

Ecole thématique du GDR-verres

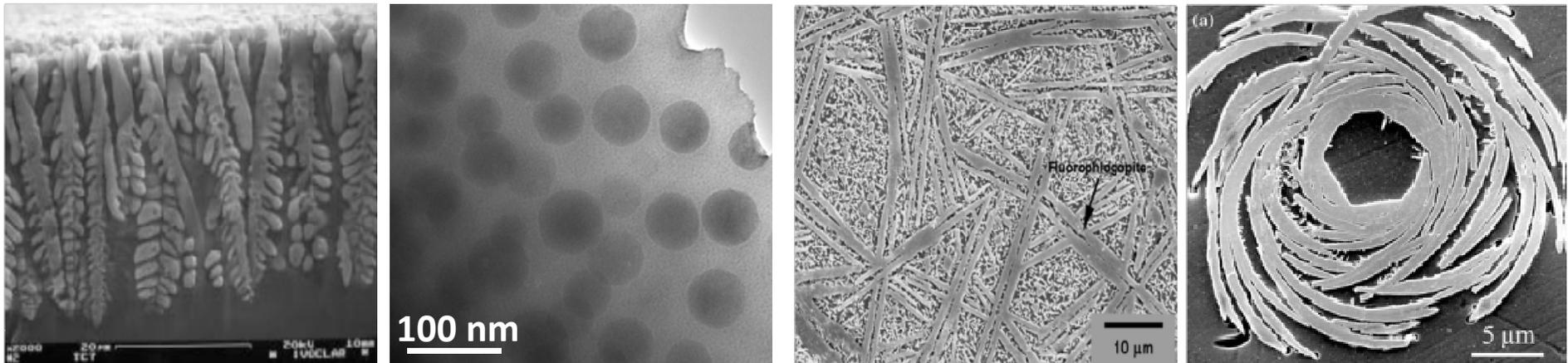
«NUCLEATION ET CRISTALLISATION DES MATERIAUX VITREUX »

Élaboration et contrôle de la microstructure des vitrocéramiques (chapitre 6)

Mathieu Allix

mathieu.allix@cnrs-orleans.fr

Laboratoire CEMHTI, Orléans



14 mai 2013 - Oléron

Plan

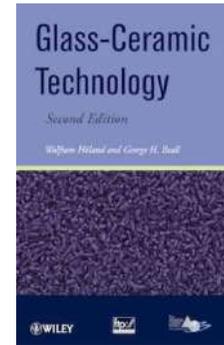
- **Enjeux de la maîtrise de la microstructure dans les vitrocéramiques**
- **Paramètres contrôlables**
 - Composition du verre parent
 - Mécanisme de nucléation/croissance
 - Traitement thermique
- **Procédés d'élaboration**
 - Méthodes classiques (procédé en une ou deux étapes)
 - Procédés originaux (sol-gel, projection plasma/pyrolytique, frittage, cristallisation par laser...)
- **Méthodes de caractérisation**
 - L'analyse thermique (chapitre 8)
 - La diffraction sur poudre (chapitres 7 et 10)
 - Les microscopies (chapitre 9)
 - Les spectroscopies (chapitres 11, 12 et 13)
- **Types de microstructure**
 - Microstructures sphéroïdales (nanocristalline, cellulaire, forme de chou, vestige de démixtion, îlots)
 - Microstructures en aiguilles (château de cartes, aciculaire, dendritique, yoyo, orientée)
- **Contrôle de la microstructure pour la conception de vitrocéramiques**
 - Nucléation en volume
 - Nucléation de surface
 - Double nucléation
- **Conclusion / Perspectives**

Plan

- **Enjeux de la maîtrise de la microstructure dans les vitrocéramiques**
- **Paramètres contrôlables**
 - Composition du verre parent
 - Mécanisme de nucléation/croissance
 - Traitement thermique
- **Procédés d'élaboration**
 - Méthodes classiques (procédé en une ou deux étapes)
 - Procédés originaux (sol-gel, projection plasma/pyrolytique, frittage, cristallisation par laser...)
- **Méthodes de caractérisation**
 - L'analyse thermique (chapitre 8)
 - La diffraction sur poudre (chapitres 7 et 10)
 - Les microscopies (chapitre 9)
 - Les spectroscopies (chapitres 11, 12 et 13)
- **Types de microstructure**
 - Microstructures sphéroïdales (nanocristalline, cellulaire, forme de chou, vestige de démixtion, îlots)
 - Microstructures en aiguilles (château de cartes, aciculaire, dendritique, yoyo, orientée)
- **Contrôle de la microstructure pour la conception de vitrocéramiques**
 - Nucléation en volume
 - Nucléation de surface
 - Double nucléation
- **Conclusion / Perspectives**

Enjeux de la maîtrise de la microstructure

Höland & Beall : « Dans une vitrocéramique, l'influence de la microstructure est aussi importante que celle de la composition chimique »



Microstructure des vitrocéramiques :

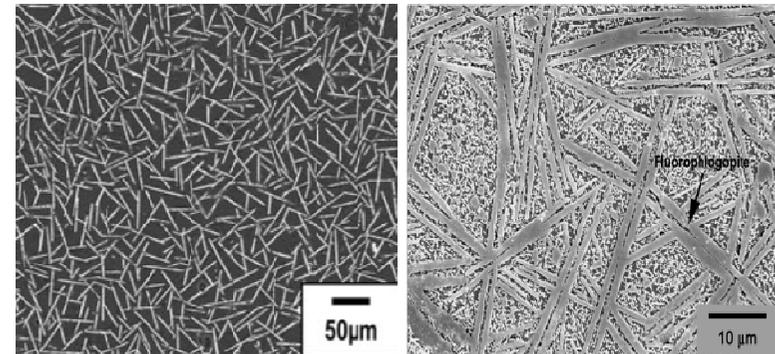
- quantité et distribution des phases cristallines au sein du verre résiduel
- agencement, morphologie des phases cristallines et vitreuses

Contrôle de la microstructure \Rightarrow **Contrôle des propriétés**

Ex : Propriétés mécaniques (J.C. Sangleboeuf) :

Morphologies/tailles spécifiques, orientation préférentielle

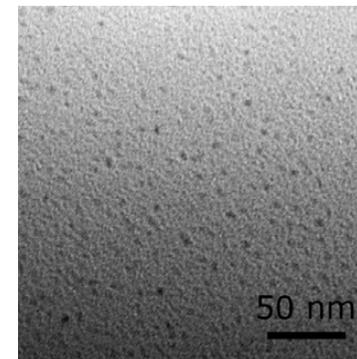
Ex : enchevêtrement de cristaux



Ex : Transparence (M. Allix, Chapitre 17) :

Classiquement : répartition homogène de cristaux nanométriques

\Rightarrow **Forte nucléation volumique / croissance cristalline limitée**



Plan

- **Enjeux de la maîtrise de la microstructure dans les vitrocéramiques**
- **Paramètres contrôlables**
 - Composition du verre parent
 - Mécanisme de nucléation/croissance
 - Traitement thermique
- **Procédés d'élaboration**
 - Méthodes classiques (procédé en une ou deux étapes)
 - Procédés originaux (sol-gel, projection plasma/pyrolytique, frittage, cristallisation par laser...)
- **Méthodes de caractérisation**
 - L'analyse thermique (chapitre 8)
 - La diffraction sur poudre (chapitres 7 et 10)
 - Les microscopies (chapitre 9)
 - Les spectroscopies (chapitres 11, 12 et 13)
- **Types de microstructure**
 - Microstructures sphéroïdales (nanocristalline, cellulaire, forme de chou, vestige de démixtion, îlots)
 - Microstructures en aiguilles (château de cartes, aciculaire, dendritique, yoyo, orientée)
- **Contrôle de la microstructure pour la conception de vitrocéramiques**
 - Nucléation en volume
 - Nucléation de surface
 - Double nucléation
- **Conclusion / Perspectives**

Paramètres contrôlables

❖ Composition du verre parent

- ⇒ Nature des phase cristallines
- ⇒ Type de mécanisme de nucléation croissance
- ⇒ Thermodynamique / cinétique du système

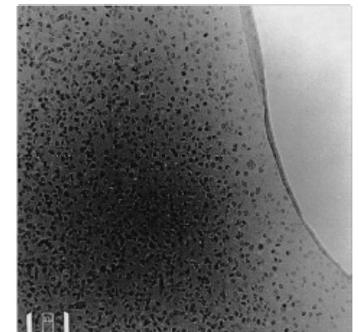
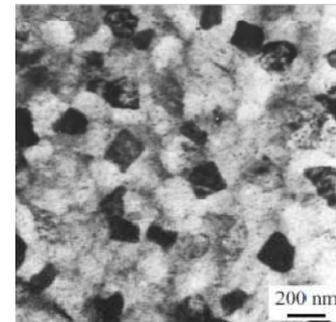
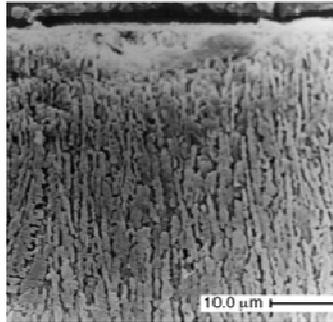
Difficile d'établir a priori la microstructure et les propriétés associées à une formulation

❖ Mécanismes de nucléation / croissance (Chapitre 1 – L.Cormier)

(- cristallisation en surface)

- cristallisation en volume

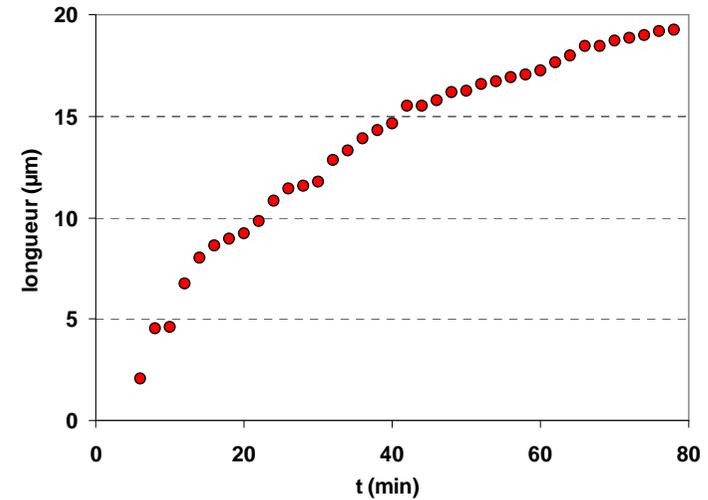
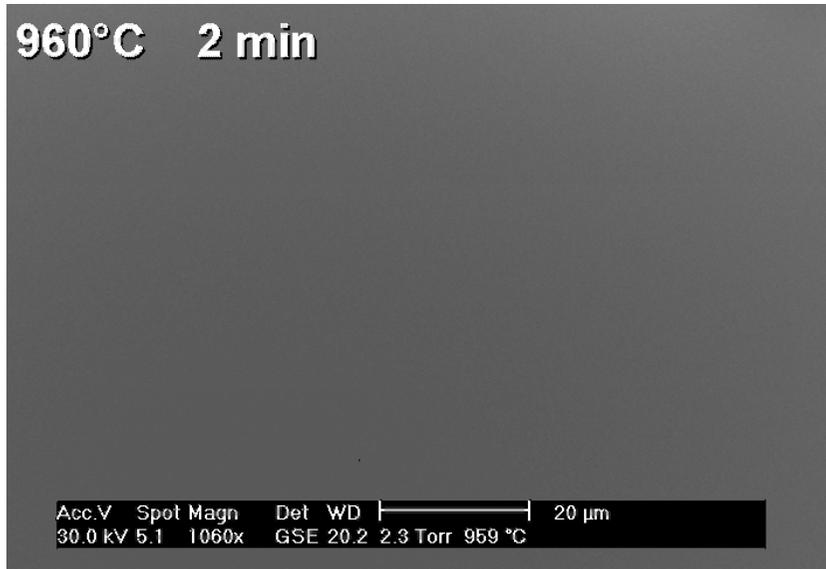
- nucléation homogène (auto-initiée)
- nucléation hétérogène
 - agents nucléants métalliques (Au, Ag, Pt, Pd, etc.)
ou non métalliques (TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 , etc.)
 - séparation de phase ("agents" de démixtion : F...)



