble metal decorated tin oxide flower-like nanorods with high ethanol sensing performance*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015. **219**: p. 83-93.
41. T.B. Huff, L. Tong, Y. Zhao, M.N. Hansen, J.-X. Cheng and A. Wei, *Hyperthermic effects of gold nanorods on tumor cells*. Nanomedicine, 2007. **2**(1): p. 125-132.
42. E.M. Rabinovich, *Preparation of glass by sintering*. Journal of Materials Science, 1985. **20**(12): p. 4259-4297.
43. N.D. Baydoğan, *Evaluation of optical properties of the amorphous carbon film on fused silica*. Materials Science and Engineering: B, 2004. **107**(1): p. 70-77.
44. W. Meulebroeck, K. Baert, A. Ceglia, P. Cosyns, H. Wouters, K. Nys, H. Terryn and H. Thienpont. *The potential of UV-VIS-NIR absorption spectroscopy in glass studies*. in *Integrated approaches to the study of historical glass - IAS12*. 2012. SPIE.
45. K. Metwally, S. Mensah and G. Baffou, *Fluence Threshold for Photothermal Bubble Generation Using Plasmonic Nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(51): p. 28586-28596.
46. P.K. Jain, K.S. Lee, I.H. El-Sayed and M.A. El-Sayed, *Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(14): p. 7238-7248.
47. G.V. Samsonov, *Mechanical properties of the elements*, in *Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements*, G.V. Samsonov, Editor. 1968, Springer US: Boston, MA. p. 387-446.
48. P. Cormont, P. Combis, L. Gallais, C. Hecquet, L. Lamaignere and J.L. Rullier, *Removal of scratches on fused silica optics by using a CO₂ laser*. Opt Express, 2013. **21**(23): p. 28272-89.
49. T. Doualle, L. Gallais, P. Cormont, T. Donval, L. Lamaignère and J.L. Rullier, *Effect of annealing on the laser induced damage of polished and CO₂ laser-processed fused silica surfaces*. Journal of Applied Physics, 2016. **119**(21): p. 213106.

Conclusion et perspectives

Les verres d'oxydes sont des matériaux historiques car leur production remonte à l'Égypte ancienne. Aujourd'hui ces verres font partie de notre quotidien, mais leur utilisation est limitée par leur fragilité. Cette dernière est provoquée par la concentration des contraintes qui a lieu aux abords des défauts et qui peut, même pour des faibles charges, provoquer la rupture du matériau car la ténacité intrinsèque (la capacité d'un matériau à résister à la propagation d'une fissure) est alors dépassée localement. Pour lutter contre ce phénomène, les industriels augmentent la ténacité apparente surfacique du matériau en développant des contraintes de compression en surface, par le biais de trempe chimique ou thermique. Un des objectifs du projet DAMREG est de trouver de nouveaux moyens pour augmenter la ténacité apparente, tout en fonctionnalisant, si possible, le matériau. Notre thèse a été focalisée sur cet aspect et a permis de la synthèse de plusieurs matériaux.

Dans un premier temps (Chapitre 2), des vitrocéramiques issues du système $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ont été réalisées. L'étude de la nucléation et de la cristallisation a permis de contrôler précisément la microstructure des matériaux. Cette dernière a lieu dans le volume et est composée de sphérulites, qui possèdent elles-mêmes une structure très complexe faite de fibrilles et de verre résiduel démixé. L'étude par DRX et MET a montré que la phase cristallisante est composée de nanocristaux, probablement de $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$. La réalisation d'essais mécaniques (indentation, SEPB, mesure par ultrasons,...) a mis en lumière que les modules d'élasticité, la dureté et la ténacité augmentent avec la fraction cristallisée et ce même si la densité globale du matériau diminue. En observant la surface de fracture, nous avons montré que la fissure interagissait avec les sphérulites car ces dernières représentent des points d'accroche sur son chemin. La ténacité de la vitrocéramique a été augmentée de 25 % par rapport au verre ce qui est non-négligeable. Toutefois, la présence de contraintes tangentielles de traction, résiduelles aux traitements thermiques, à proximité des cristaux est suspectée quand le diamètre des sphérulites devient supérieur à 60 μm et que la fraction cristallisée est importante (> 90 %). Ces dernières auraient tendance à faciliter la propagation de la fissure et diminuer la ténacité apparente, le bénéfice de la cristallisation n'est donc pas entièrement établi. Il serait intéressant de déterminer expérimentalement ces contraintes résiduelles par Raman ou DRX. La microstructure des matériaux produits n'a pas toujours été homogène à cause d'inhomogénéité chimique (effet sirop et contamination par la platine), des efforts supplémentaires (guinandage, creuset à fond plat en platine rhodié) lors de l'étape de synthèse du verre permettraient d'étudier avec encore plus de précision l'impact de la microstructure sur les propriétés mécaniques (ténacité, dureté, modules d'élasticité) et la transparence. En effet, la transparence du matériau n'est pas beaucoup détériorée quand la cristallisation est peu importante, il serait donc désirable de trouver le meilleurs compromis entre ténacité et transparence en étudiant, par exemple, l'effet de la densité et de la taille des cristaux sur ces deux paramètres. Dans un second temps, le verre a été dopé avec de l'euprimum et du dysprosium afin de fonctionnaliser la vitrocéramique après cristallisation. Les matériaux obtenus présentent des cristaux surfaciques qui sont phosphorescents après illumination UV. La durée de vie de l'émission de la lumière étant relativement courte, il semble crucial de déterminer l'influence de la quantité de terres rares sur cette propriété et sur l'apparition des cristaux. Les vitrocéramiques dopées étaient de faibles dimensions, les propriétés mécaniques (modules d'élasticité, ténacité) ont donc été assez difficiles à mesurer avec précision. Il

semble néanmoins que la cristallisation influence positivement ces dernières. Pour aller plus loin, il est nécessaire de synthétiser des matériaux en plus grande quantité et plus homogène, par exemple en utilisant un four sous atmosphère contrôlée. Des études plus poussées du rôle des différents constituants dans la structure du verre (BaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Eu_2O_3 et Dy_2O_3) mériteraient aussi d'être lancées. En effet, nous avons remarqué une influence assez importante de ces derniers sur la viscosité, la cristallisation, la transparence alors même que les différences de composition étaient inférieures à 5 %.