Paramètres contrôlables

❖ **Traitement thermique (T, t)** ⇒ (taille, quantité et nature de la (des) phase(s) cristalline(s))

- **Temps de recuit** ⇒ Ex : Etude de dévitrification dans un système de verre E (Thèse M. Hillers, CEMHTI, 2007)

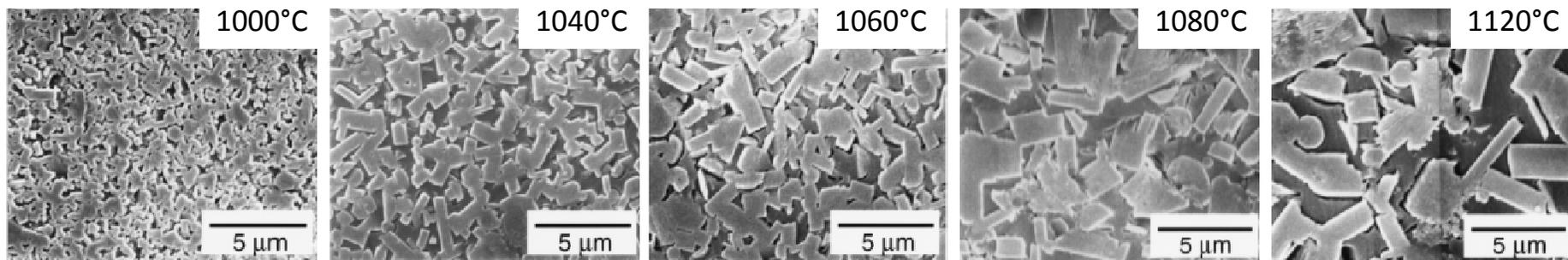


⇒ **Vitesse de croissance cristalline**

Acquisition séquentielle (1i/2min), durée réelle : 78minutes

- Température

Cristallisation de mica – Système $K_2O-MgF_2-MgO-SiO_2$



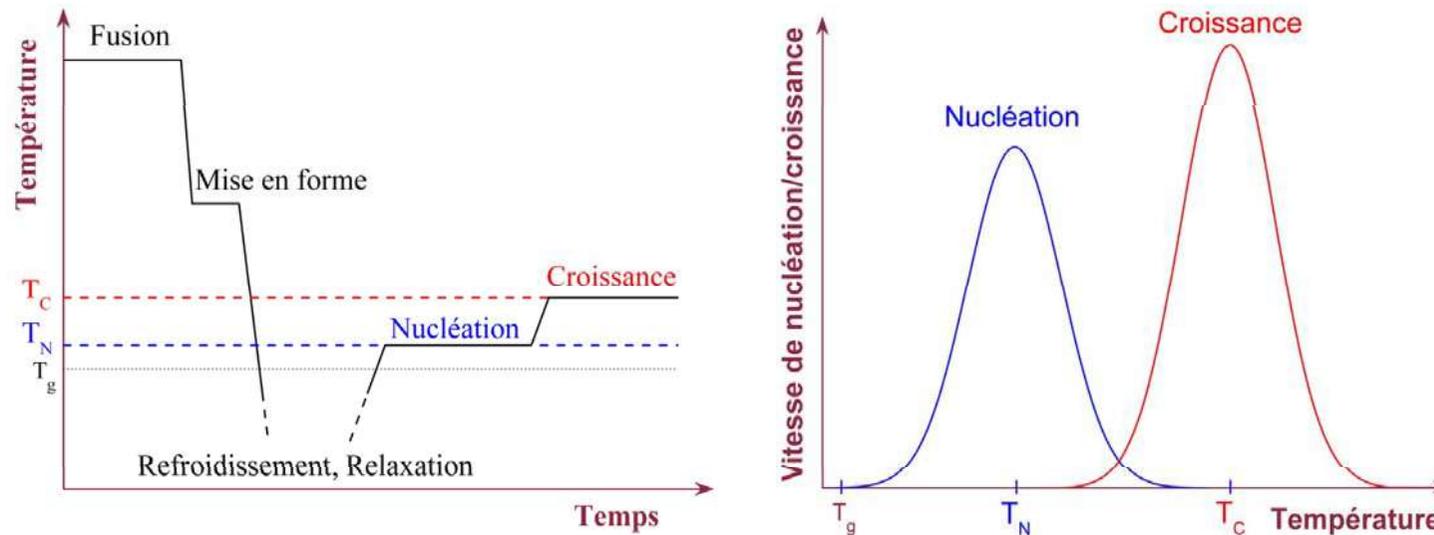
Peterson, Dental Materials (1998) 14, 80

Plan

- **Enjeux de la maîtrise de la microstructure dans les vitrocéramiques**
- **Paramètres contrôlables**
 - Composition du verre parent
 - Mécanisme de nucléation/croissance
 - Traitement thermique
- **Procédés d'élaboration**
 - Méthodes classiques (procédé en une ou deux étapes)
 - Procédés originaux (sol-gel, projection plasma/pyrolytique, frittage, cristallisation par laser...)
- **Méthodes de caractérisation**
 - L'analyse thermique (chapitre 8)
 - La diffraction sur poudre (chapitres 7 et 10)
 - Les microscopies (chapitre 9)
 - Les spectroscopies (chapitres 11, 12 et 13)
- **Types de microstructure**
 - Microstructures sphéroïdales (nanocristalline, cellulaire, forme de chou, vestige de démixtion, îlots)
 - Microstructures en aiguilles (château de cartes, aciculaire, dendritique, yoyo, orientée)
- **Contrôle de la microstructure pour la conception de vitrocéramiques**
 - Nucléation en volume
 - Nucléation de surface
 - Double nucléation
- **Conclusion / Perspectives**

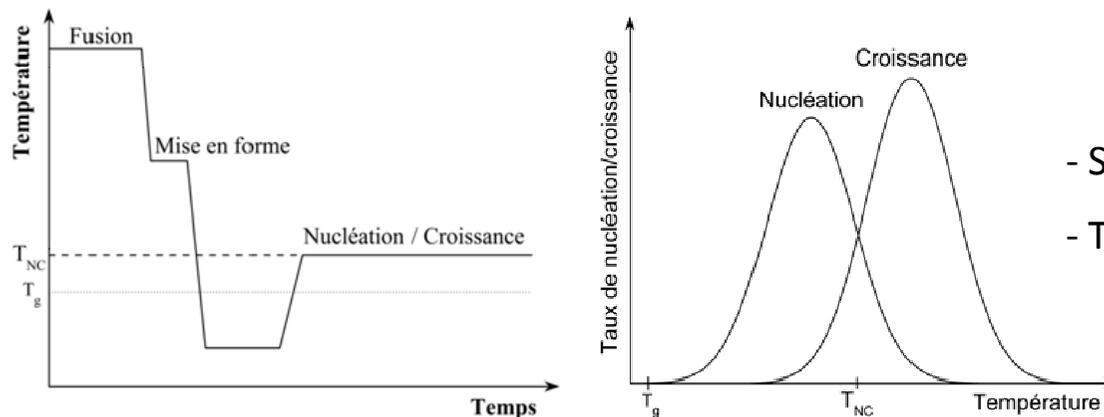
Procédés d'élaboration – Méthode classique

Procédé en deux étapes



1) Nucléation (T_N) 2) Croissance (T_C) \Rightarrow Possibilité de favoriser la nucléation ou la croissance

Si fort recouvrement des courbes de vitesse de nucléation et de croissance \Rightarrow Une seule étape



- Simplification du procédé en 2 étapes
- T_{NC} : T pour vitesse optimale de nucl./crois.

Procédés d'élaboration originaux

❖ Procédé sol-gel (vitrification)

- Compositions réfractaires difficiles à vitrifier de manière classique

⇒ Précurseur amorphe/vitreux sous forme poudre ou massif

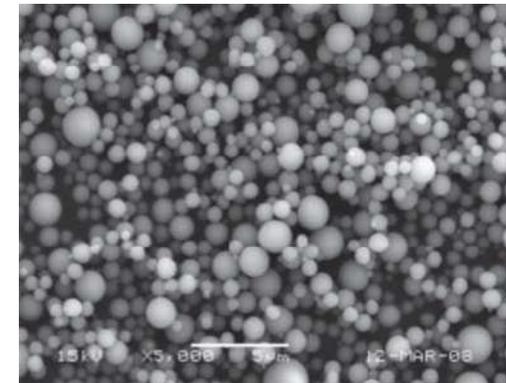
Mais : coût élevé, synthèse longue, porosité dans la vitrocéramique finale

❖ Projection plasma / pulvérisation pyrolytique (vitrification)

- Introduction des précurseurs dans un flux à haute T (ou plasma)

⇒ Les particules fondues sont projetées sur un substrat

⇒ Large panel de matériaux mais dépôt en surface ou faible quantités

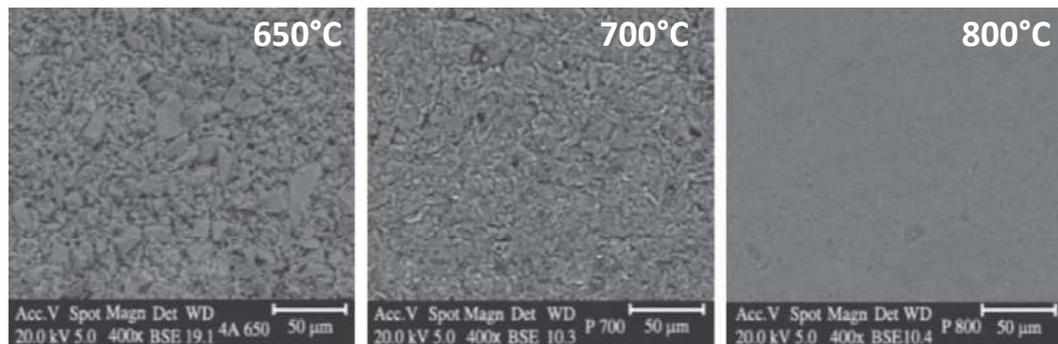


Jung, (2009), *J. Ceram. Process. Res.*, 10, 77

❖ Frittage de poudre (céramisation)

Précurseurs : sol-gel, pulvérisation pyrolytique, cristallisation de surface...