Dans un second temps (Chapitre 3), des composites à matrices et inclusions vitreuses ont été réalisés pour étudier l'impact du différentiel de coefficient de Poisson sur la propagation d'une fissure. La silice, le verre à vitre (VaV) et le BZBa622 représente une large gamme de coefficient de Poisson (respectivement, 0,15/0,23/0,28) tout en ayant un module d'Young assez similaire ; ces verres ont donc été choisis pour jouer le rôle d'inclusions et de matrice. La synthèse des composites n'a pas été triviale. En effet, s'il a d'abord été envisagé de disperser des inclusions nanométriques dans la matrice en fusion, cela s'est avéré infructueux à cause de l'agglomération et la dissolution de ces dernières. Le frittage SPS a donc été utilisé pour mettre en forme les matériaux contenant des billes de plus gros diamètre. L'étude des paramètres de préfrittage, a conduit à l'obtention de matrice de BZBa622 et VaV denses et relativement transparentes. Les protocoles développés ont ensuite été utilisés pour produire les composites. La taille des échantillons produits étant limitée à un diamètre de 10 mm, la fissuration des composites n'a pas pu être observée en direct lors de la fissuration par DCDC. Toutefois, l'étude post-mortem de la surface a montré un impact des inclusions de SiO_2 (cas où $\nu_{\text{inclusion}} < \nu_{\text{matrice}}$) sur la propagation de la fissure, car de nombreuses attractions et fissurations hors-plan ont été observées dans les différentes matrices. Les inclusions de BZBa622 (cas où $\nu_{\text{inclusion}} > \nu_{\text{matrice}}$) n'ont pas montré le même comportement car la fissure a été très peu déviée. Pour pousser plus loin la compréhension des phénomènes et isoler l'influence du coefficient de Poisson, il est indispensable de déterminer expérimentalement les contraintes résiduelles issues du différentiel de dilatation thermique entre les inclusions et la matrice. En effet, la théorie indique que ces dernières seront de l'ordre de plusieurs dizaines de MPa dans le cas de la silice, elles pourraient donc influencer fortement sur la propagation de la fissure. La détermination des contraintes résiduelles ne sera pas triviale car les techniques habituellement employées (DRX, Raman) ne fonctionnent que dans le cas où les inclusions sont cristallines. Il faudra donc sans doute faire appel à la tomographie et la corrélation d'image pour les déterminer.

Pour finir (Chapitre 4), des nanocomposites fonctionnels ont été synthétisés avec pour but d'observer la cicatrisation de fissure suite à l'application d'un champ électromagnétique. La première approche étudiée est celle du chauffage par induction. En effet, les matériaux ferro et ferri-magnétique peuvent dégager de la chaleur à la suite de l'application d'un champ magnétique alternatif car leur magnétisation présente une hystérésis. La magnétite (Fe_3O_4) présente ce comportement spécifique et des nanoparticules (NPs) de cet oxyde ont été déposées autour de grains de BZBa662. Le tout a ensuite été fritté par SPS. Il en résulte une microstructure composée de grains de 100 à 200 μm entourés par une couche de NPs. Quand la quantité de NPs augmente, la surface des grains est totalement couverte et des agrégats sont visibles entre les grains. Ces agrégats étant très poreux, cela va impacter négativement les modules d'élasticité des composites. En combinant, une étude DRX et par magnétométrie SQUID, nous avons pu démontrer que le SPS permettait d'éviter l'oxydation complète des NPs de magnétite tout en augmentant l'énergie libérée durant un cycle

d'hystérésis. Des composites contenant jusqu'à 15 %_v de Fe₃O₄ ont été créés. Après les avoir immergés dans un champ magnétique alternatif oscillant à une fréquence de 250 kHz, nous avons montré que la température de l'échantillon augmentait jusqu'à environ 450 °C pour un champ magnétique d'intensité d'environ 100 mT et un taux de 15 %_v de magnétite. Nous n'avons pas pu trancher si cette température limite est atteinte car les particules de surface s'oxydent et deviennent paramagnétiques ou car la température de Curie du Fe₃O₄ (585 °C) est franchie. En revanche, il est apparu que, malgré cette forte augmentation de la température, il n'est pas possible d'observer une cicatrisation de fissures d'indentation suite un traitement d'1 h à 435 °C car la viscosité de ce verre à cette température est trop importante. Au contraire ces dernières se sont même propagées suite au traitement. Si la raison de cette propagation (choc thermique ou diminution de la ténacité avec la température) n'a pas été déterminée clairement, il est cependant évident que cette augmentation de température n'est pas suffisante pour observer la cicatrisation. Malgré tout, cette étude s'avère intéressante car elle ouvre la voie à la création de nouveaux verres magnétiques qui pourrait à terme être cicatrisant. Pour cela, nous recommandons donc de remplacer la matrice de BZBa622 par une matrice présentant une plus faible température de transition vitreuse car cela permettrait de prouver le concept de cicatrisation par induction dans les verres d'oxydes. En parallèle, il est envisageable de changer la nature des particules utilisées. En effet, certains matériaux, comme les alliages AlNiCO, ont une T_{Cu} à 800 °C et pourraient permettre de chauffer à plus haute température, sous réserve qu'ils ne s'oxydent pas pendant le chauffage. La fréquence du champ magnétique est restée constante dans notre étude, ce paramètre pourrait être augmenté pour accélérer le chauffage. En plus de ces premiers essais, nous avons développé une autre approche qui consiste à utiliser la résonance de plasmon de surface (RPS) de l'or comme mécanisme de chauffage. La RPS est un phénomène quantique qui représente une oscillation collective d'électrons à la surface des métaux nobles ou dans le volume quand ceux-ci sont de taille nanométrique. Dans le cas de l'or, il est possible d'exciter cette RPS à une longueur d'onde d'environ 532 nm. Si l'envoi de lumière est concentré (cas d'un laser), cela provoque l'échauffement de la particule qui réchauffe l'environnement par conduction. Nous avons donc déposé des NPs d'or à la surface de billes de VaV, ces dernières ont ensuite été frittées par SPS. Après frittage, nous avons obtenu des échantillons transparents colorés du rose au violet en fonction de la quantité d'or introduite à cause de la RPS. Tous les échantillons ont ensuite été soumis à une irradiation laser jusqu'à une puissance de 4 W. Suite à cette illumination, un chauffage très important a été constaté pour les échantillons contenant de l'or, la température de saturation de la caméra IR (550 °C), utilisée pour la mesure de la température, a d'ailleurs été atteinte dans les composites contenant 0,2 et 0,5 %_m d'or. Ainsi, en réalisant une irradiation laser de 10 min à cette température, nous avons montré une cicatrisation partielle (37 %) de fissures d'indentation. Cette approche est donc très prometteuse en vue de la production de matériaux cicatrisant. Afin de poursuivre les investigations, il faudra néanmoins calibrer l'émissivité du matériau avec la température car l'hypothèse d'un corps noir n'est pas valable. Cela permettra de mieux contrôler la température lors de l'essai et ainsi de perfectionner le traitement thermique. L'ajout d'or étant assez coûteux, il serait intéressant d'utiliser un verre avec une T_g plus faible car cela permettrait de diminuer la quantité d'Au nécessaire pour observer la cicatrisation. Enfin, la dispersion d'autres métaux nobles (argent, cuivre) permettrait aussi de réduire un peu les coûts de production du matériau.