Vitrocéramique LZSA ($\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$).



Montedo, *Materials Research-Ibero-American Journal of Materials* 2009, 12 (2), 197

- Recuit (souvent sous pression)

⇒ **Pièces denses**

(Joints de grain centres de nucléation)

Mais densification difficile

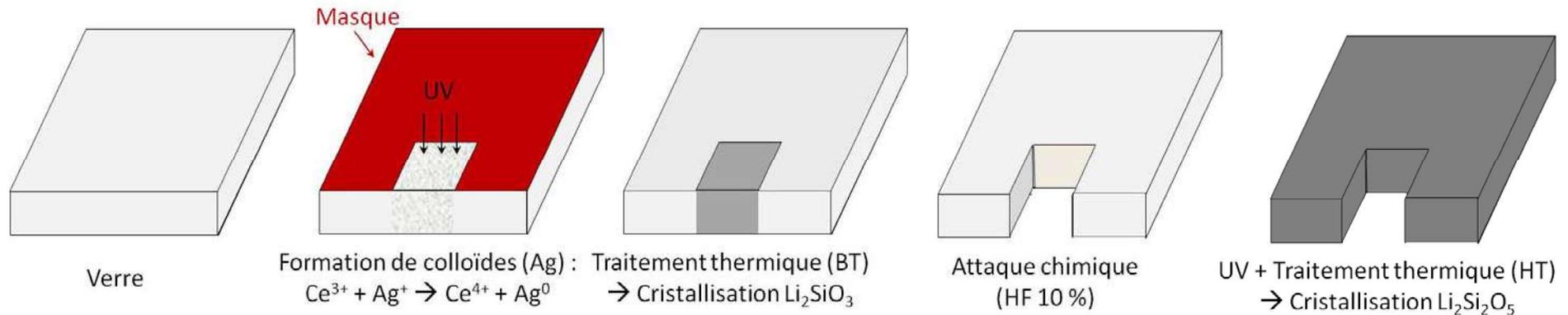
→ Problèmes de porosité

Procédés d'élaboration originaux

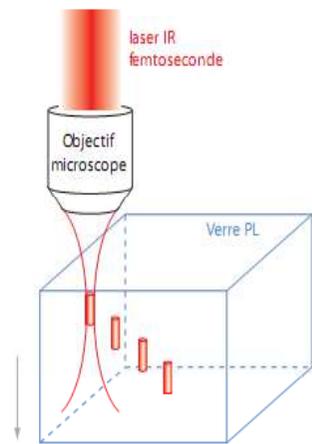
❖ Photothermie / photogravure (⇒ architecture modulable)

Nucléation induite par exposition à un rayonnement (UV)

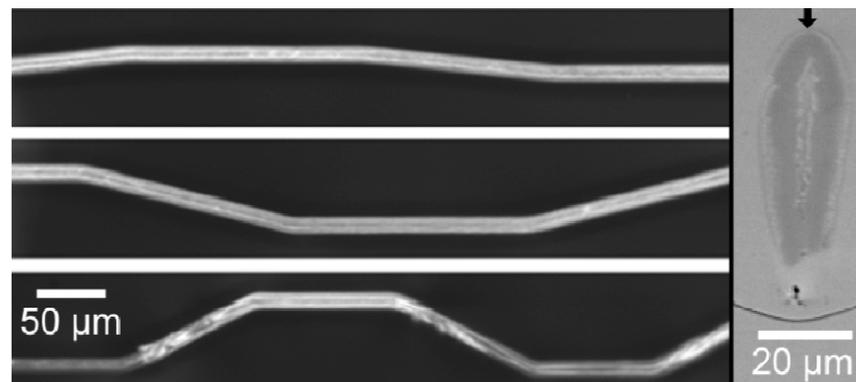
Verres de silicates de lithium + sel d'argent et oxyde de cérium ⇒ photosensibles



❖ Cristallisation par irradiation laser (chapitres 19 et 20, T. Cardinal et M. Lancry)



Focalisation du laser à la profondeur souhaitée et balayage → **Design 3D**



Lignes cristallines de LaBGeO_5 induites par laser femtoseconde

Stone, *Opt. Express*, 2009, 17 (25), 23284

Plan

- **Enjeux de la maîtrise de la microstructure dans les vitrocéramiques**
- **Paramètres contrôlables**
 - Composition du verre parent
 - Mécanisme de nucléation/croissance
 - Traitement thermique
- **Procédés d'élaboration**
 - Méthodes classiques (procédé en une ou deux étapes)
 - Procédés originaux (sol-gel, projection plasma/pyrolytique, frittage, cristallisation par laser...)
- **Méthodes de caractérisation**
 - L'analyse thermique (chapitre 8)
 - La diffraction sur poudre (chapitres 7 et 10)
 - Les spectroscopies (chapitres 11, 12 et 13)
 - Les microscopies (chapitre 9)
- **Types de microstructure**
 - Microstructures sphéroïdales (nanocristalline, cellulaire, forme de chou, vestige de démixtion, îlots)
 - Microstructures en aiguilles (château de cartes, aciculaire, dendritique, yoyo, orientée)
- **Contrôle de la microstructure pour la conception de vitrocéramiques**
 - Nucléation en volume
 - Nucléation de surface
 - Double nucléation
- **Conclusion / Perspectives**

Méthodes de caractérisation

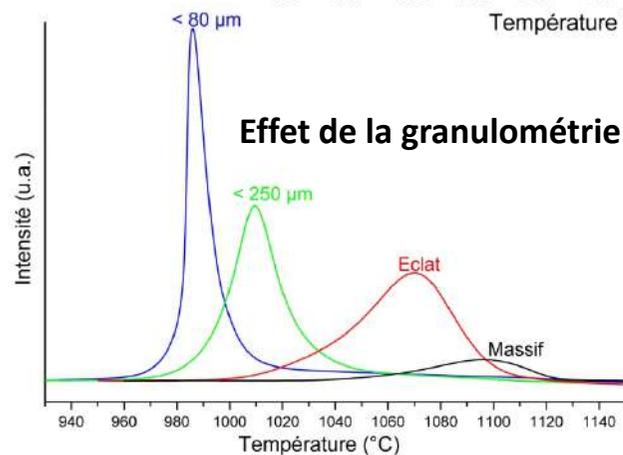
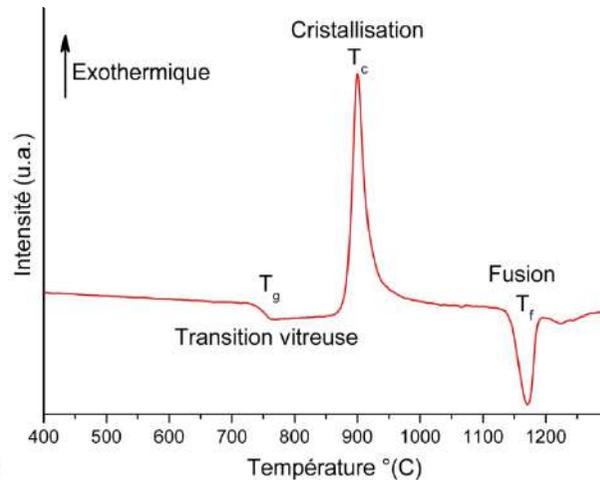
Nombreuses méthodes disponibles \Rightarrow Définir le type d'informations recherchées et les contraintes.

❖ L'analyse thermique (S. Papin, Chapitre 8)

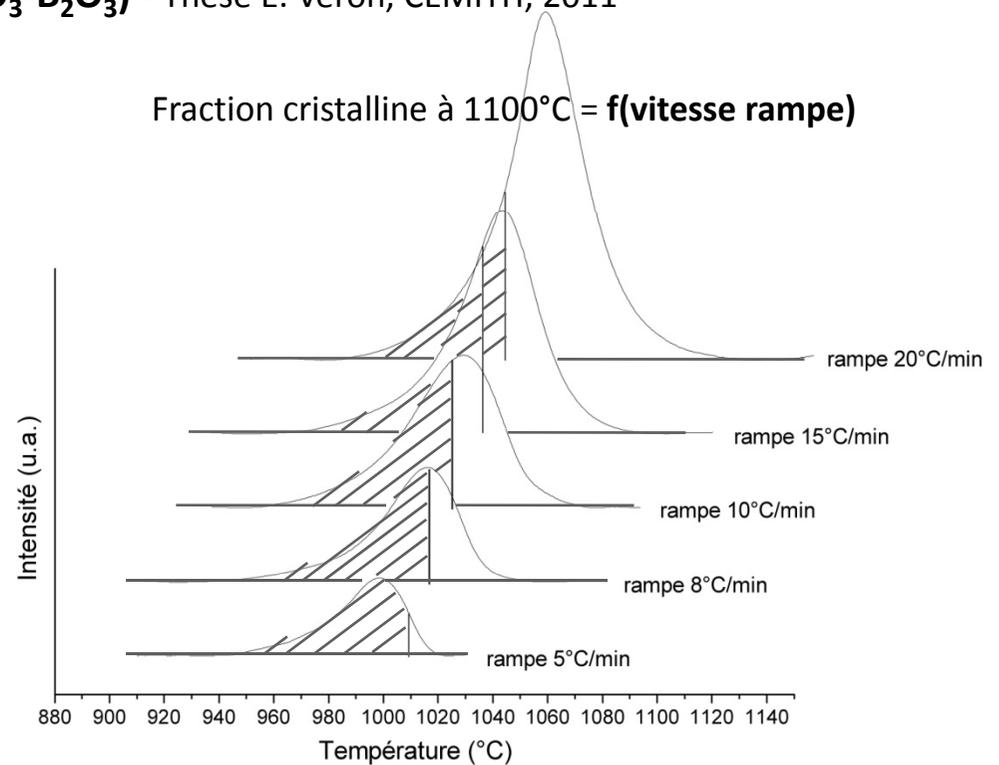
Analyse thermodifférentielle (ATD) - Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) \Rightarrow T_g , T_c , T_f

\Rightarrow Plages de travail pour la cristallisation, cinétiques de cristallisation, mécanisme de cristallisation...