ANNEXE

Table des annexes

1	Routine de traitement des images.....	188
2	Tableau des données SEPB.....	196
3	Propagation de la fissure durant le DCDC	197

1 Routine de traitement des images

L'observation des échantillons nucléés a été faite avec le microscope Keyence qui possède la particularité d'être asservi en Z, ce qui permet de faire varier avec précision la hauteur de focus dans notre échantillon. Il devient ainsi possible de reconstruire en 3D la microstructure de nos échantillons. La cristallisation de surface pouvant nuire à la transparence, les échantillons nucléés et céramisés (i.e. cristallisés) étaient polis sur 2 faces parallèles avec une solution diamantée à 3 μm avant toute observation. Pour permettre de mieux rendre compte de la microstructure le mode d'observation HDRHR (High Definition Range, High Definition) est utilisé car il permet en composant plusieurs images à différentes expositions de révéler au mieux la microstructure (Figure B).



Figure A : Image de l'échantillon en mode normal.

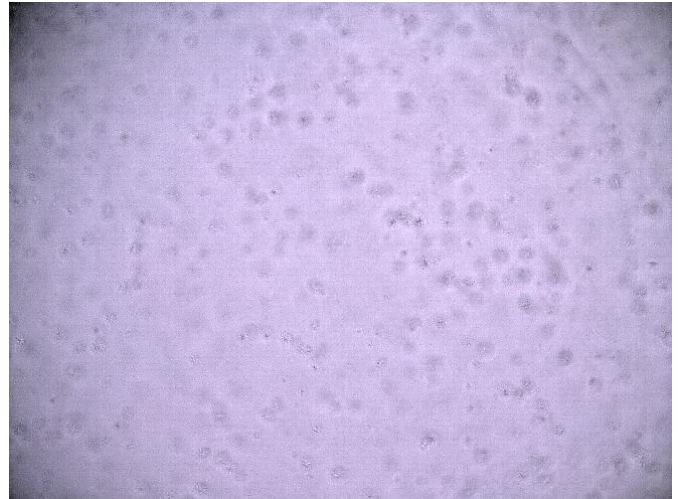


Figure B : Image en mode HDRHR.

En utilisant ce mode d'observation, nous réalisons des images successives en changeant la focalisation tous les 1 μm . Nous sommes ainsi en mesure de reconstituer la microstructure du matériau strates par strates, et en analysant les images une par une de reconstituer en 3D la microstructure.

La partie traitement d'image a été effectuée sous Matlab R2016a¹ avec la toolbox *Image Processing*.

1.1 Généralité sur les images

Tout d'abord il convient de rappeler qu'une image est constituée de pixels qui sont l'unité de base de la photo et dont le nombre représente la définition de l'image. Chaque pixel est composé de 3 capteurs capturant chacun une gamme de longueur d'onde (on parle de RGB pour Rouge, Vert, Bleu). En mixant les différentes composantes colorées on parvient à générer ainsi une image colorée tel que la Figure C. Cependant, il est souvent plus simple de traiter une image en noir et blanc, c'est pourquoi nous allons convertir les images en noir et blanc (N&B) sur 8bit. Cela revient à dire que la couleur noire prend la valeur 0 et le blanc la valeur 255, le reste des valeurs étant occupé par les différents gris. C'est ce qu'on appelle une image en niveau de gris (NdG) (voir Figure D). Nous procédons à une amélioration du contraste afin de mieux distinguer les sphérulites.

¹ Matlab R2016a



Figure C : Image originale.



Figure D : Image en N&B ajustée.

1.2 Isolation des sphérulites

À partir de l'image en noire en blanc nous allons essayer d'isoler les sphérulites. Pour cela nous avons remarqué que, du fait de leur microstructure dendritique, les sphérulites apparaissent sur l'image comme un assemblage de niveau de gris très différents dans un petit nombre de pixel (voir Figure E). Ainsi en utilisant l'algorithme de Sobel², nous sommes en mesure de mettre en lumière les zones le gradient dont le NdG est maximum (voir Figure F), c'est-à-dire repérer les zones où le NdG varie beaucoup.

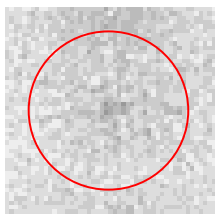


Figure E : Zoom sur une sphérulite, le cercle rouge représente la sphérulite.

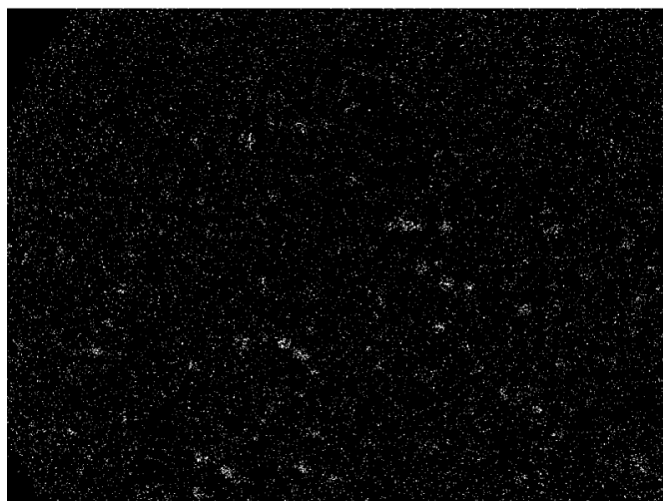


Figure F : Image en N&B après la méthode Sobel, les zones en blanc sont les zones où le NdG varie beaucoup.

Mais cela n'est pas suffisant pour repérer les sphérulites car les zones en question sont juste des assemblages de points ; Nous allons donc procéder à deux moyennage successif. Le premier est fait en faisant appel à la fonction `blockproc`³ qui permet d'effectuer une fonction (définie par l'utilisateur) sur un block (une sous-zone) de l'image (dans notre cas un carré de 3x3 pixel). Nous avons choisi de calculer la déviation standard dans chaque block, nous obtenons ainsi de façon plus prononcée les zones où le gradient du NdG a beaucoup varié

² <https://fr.mathworks.com/help/images/ref/edge.html>

³ <https://fr.mathworks.com/help/images/ref/blockproc.html>

(voir Figure G). Le deuxième moyennage permet d'éliminer les petites zones blanches qui ne sont pas des sphérulites et fait appel au filtre médian⁴ sur une zone de 9x9 pixels (voir Figure H).

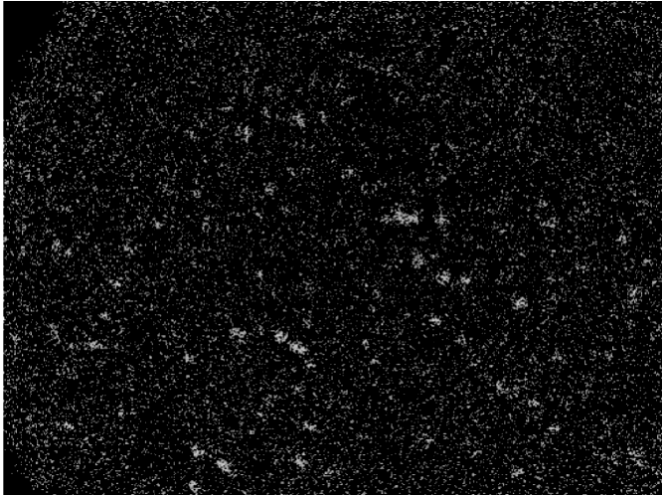


Figure G : Image en N&B après le 1^{er} moyennage.

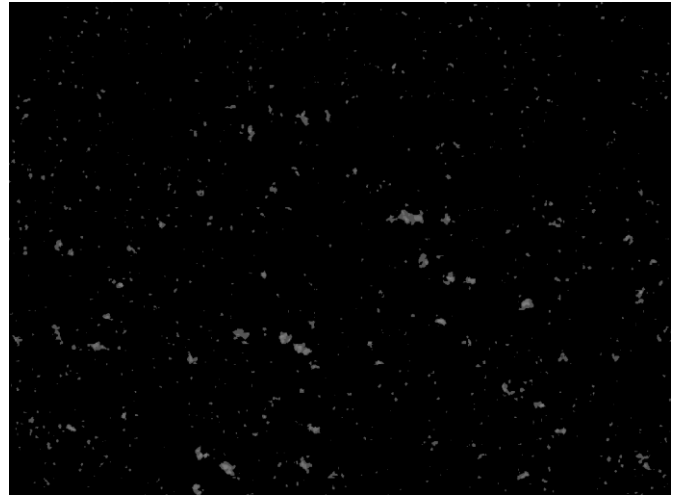


Figure H : Image en NdG après le 2^{ème} moyennage.

Nous obtenons une image en NdG qu'il nous faut ensuite convertir en binaire (0=noir, 1=blanc), nous utilisons pour cela la fonction *im2bw*⁵. Nous comblons ensuite les possibles trous dans les sphérulites avec la fonction *imfill*⁶ (voir Figure I).

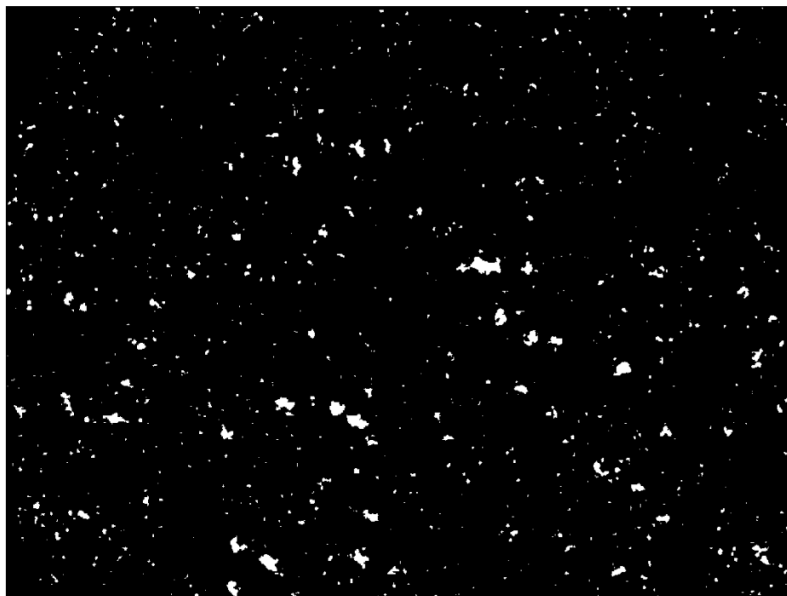


Figure I : Image à la fin du traitement.

1.3 Analyse des régions

Nous obtenons ainsi une image composée de zones blanches qui représente les sphérulites. Malheureusement toutes les zones ne sont pas des sphérulites, nous allons donc devoir procéder à un tri parmi toutes les zones blanches. Au préalable nous déterminons les propriétés (aire, circularité,...) des zones blanches avec la fonction

⁴ <https://fr.mathworks.com/help/images/ref/medfilt2.html>

⁵ <https://fr.mathworks.com/help/images/ref/im2bw.html>

⁶ <https://fr.mathworks.com/help/images/ref/imfill.html>

*regionprops*⁷. Puis nous éliminons les zones ayant des aires trop petites et ne pouvant donc pas être des sphérulites (la limite est arbitraire et a été choisi en fonction de la taille des sphérulites après un traitement de 30 min à 825 °C, elle vaut 100). En plus de devoir être assez grandes, nous vérifions que les zones soient assez circulaires pour être des sphérulites, nous vérifions ainsi que la circularité (Eccentricity sur matlab) est inférieure à une limite définie par nos soins (0.9). À la fin du traitement nous récupérons les coordonnées du centre de masse de chaque zone identifiées, ce qui nous donne la position des sphérulites dans l'image.