Gehlenite au bore ($\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$) - Thèse E. Véron, CEMHTI, 2011



Fraction cristalline à 1100°C = **f(vitesse rampe)**

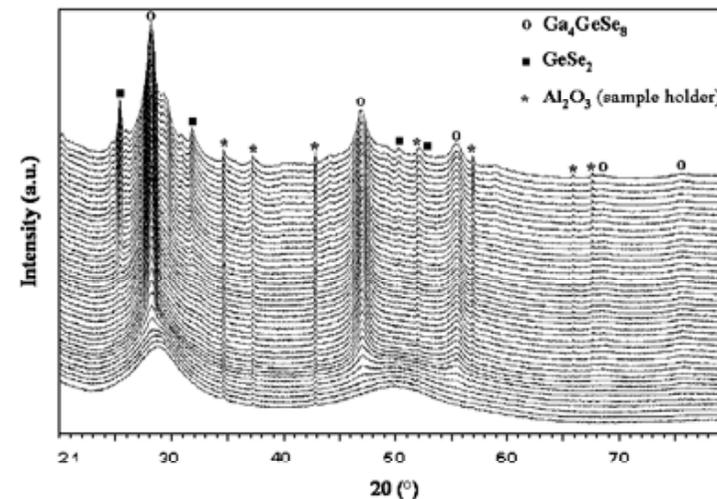
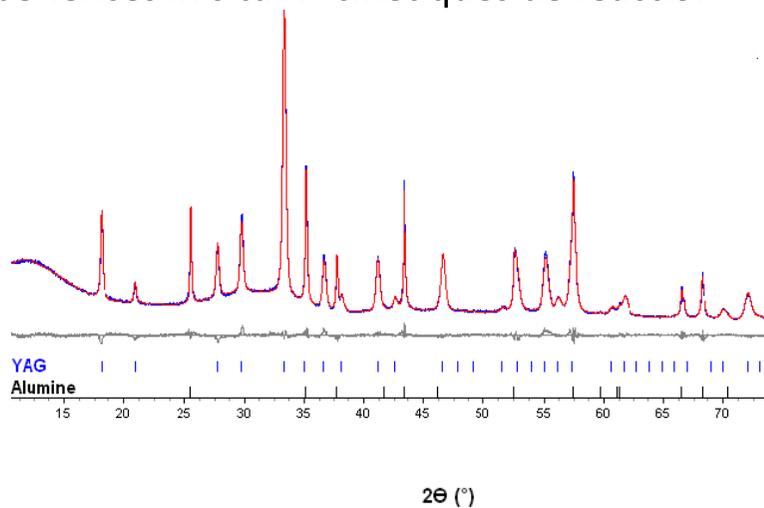


\Rightarrow Nature du mécanisme et cinétique de cristallisation

Méthodes de caractérisation

❖ La diffraction sur poudre (P. Deniard, Chapitre 7)

- RX, neutron, synchrotron \Rightarrow identification des phases cristallines / caractérisation
 - Quantification des phases cristallines et vitreuses, taille, morphologie, texture...
 - Expériences in situ \rightarrow cinétiques de réaction
- } Affinement
Rietveld



- Grands instruments \rightarrow tomographie, SAXS, SANS (C. Levelut, Chapitre 10)

❖ Les spectroscopies

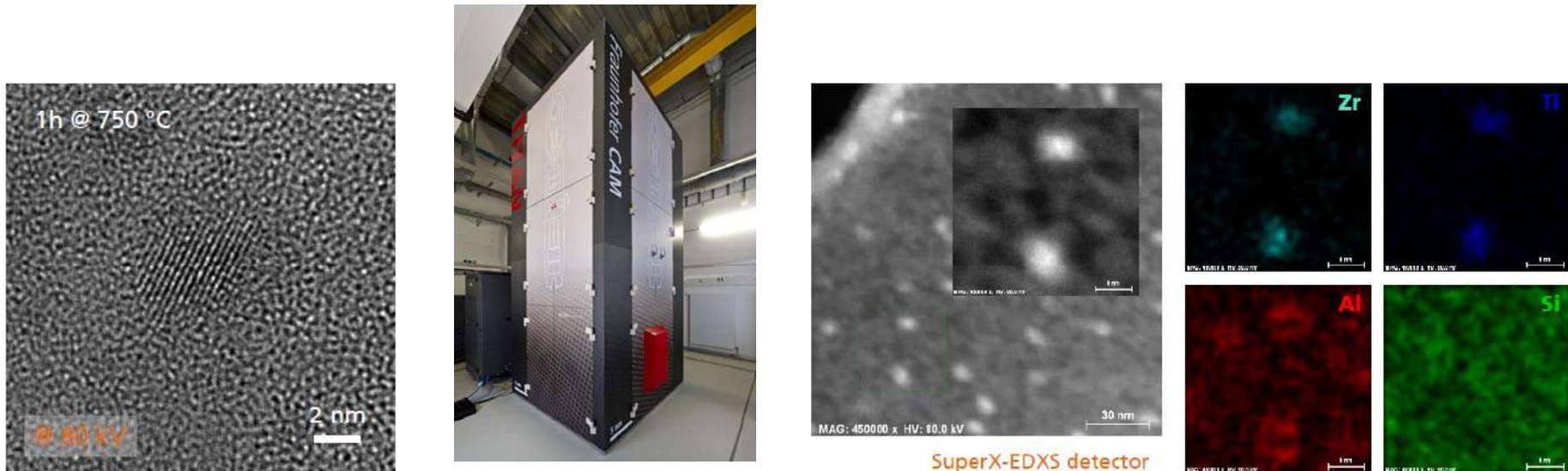
- RMN (T. Charpentier / D. Massiot, chapitre 11)
- Raman (D. de Ligny / D. Neuville, chapitre 12)
- EXAFS (D. Neuville / L. Cormier, chapitre 13)
- Infrarouge...

\Rightarrow Informations sur la structure locale
des phases cristallines et vitreuses

\Rightarrow Cartographie ...

Méthodes de caractérisation

- ❖ **Les microscopies** (N. Menguy, Chapitre 9) : optique, électroniques (balayage, transmission)
 - ⇒ Observations directes de la microstructure (morphologie, répartition des phases)
 - Parfois nécessaire de préparer les échantillons (métallisation, réplique, ultramicrotomie, FIB...)
 - Possibilités d'**études in situ** en température
 - Méthodes d'**analyses** (EDS, EELS) ⇒ Quantification, cartographie
- **Développements récents** (MET FEG) : STEM-HAADF, EFTEM ; basse tension - 60-80kV
 - ⇒ Premières étapes de cristallisation, observation de microstructures fines



Titan3 G2 60-300
Aberration-Corrected HR-TEM/STEM

Plan

- **Enjeux de la maîtrise de la microstructure dans les vitrocéramiques**
- **Paramètres contrôlables**
 - Composition du verre parent
 - Mécanisme de nucléation/croissance
 - Traitement thermique
- **Procédés d'élaboration**
 - Méthodes classiques (procédé en une ou deux étapes)
 - Procédés originaux (sol-gel, projection plasma/pyrolytique, frittage, cristallisation par laser...)
- **Méthodes de caractérisation**
 - L'analyse thermique (chapitre 8)
 - La diffraction sur poudre (chapitres 7 et 10)
 - Les microscopies (chapitre 9)
 - Les spectroscopies (chapitres 11, 12 et 13)
- **Types de microstructure**
 - Microstructures sphéroïdales (nanocristalline, cellulaire, forme de chou, vestige de démixtion, îlots)
 - Microstructures en aiguilles (château de cartes, aciculaire, dendritique, yoyo, orientée)
- **Contrôle de la microstructure pour la conception de vitrocéramiques**
 - Nucléation en volume
 - Nucléation de surface
 - Double nucléation
- **Conclusion / Perspectives**

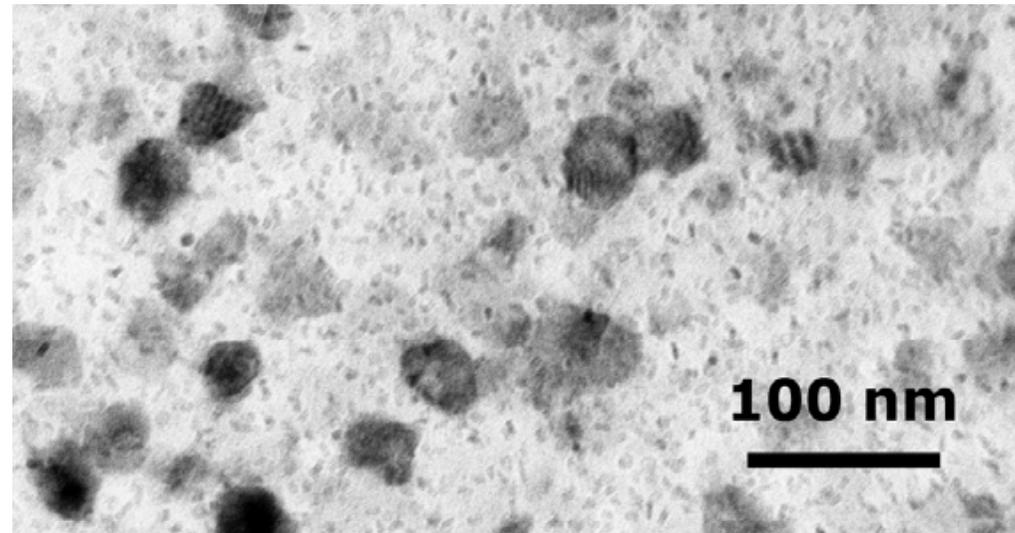
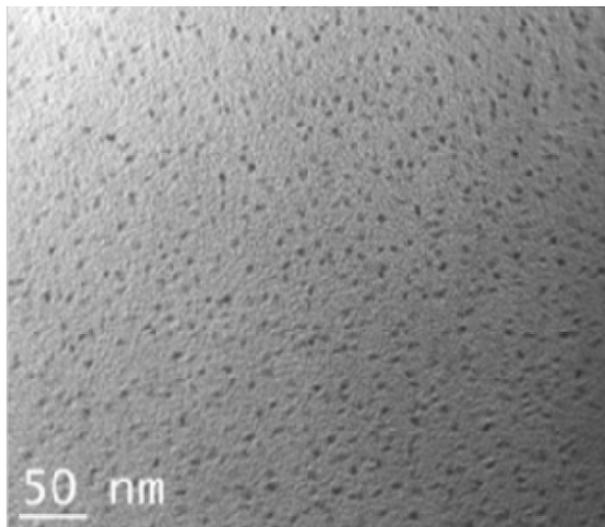
Types de microstructures

Microstructure nanocristalline

Beall (1969), J. Mater. Sci., 4, 340

Premiers exemples de nanotechnologies (avant les nanotubes de carbone...)