Les deux paramètres (aire et circularité) ont été ajustés pour permettre la meilleure détection possible des sphérulites, mais induit de nombreux faux positifs (des régions identifiées comme des sphérulites mais qui n'en sont pas, voir Figure J).

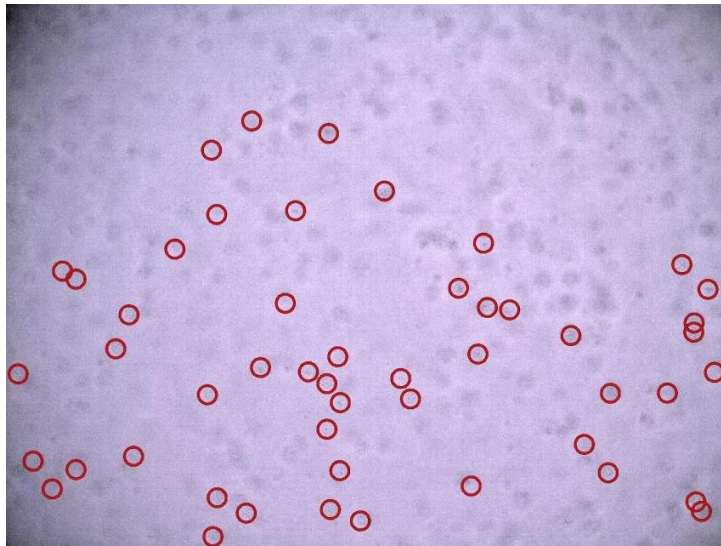


Figure J : Image originale où les zones repérées ont été entourées en rouge.

1.4 Concaténation des images

Un des moyens que nous avons trouvés pour résoudre ce problème est de prendre en compte les résultats des images adjacentes (au-dessus et au-dessous). En effet, avec le Keyence comme nous prenons des photos à différentes hauteurs, la position d'une sphérulite ne varie pas d'une image à une autre mais s'estompe quand la sphérulite n'est pas dans le plan focal de l'image. Nous faisons donc le postulat que les zones induisant des faux positifs ne se trouvent pas exactement au même endroit d'une image à l'autre.

Pour identifier les « vraies » sphérulites nous comparons les positions (X et Y) de toutes les zones identifiées dans toutes les images. En commençant par la 1^{ère} zone identifiée sur la 1^{ère} image, nous créons un paquet avec les autres zones qui ont des coordonnées proches de la zone identifiées ($\pm 5\%$, choix arbitraire qui peut être ajusté au besoin, variable nommée *approx*). Nous obtenons donc un tableau regroupant les zones ayant les mêmes coordonnées (voir Tableau A)

⁷ <https://fr.mathworks.com/help/images/ref/regionprops.html>

X	1	1,01	1	1,02	1	1,04	...
Y	1	0,99	1,01	1	1	1,02	...
Z	1	2	3	5	8	50	...
N	1	53	110	201	350	2513	...

Tableau A : Tableau regroupant les zones possédant des coordonnées proches de celle de la 1^{ère} sphérulite. X : position des abscisses, Y : position des ordonnées, Z : numéro de l'image où est identifiée la zone, N : numéro de la zone considérée parmi toutes celles identifiées sur les autres images.

Comme il est possible de voir dans le Tableau A, nous regroupons ainsi des zones qui ont des positions Z très différentes mais les mêmes X/Y. Cela veut dire qu'il peut y avoir plusieurs sphérulites à des hauteurs différentes. Nous allons donc créer des sous-tableaux pour séparer ces différents sphérulites.

Pour cela nous allons regarder la dérivée des Z (fonction *diff*⁸ sur Matlab) du tableau précédent, nous obtenons ainsi l'espacement entre les différentes zones. Ainsi en supposant que chaque sphérulite est séparée d'au moins 10 images (une sphérulite fait environ 10 µm de diamètre soit environ 10 images successives, variable *lim_diff*), nous pouvons tester avec la dérivée le nombre d'image séparant chaque zone. Si une zone est séparée de plus de 10 images, le test sera positif (valeur = 1) et nous créerons un nouveau sous-tableau (voir Tableau B).

Z	1	2	3	5	8	50	...
dérivé Z		1	1	2	3	42	...
Test		0	0	0	0	1	...

Et après séparation

X	1	1,01	1	1,02	1
Y	1	0,99	1,01	1	1
Z	1	2	3	5	8
N	1	53	110	201	350

Et

X	1,04	...
Y	1,02	...
Z	50	...
N	2513	...

Tableau B : Droite : tableaux montrant la dérivée en Z et le résultat du test d'espacement. Gauche : Sous-tableaux obtenus après la séparation du tableau initial.

Nous réalisons ensuite la moyenne des X, Y, Z pour chaque sous-tableau que nous plaçons dans un tableau résumé regroupant les moyennes issues de chaque sous-tableau ainsi que le nombre de zones considérées dans chaque entités (voir Tableau C).

X _{moy}	1,006	1,04	...
Y _{moy}	1	1,02	...
Z _{moy}	3,8	50	...
Nb d'image/zone	5	1	...

Tableau C : Tableau résumé regroupant les différentes zones associées à la zone initiale considérée.

Nous recommandons cette étape de comparaison pour toutes les zones non encore comparées dans cette première étape et ce jusqu'à temps que toutes les zones aient été comparées. À la fin de cette vérification, nous obtenons un tableau regroupant les différentes zones représentant les différentes zones d'intérêt. Cependant, chacune de ces zones n'est pas une sphérulite car de nombreux artefacts (ombres, bulles,...) de l'image sont

⁸ <https://fr.mathworks.com/help/matlab/ref/diff.html>

considérés, par le programme, comme telle et doivent être écartés de la liste. Nous devons donc faire un dernier tri parmi ces zones. Pour cela, nous utilisons le fait que les sphérulites font environ 10 μm de diamètre et ne sont donc correctement en focus que sur une hauteur de quelques microns (quelques images). Ainsi nous allons donc décider que toutes les zones apparaissant dans un nombre d'image consécutives inférieur à 5 (variable *lim_nb*) sont considérées comme des artefacts et ne sont pas vraiment des sphérulites.

Pour résumer dans cette étape nous disposons de 3 paramètres, nous permettant d'ajuster la définition des zones d'intérêts :

- *approx* qui nous permet d'ajuster la proximité entre les centres de zones des différentes images (valeur usuelle = 0,05)
- *lim_diff* qui nous permet d'ajuster l'espacement entre les zones (valeur usuelle = 10)
- *lim_nb* qui nous permet d'ajuster le nombre d'image suffisant pour considérer un sphérulite (valeur usuelle = 5)

Avec ce programme nous obtenons la position et le nombre de sphérulite contenues dans un volume de verre.

1.5 Vérification

Afin de vérifier que les sphérulites que nous trouvons correspondent bien à des zones où il y vraiment des sphérulites. Nous superposons avec le logiciel ImageJ⁹ des cercles de diamètre 20 pixels sur les positions trouvées par le programme dans les images correspondantes. Nous pouvons ainsi voir si le cercle placé correspond bien à la localisation d'une sphérulite (voir Figure K) ou pas (voir Figure L). Ainsi nous estimons l'erreur sur le nombre total de sphérulites à moins de 10 %.

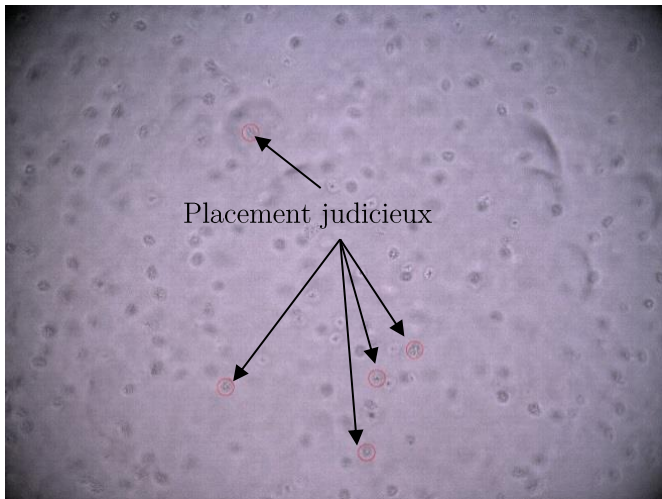


Figure K : Image 16 sur 300 d'un échantillon nucléé pendant 64h à 720°C.



Figure L : Image 218 sur 300 d'un échantillon nucléé pendant 64h à 720°C.

Nous avons aussi compté manuellement le nombre de sphérulite sur certains échantillons où le nombre de sphères était limité. L'accord entre comptage automatique et manuel s'est avéré très cohérent (voir Figure M) en utilisant les paramètres de bases (*approx* = 0,05, *lim_nb* = 5, *lim_diff* = 10).

⁹ <https://imagej.nih.gov/ij/>

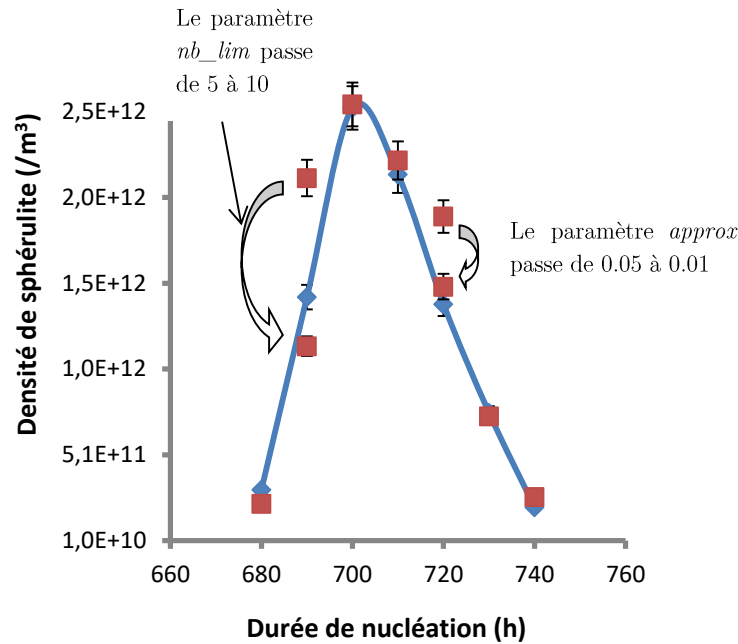


Figure M : Comparaison entre le comptage manuel (en bleu) et le comptage automatique (en rouge). Pour un point nous avons illustré le changement du paramètre *approx*.

Cependant, quand un point ne semble pas cohérent avec les autres, nous pouvons passer le paramètre *approx* à 0,01 pour vérifier si le nombre de sphérulite trouvé n'augmente pas. En effet, nous avons remarqué que quand le nombre trouvé augmentait cela signifiait que du bruit (i.e. des variations intenses du niveau de gris sur 1 ou 2 pixels) était présent sur les images originales, ainsi la macro va « trouver » plus de sphérulites et le résultat global va augmenter. Par contre quand le résultat diminue cela provient du fait que les conditions pour trouver une sphérulite sont plus strictes et donc que le résultat est plus précis. Cette vérification fonctionne bien (voir Figure M). Si malgré cette vérification le point n'est toujours pas cohérent avec le reste nous pouvons passer le paramètre *lim_nb* à 10 afin d'affiner encore plus le résultat, car ce paramètre contrôle le nombre d'images successives minimum ou une sphérulites doit être trouvée afin de la compter « officiellement » comme une sphérulite.

Il est bon de noter que le résultat obtenu par le traitement automatique des images dépend grandement la qualité des images originales (bruit, vibration, paramètres du mode HDRHR,...). Nous veillerons donc à obtenir les images les plus nettes possibles lors de l'acquisition.

1.6 Représentation 3D des sphérulites

Connaissant les positions des différentes sphérulites grâce à notre macro, nous pouvons représenter en 3D la position des sphérulites avec Matlab (voir Figure N et Figure O). Pour cela nous venons tracer des sphères dont le diamètre de 10 μm est constant et a été décidé en se basant sur la taille réelle des sphérulites (le traitement de céramisation dans cette partie de l'étude est resté constant et est de 30 min à 825 °C).