- Agents nucléants \Rightarrow Forte nucléation. Peu d'étape de croissance
- Taux de cristallisation variable (qq% - $>90\%$)



- Système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-MgO}$

\Rightarrow Spinelle $(\text{Zn,Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$

- $\text{TiO}_2 \rightarrow$ cristaux ~ 10 nm et $\sim 30\%$ cristaux

\Rightarrow Haute transparence (M. Allix, Chapitre 17)

- Système LAS ($\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) $\Rightarrow \beta$ -quartz

- $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 \rightarrow$ cristaux < 100 nm

\Rightarrow Propriétés (thermo)mécaniques remarquables

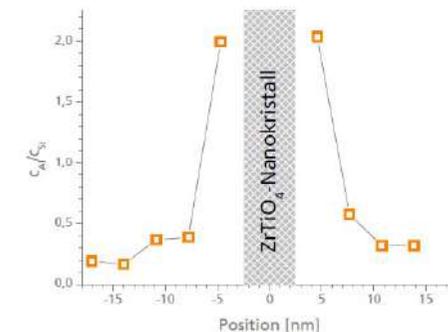
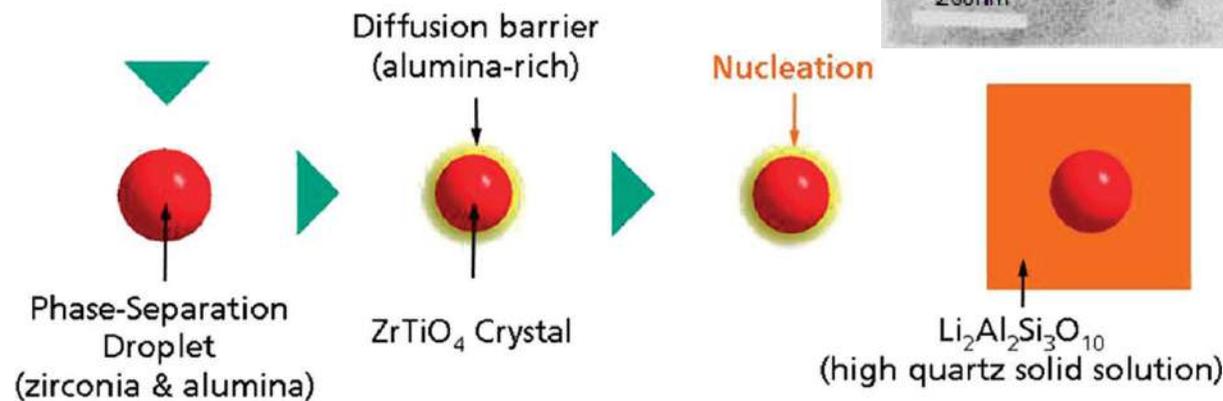
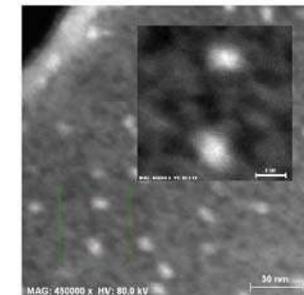
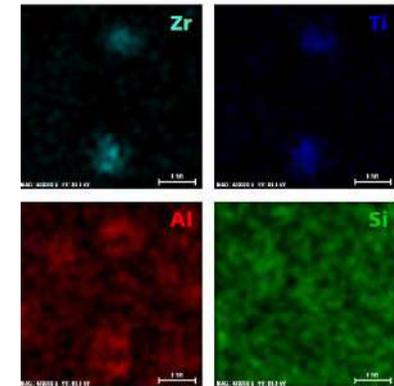
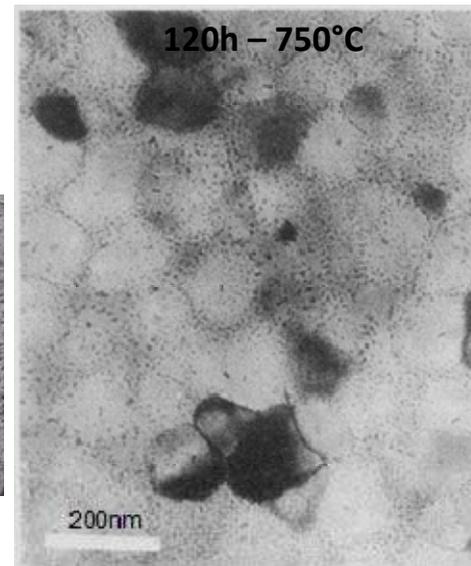
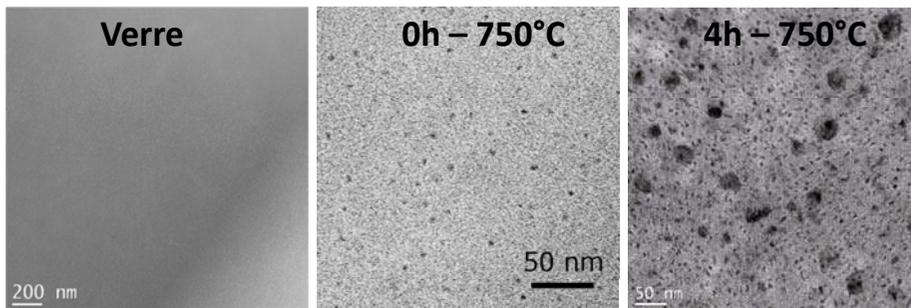
Types de microstructures

Microstructure cellulaire

Comparaison avec la structure d'une cellule organique (fine membrane séparant les cristaux)

Microstructure développée dans les matériaux à bas CTE (β -quartz, β -spodumène), membrane = verre (10%)

- **Système LAS** ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$)
- ⇒ Vitrocéramique de β -quartz



Types de microstructures

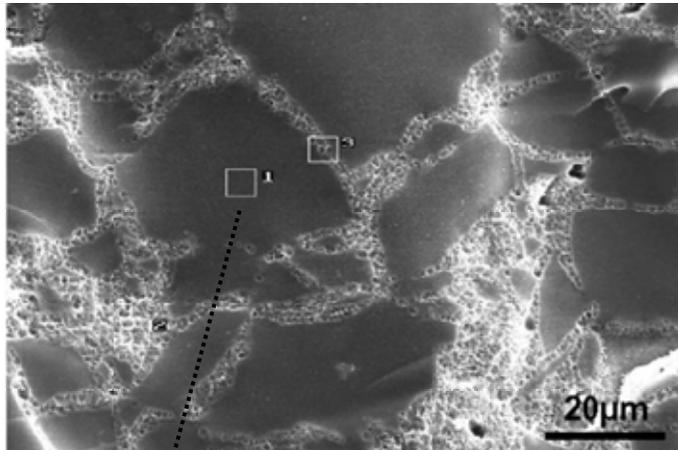
Microstructure en ilots (coast-and-island)

Provient d'une cristallisation de surface (poudre compactée puis frittée)

Cristallisation à partir des interfaces des grains de verre

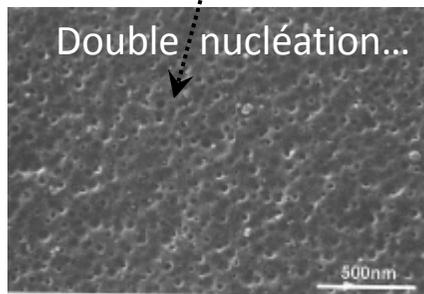
Cristallisation partielle \Rightarrow ilots = verre ; côte = interface cristaux/verre

Holand (2000) J. Biomed. Mater. Res., 53, 297

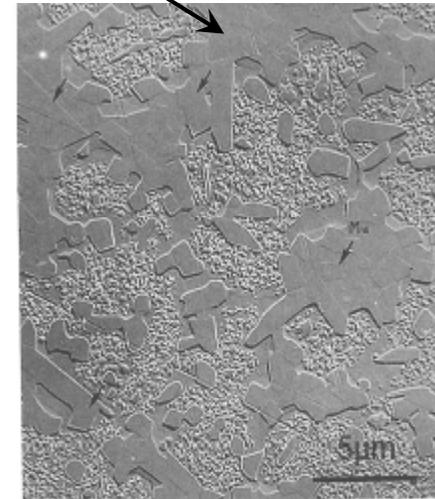


Leucite (KAlSi_2O_6) : opalescence + translucidité

\Rightarrow Applications en restauration dentaire



Cristallisation poussée \Rightarrow
(Neoparies[®], wollastonite)



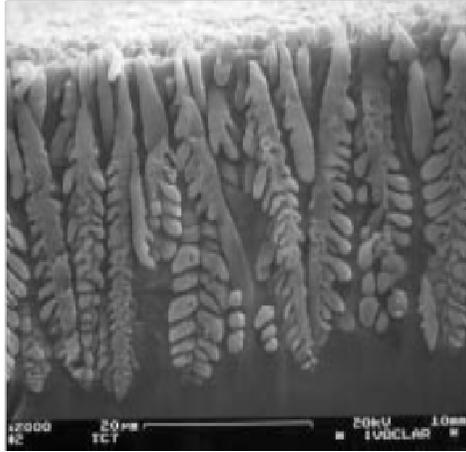
Beall (1982) Adv ceram 4, 301

Pollucite ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) - mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$)



Types de microstructures

Microstructure dendritique



Holand W. (2000) J. Mater. Sci. - Mater. Med., 11, 11

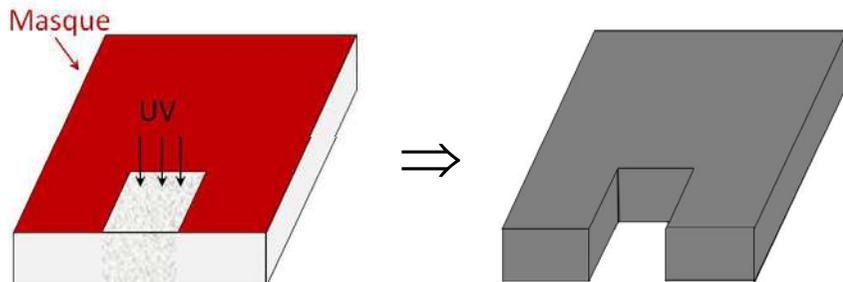
Dendrites :

typiques d'une dévitrification

(non souhaitée lors de l'élaboration du verre)

Cependant : **Fotoceram[®]** : **croissance dendritique contrôlée** (Stookey, métasilicates de lithium)

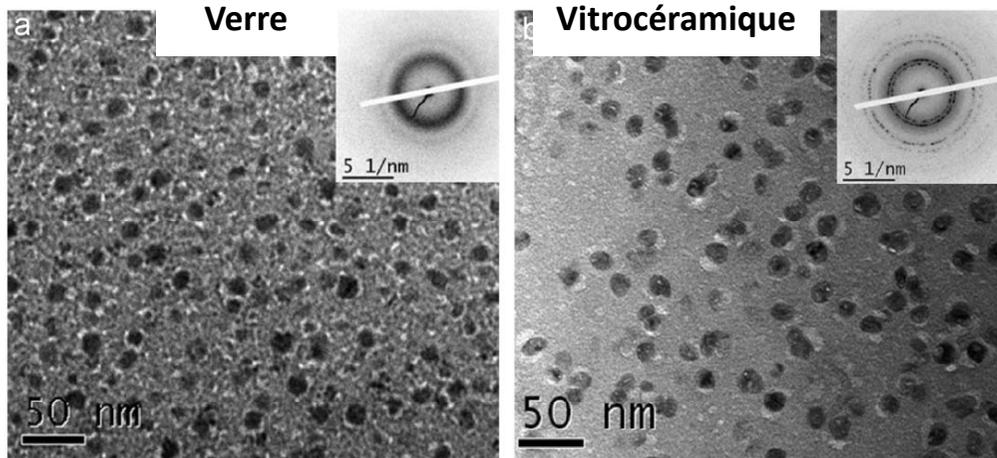
Nucléation photosensible \Rightarrow localisation de la cristallisation puis attaque chimique



Types de microstructures

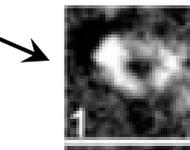
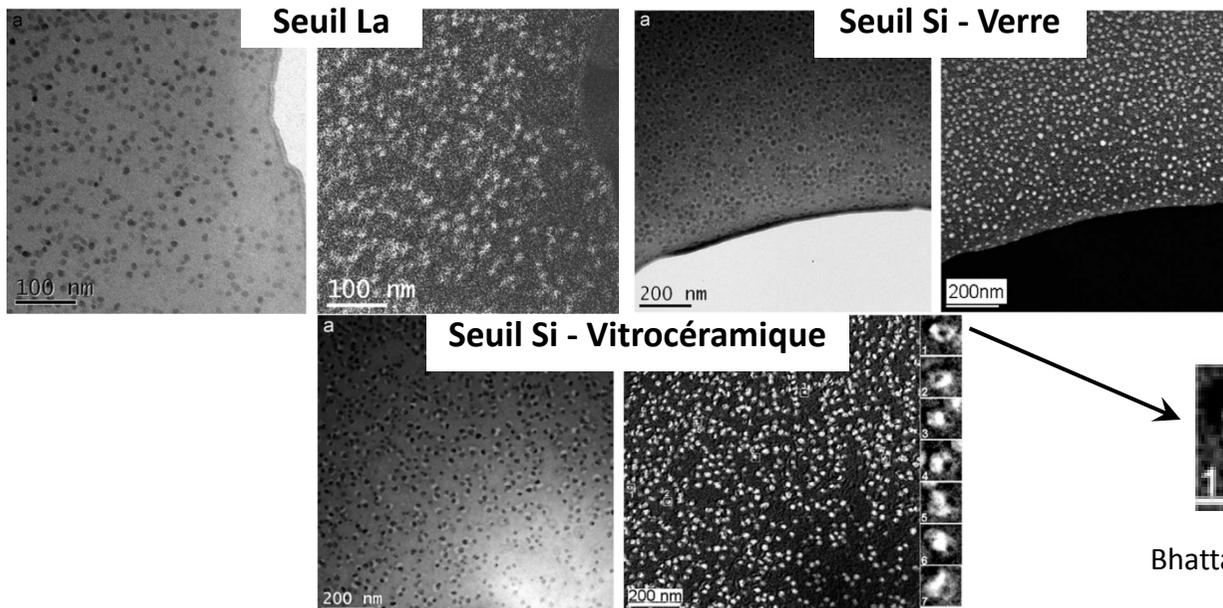
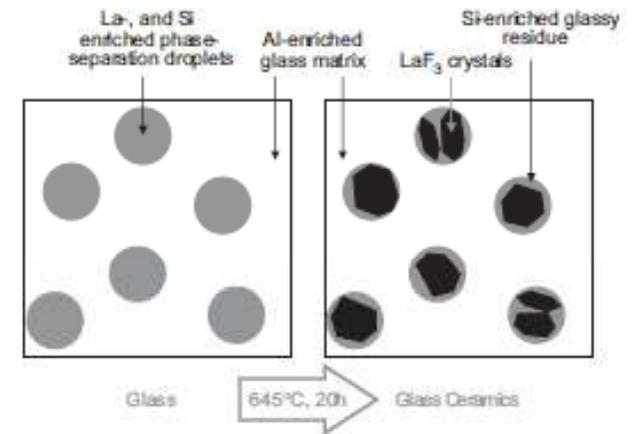
Microstructure vestige d'une séparation de phase (S. Schuller, Chapitre 4)

❖ Système $\text{LaF}_3\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2 \rightarrow \text{LaF}_3$ (M. Mortier, Chapitre 21)



⇒ Forte similitude entre la microstructure du verre démixé et la vitrocéramique

Plus précisément :



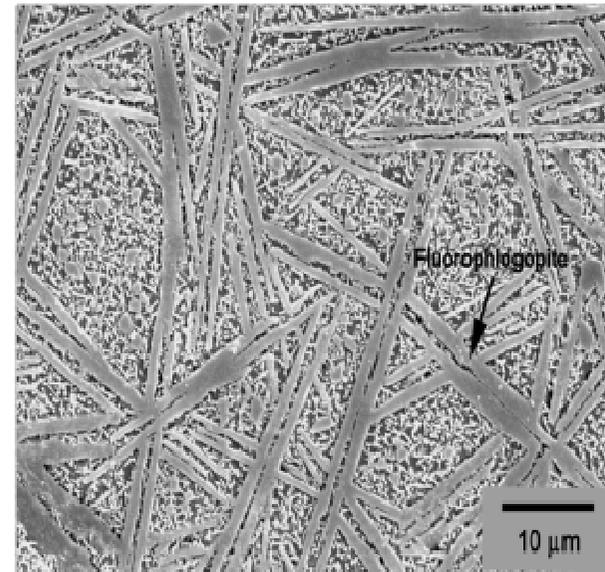
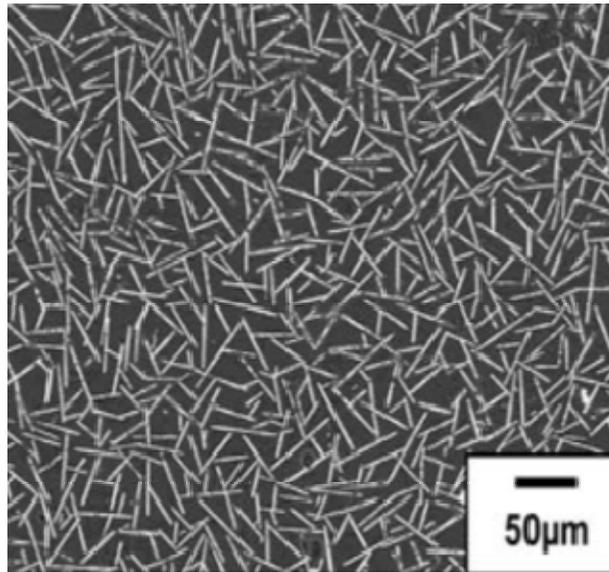
Bhattacharyya, *J Cryst Growth* 2009, 311 (18), 4350

Types de microstructures

Microstructure en château de cartes

❖ **Typique de la cristallisation de mica** (phlogopite $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$)

Nombreux feuillets enchevêtrés



Roy (2009 J. Mater. Sci. - Mater. Med., 20, 51-66 ; Lee (2007) J. Am. Ceram. Soc., 90, 727

⇒ **Propriétés mécaniques** : Arrêt de la propagation de fissures lors de l'usinage

⇒ Fort caractère diélectrique

⇒ Forte étanchéité (hélium)



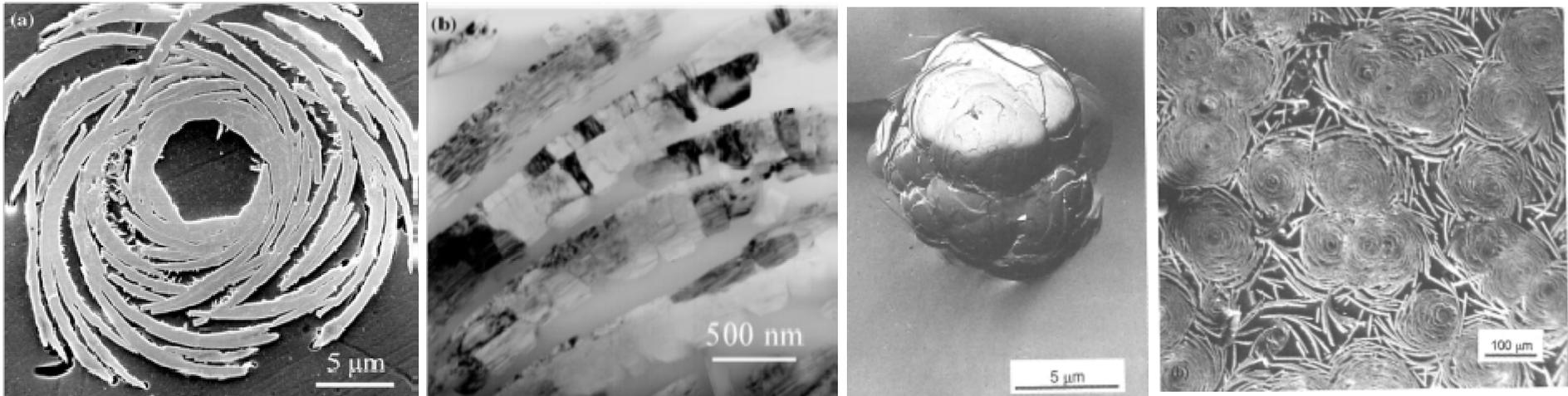
(MACOR®)

Types de microstructures

Microstructure en forme de chou

Lors du développement des **vitrocéramiques de mica** (microstructure en château de cartes) :

⇒ Microstructure surprenante : structure courbe en forme de chou



Gebhardt, (1999) "TEM study on the origin of cabbage-shaped mica crystal aggregates in machinable glass-ceramics." Acta Materialia, 47, 4427

Nombreux travaux (toujours en cours) pour expliquer l'**origine de cette microstructure** :

- Structure cristalline identique
- Température de cristallisation plus basse ($\sim 950^{\circ}\text{C} < 1050^{\circ}\text{C}$)
- **Composition légèrement différente : substitution de Al par Mg (site octa) ⇒ Courbure...**

⇒ Propriétés mécaniques (Bioverit[®] : vitrocéramique bioactive pour la substitution osseuse)

Types de microstructures

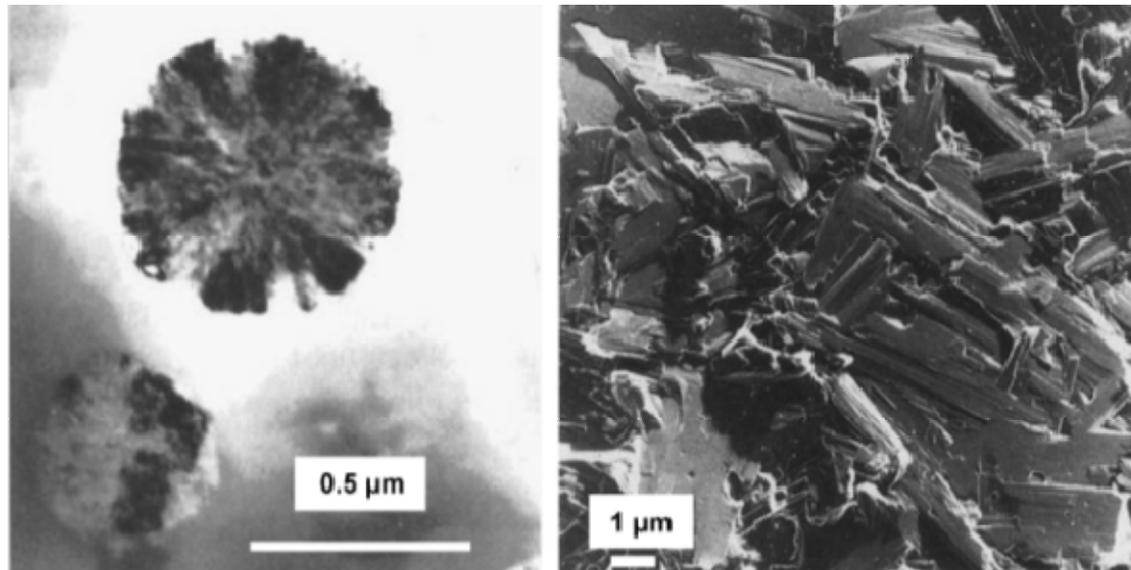
Microstructure aciculaire

Développée pour ses **propriétés mécaniques** (dureté, résistance à la propagation de fissures)

Cas de la canasite fluorée ($\text{Na}_4\text{K}_2\text{Ca}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{F}_4$) : nucléation assurée par la précipitation de CaF_2

Croissance sphérolitique des cristaux de canasite → forme aciculaire.