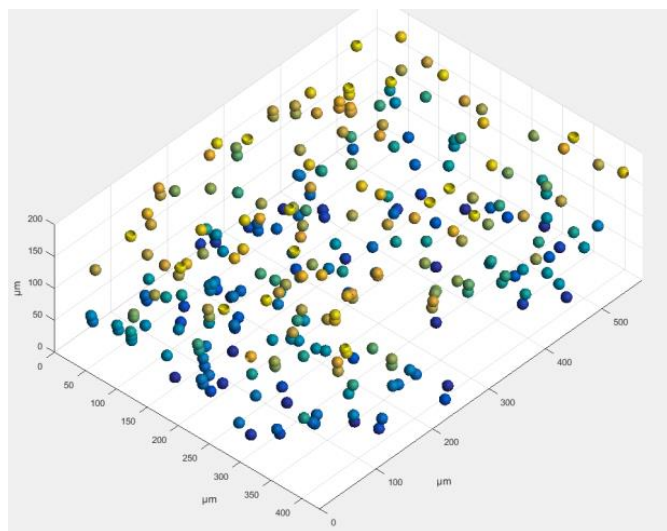


Figure N : Représentation 3D d'un échantillon de B_2S_3 -16 nucléé pendant 16 h à 720 °C.

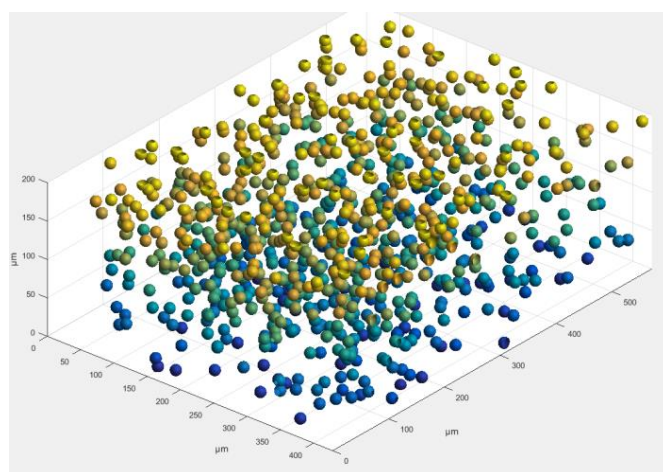


Figure O : Représentation 3D d'un échantillon de B_2S_3 -16 nucléé pendant 216 h à 720 °C.

2 Tableau des données SEPB

Le tableau ci-dessous montre les données ayant permises de sélectionner les essais de SEPB valides. Pour rappel, un échantillon est considéré comme valide quand : la variation sur d est $< 10 \%$, les 2 angles de préfissure et fissure sont peu différents et $< 10^\circ$. Les données en rouge surlignent la cause du rejet, les données en verte sont celles qui ont été reportées dans le chapitre 2.

Nom d'échantillon	d (μm)	Angles préfissure/fissure ($^\circ$)	Type de propagation	S (mm^2)	K_{IC} ($\text{MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$)	K_{IC}^{app} ($\text{MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$)
B ₂ S ₃ -A_1	$1428 \pm 5 \%$	3 et $1^\circ/3$ et 1°	Instable	X	0,57	X
B ₂ S ₃ -A_2	$1531 \pm 5 \%$	11 et $6^\circ/4$ et 5°	Instable	X	0,56	X
B ₂ S ₃ -A_3	$1646 \pm 3 \%$	14 et $4^\circ/3$ et 1°	Instable	X	0,65	X
B ₂ S ₃ -A_4	$1573 \pm 29 \%$	1 et $5^\circ/1$ et 6°	Instable	X	0,56	X
B ₂ S ₃ -A_N_1	$1412 \pm 2 \%$	11 et $4^\circ/-2$ et 4°	Instable	X	0,50	X
B ₂ S ₃ -A_N_2	$1528 \pm 2 \%$	11 et $7^\circ/-12$ et 7°	Instable	X	0,55	X
B ₂ S ₃ -A_N_3	$1906 \pm 2 \%$	23 et $18^\circ/-9$ et 15°	Stable	5,364	0,35	0,58
B ₂ S ₃ -A_N_4	$2212 \pm 13 \%$	22 et $-20^\circ/15$ et -22°	Stable	3,348	0,55	0,51
B ₂ S ₃ -A_N_5	$2289 \pm 8 \%$	9 et $3^\circ/3$ et 1°	Instable	X	0,57	X
B ₂ S ₃ -A_N_6	$1886 \pm 4 \%$	-24 et $-19^\circ/-11$ et 10°	Instable	X	0,69	X
B ₂ S ₃ -A_N_C30m_1	$2442 \pm 6 \%$	-17 et $-1^\circ/-20$ et	Instable	X	0,32	X
B ₂ S ₃ -A_N_C30m_2	$2001 \pm 5 \%$	0 et $-1^\circ/-1$ et 1°	Instable	X	0,65	X
B ₂ S ₃ -A_N_C2h_1	$1561 \pm 3 \%$	1 et $3^\circ/-4$ et -5°	Instable	X	0,67	X
B ₂ S ₃ -A_N_C2h_2	$1880 \pm 3 \%$	-3 et $5^\circ/-6$ et 6	Instable	X	0,72	X

Tableau D : Analyses des échantillons SEPB.

3 Propagation de la fissure durant le DCDC

Photomontage pris pendant la propagation d'une fissure en DCDC dans l'échantillon B₂S₃-A_N_C_30m.