⇒ **Forte imbrication/enchevêtrement des cristaux** → **Dureté record** ($\sim \text{ZrO}_2$)



Beall G.H. (1991) "Chain silicate glass-ceramics." J. Non-Cryst. Solids, 129, 163-173.

Types de microstructures

Microstructure à cristallisation orientée

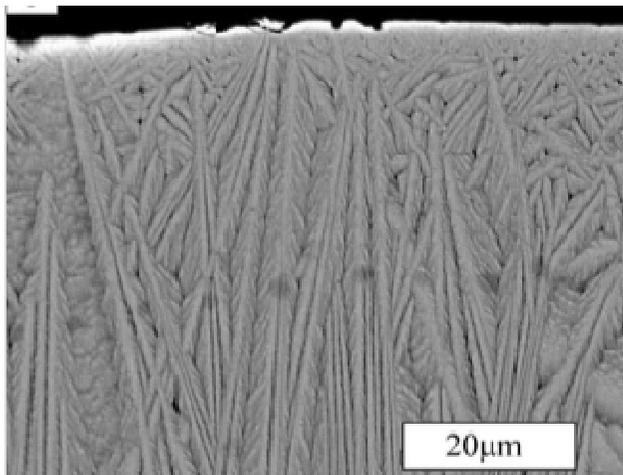
Cristallisation en volume → orientation des cristaux aléatoire

Si **phase cristalline asymétrique** → **degré d'alignement possible**

Ex : extrusion à chaud, cristallisation induite sous laser,
champ magnétique ou électrique...

Anisotropie microstructurale → **anisotropie des propriétés :**

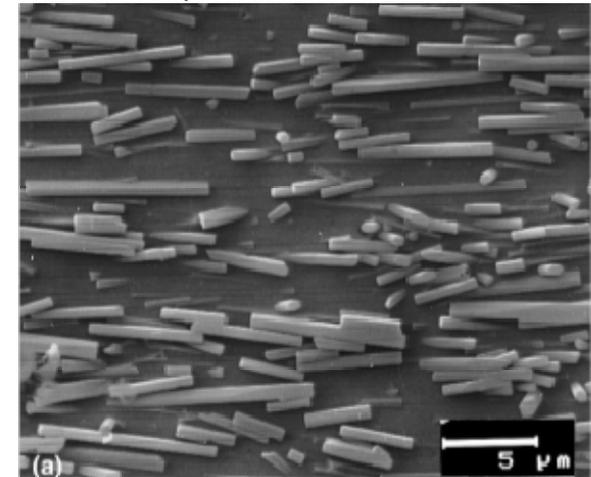
diélectrique ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), électrique ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$), biomimétisme (apatite)...



Rüssel (1997) JNCS, 219, 212

Vitrocéramique de Bi_2GeO_5 , cristallisation \perp surface

Vitrocéramique d'apatite (aiguilles)
obtenues par extrusion à chaud



Atkinson (1975) J. Mater. Sci., 10, 2012-2014

Cristallisation de surface :

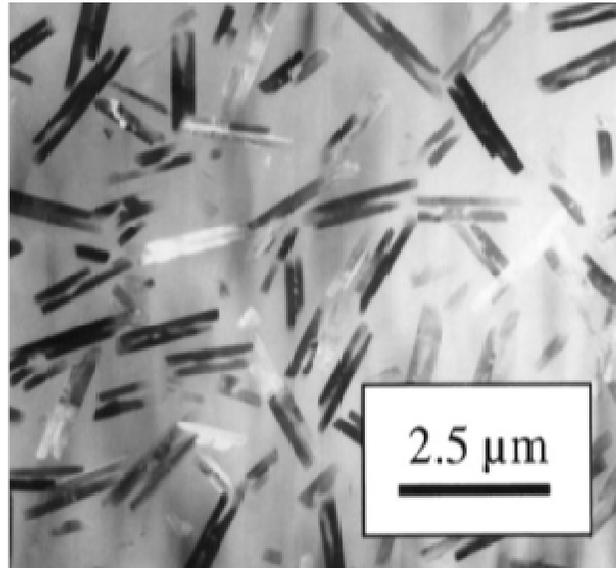
⇒ Orientation \perp surface (anisotropie des vitesses de croissance)

⇒ Augmentation de la résistance mécanique en surface
(\perp croissance cristalline)

Types de microstructures

Microstructure en forme de yoyo

Microstructure originale de cristaux de mica



Hoche (1999) "Crystal morphology engineering in SiO₂-Al₂O₃-MgO-K₂O-Na₂O-F- mica glass-ceramics." Acta Materialia, 47, 735

- Classiquement : mica \Rightarrow plaquettes (cristallisation via norbergite ($Mg_3F_2SiO_4$) métastable)
- Si légère non stœchiométrie \Rightarrow 1) petits cristaux de norbergite avec défauts (phase intermédiaire)
2) croissance épitaxiale de mica à partir de la norbergite avec défauts (\rightarrow partie centrale des yoyos)

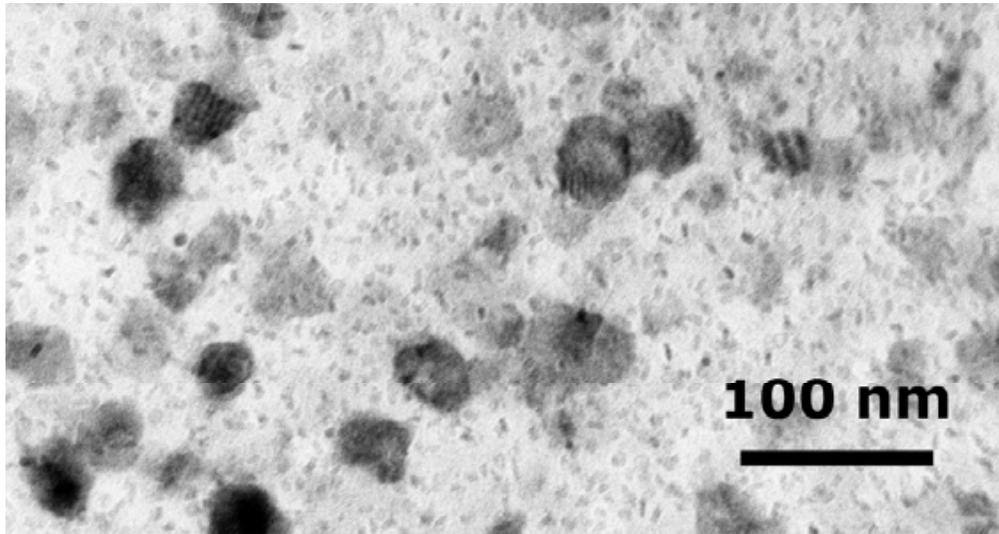
Plan

- **Enjeux de la maîtrise de la microstructure dans les vitrocéramiques**
- **Paramètres contrôlables**
 - Composition du verre parent
 - Mécanisme de nucléation/croissance
 - Traitement thermique
- **Procédés d'élaboration**
 - Méthodes classiques (procédé en une ou deux étapes)
 - Procédés originaux (sol-gel, projection plasma/pyrolytique, frittage, cristallisation par laser...)
- **Méthodes de caractérisation**
 - L'analyse thermique (chapitre 8)
 - La diffraction sur poudre (chapitres 7 et 10)
 - Les microscopies (chapitre 9)
 - Les spectroscopies (chapitres 11, 12 et 13)
- **Types de microstructure**
 - Microstructures sphéroïdales (nanocristalline, cellulaire, forme de chou, vestige de démixtion, îlots)
 - Microstructures en aiguilles (château de cartes, aciculaire, dendritique, yoyo, orientée)
- **Contrôle de la microstructure pour la conception de vitrocéramiques**
 - Nucléation en volume (agents nucléants, séparation de phase)
 - Nucléation de surface
 - Double nucléation
- **Conclusion / Perspectives**

Contrôle de la microstructure pour la conception de vitrocéramiques

❖ Nucléation hétérogène par ajout d'agents nucléants :

système LAS ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) \rightarrow β -quartz / β -spodumène



- CTE phases cristallines <0 (CTE verre >0)
- Faible biréfringence
- Indices verre et cristaux proches

Agents nucléants \Rightarrow Forte nucléation

\Rightarrow Taux de cristallisation variable (qq% - $>90\%$)

\Rightarrow Contrôle de la taille des cristaux ($< 100\text{nm}$)

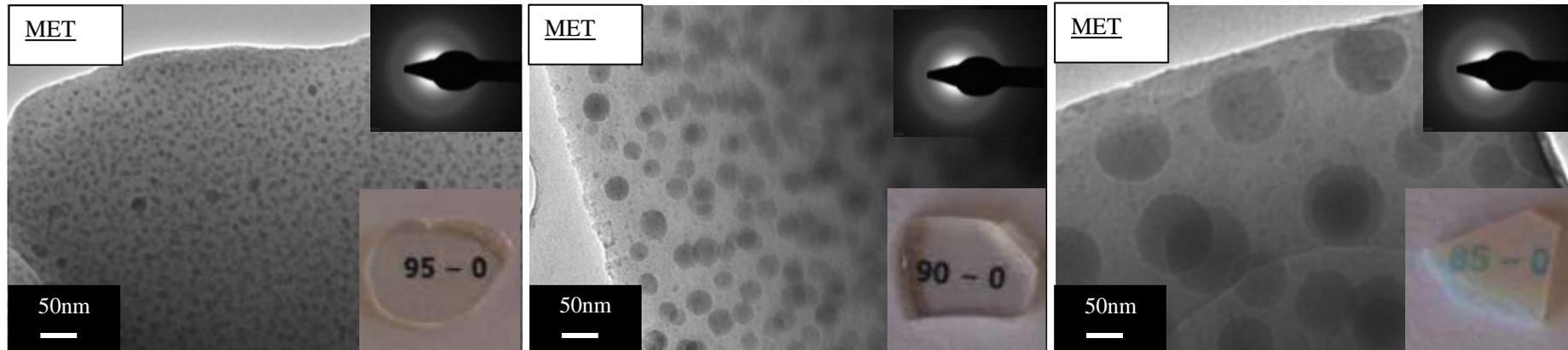
\Rightarrow Vitrocéramiques à propriétés thermomécaniques (CTE ≈ 0) et/ou transparentes