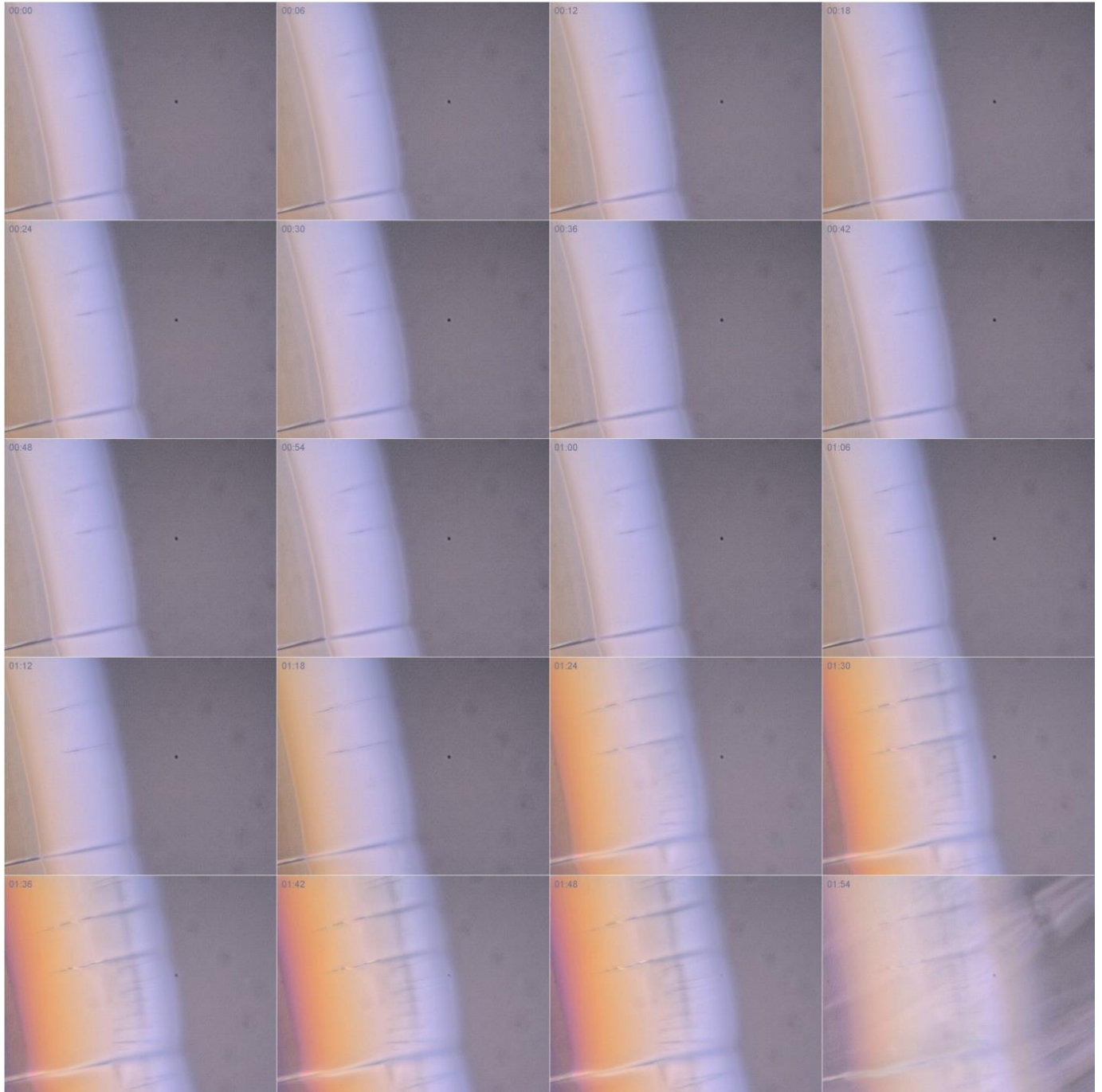


Figure P : Montage d'images prises à 6 secondes d'intervalles montrant l'avancée d'une fissure dans le volume du matériau. À la fin de la séquence la fissure a cassé le matériau.

Titre : Elaboration de vitrocéramiques et de composites particulaires à matrice vitreuse aux propriétés mécaniques et fonctionnelles innovantes

Mots clés : Verre, vitrocéramique, composite vitreux, fissuration, cicatrisation, phosphorescence

Résumé :

Les verres d'oxydes sont des matériaux très utilisés au quotidien (vitrage, écran de smartphone, contenants alimentaires,...) mais dont la fragilité représente la principale limitation. Il est donc intéressant de trouver de nouveaux moyens afin d'améliorer leur propriétés mécaniques et notamment leur ténacité (i.e. leur capacité à résister à la fissuration). Dans cette thèse, des vitrocéramiques et composites à matrice verres ont été élaborés avec pour objectif principal d'étudier les interactions entre la fissure et les différentes inclusions.

Dans un premier temps, la nucléation et la cristallisation volumique de sphérulites dans un verre du système $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ont été étudiées. Puis, l'influence de la cristallisation sur l'élasticité, la dureté et la ténacité a été mesurée. Il est apparu une augmentation de ces propriétés suite à la cristallisation. Après dopage avec des oxydes de terres rares, le verre a été fonctionnalisé par l'apparition de cristaux phosphorescents à la surface du matériau.

Dans un second temps, l'influence d'un différentiel de coefficient de Poisson (entre la matrice et les inclusions) sur la propagation d'une fissure a été étudiée. Pour cela des composites à particules et matrices vitreuses ont été élaborés par Spark Plasma Sintering (SPS) et étudiés par Double Cleavage Drilled Compression (DCDC). Il a été mis en lumière une déviation de la fissure quand cette dernière arrive à proximité des inclusions vitreuses dans le cas où le coefficient de Poisson de l'inclusion est inférieur à celui de la matrice. Une déviation de moindre importance a été observée dans le cas inverse.

Enfin, des nanocomposites fonctionnalisés par des particules de magnétite (Fe_3O_4) et d'or ont été obtenus suite à un frittage SPS. Les propriétés apportées par ces particules ont permis le chauffage du matériau, respectivement, par induction et par irradiation laser. Dans le deuxième cas, après un traitement laser de 10 min, une cicatrisation partielle de fissures d'indentation a pu être observée.

Title : Elaboration of glass-ceramics and particulates glass matrix composites with innovative mechanical and functional properties

Keywords : Glass, glass-ceramic, glass matrix composite, cracking, healing, phosphorescence

Abstract :

Oxides glasses are used daily (windows, food containers, smartphone screen...) but their brittleness represents their main limitation. Thus it is necessary to find new ways to improve their mechanical properties and especially their toughness (i.e. their ability to resist cracking). In this thesis, glass-ceramics and glass matrix composites have been developed in order to study the interactions between the crack and the various inclusions.

Firstly, the nucleation and volume crystallization of spherulites in a glass of the $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system were studied. Then, the influence of crystallization on elasticity, hardness and toughness was measured. An increase of these properties due to crystallization was observed. After doping with rare earths oxides, the glass was functionalized by surface crystallization of phosphorescent crystals.

Secondly, the influence of a Poisson's ratio differential (between the matrix and inclusions) on the crack propagation was studied. For this purpose, glassy particulate glass matrix composites have been elaborated by Spark Plasma Sintering (SPS) and studied by Double Cleavage Drilled Compression (DCDC). A deviation of the crack in the vicinity of the glass inclusions has been identified in the case where the Poisson's ratio of the inclusion is lower than the one of the matrix. In the opposite case, less important deviations were noticed. Finally, nanocomposites functionalized with magnetite (Fe_3O_4) and gold particles were obtained after a SPS treatment. The properties provided by these particles allowed the material to be heated, respectively, by induction and by laser irradiation. In the second case, after a 10 min laser treatment, a partial healing of indentation cracks could be observed.