Contrôle de la microstructure pour la conception de vitrocéramiques

Nucléation par séparation de phase \Rightarrow Contrôle de la transparence

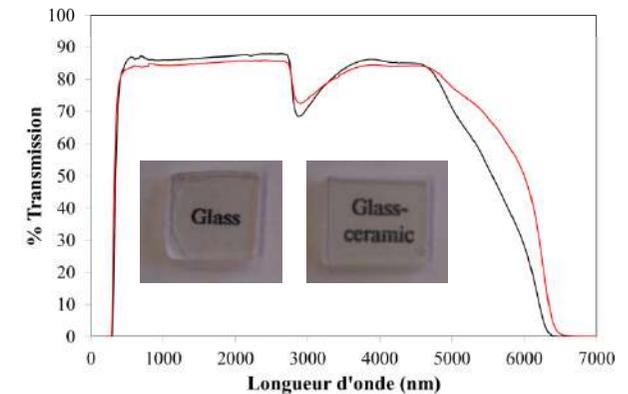
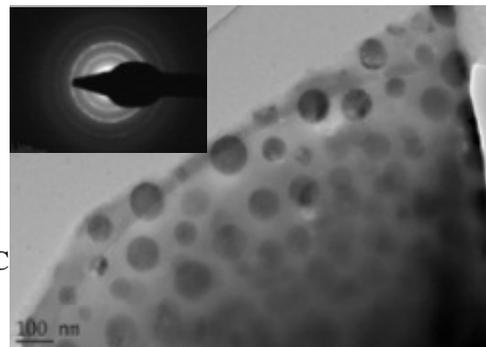
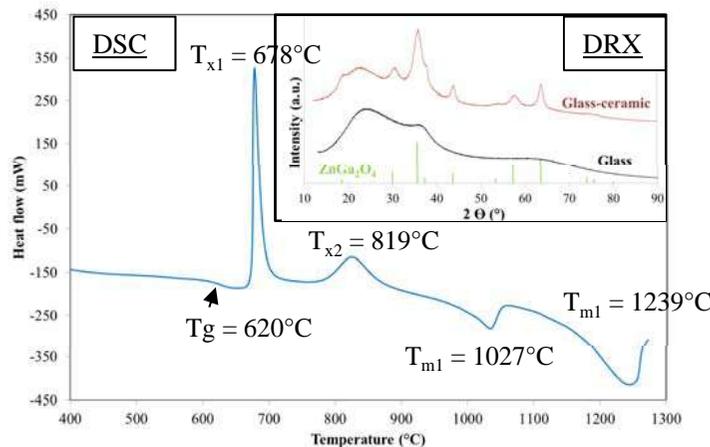
✓ Contrôle de la taille des nodules par la composition : système $(\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2) + \text{Na}_2\text{O}$



Matrice riche en GeO_2 – nodules riches en ZnO , Ga_2O_3

Chenu, brevet (demande n°1351795)-février 2013

\Rightarrow Contrôle de la taille des cristaux



Contrôle de la microstructure pour la conception de vitrocéramiques

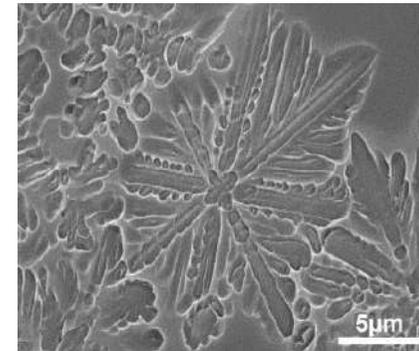
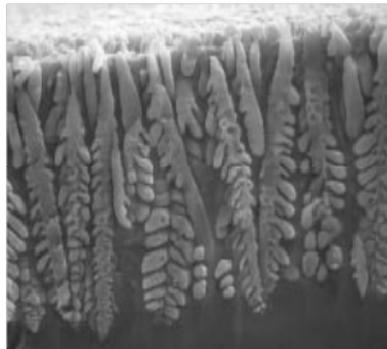
Cristallisation en surface

Système KAS ($K_2O-Al_2O_3-SiO_2$) \Rightarrow cristallisation de leucite ($KAlSi_2O_6$)

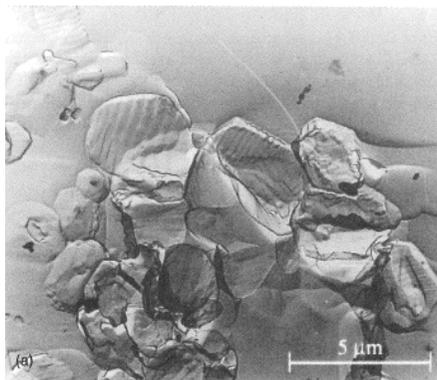
Holand (1995), *JNCS*, 180, 292

Objectif : Biomatériaux (prothèses dentaires)

- Nécessite des vitrocéramiques avec propriétés d'usinabilité + contrôle de la translucidité
- Fort taux de nucléation / faible croissance MAIS cristallisation de surface...



\Rightarrow Broyage fin du verre puis compactage \rightarrow Nombreux interfaces



- Forte cristallisation (30-40%)
- Translucidité
- Opalescence
- Machinabilité (CAD/CAM)

Contrôle de la microstructure pour la conception de vitrocéramiques

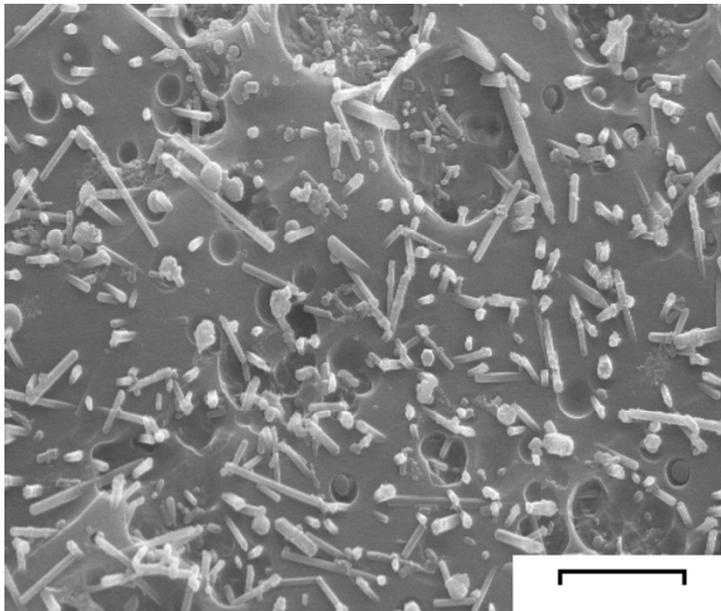
Double nucléation

Systèmes complexes \Rightarrow coexistence de 2 mécanismes de nucléation distincts \Rightarrow 2 phases cristallines

Application : vitrocéramiques pour la restauration dentaire (amélioration des propriétés mécaniques)

Ex : Système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-F}$ \Rightarrow **vitrocéramique de leucite-fluoroapatite**

Holand (2003) Phil. Trans. R. Soc. A, 361, 575



Nucléation de surface \Rightarrow Leucite

Nucléation en volume (séparation de phase) \Rightarrow fluoroapatite

Aiguilles : fluoroapatite

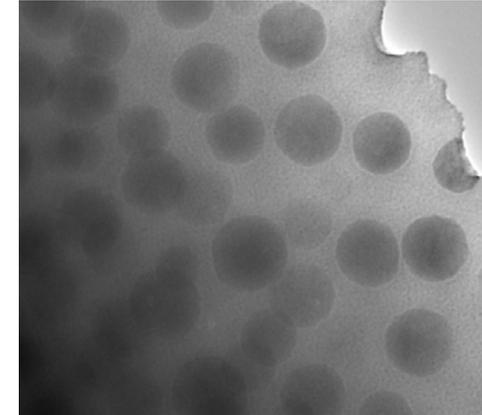
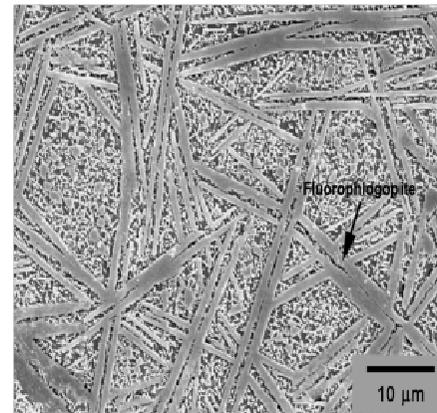
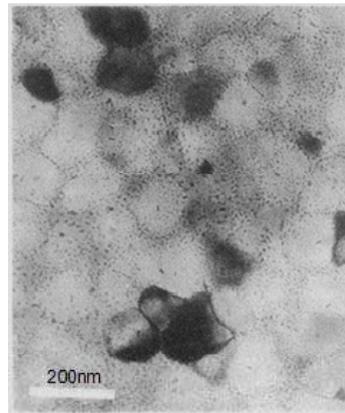
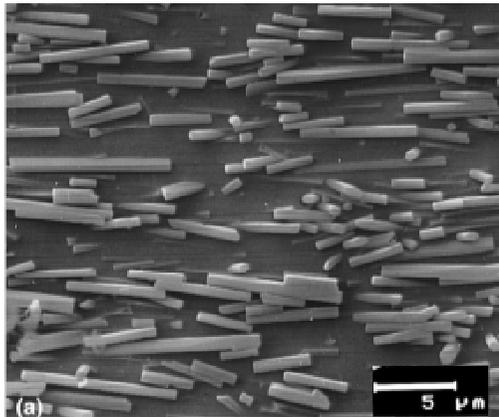
\Rightarrow **Biomimétisme** (microstructure semblable à celle d'une dent naturelle)

Plan

- **Enjeux de la maîtrise de la microstructure dans les vitrocéramiques**
- **Paramètres contrôlables**
 - Composition du verre parent
 - Mécanisme de nucléation/croissance
 - Traitement thermique
- **Procédés d'élaboration**
 - Méthodes classiques (procédé en une ou deux étapes)
 - Procédés originaux (sol-gel, projection plasma/pyrolytique, frittage, cristallisation par laser...)
- **Méthodes de caractérisation**
 - L'analyse thermique (chapitre 8)
 - La diffraction sur poudre (chapitres 7 et 10)
 - Les microscopies (chapitre 9)
 - Les spectroscopies (chapitres 11, 12 et 13)
- **Types de microstructure**
 - Microstructures sphéroïdales (nanocristalline, cellulaire, forme de chou, vestige de démixtion, îlots)
 - Microstructures en aiguilles (château de cartes, aciculaire, dendritique, yoyo, orientée)
- **Contrôle de la microstructure pour la conception de vitrocéramiques**
 - Nucléation en volume (agents nucléants, séparation de phase)
 - Nucléation de surface
 - Double nucléation
- **Conclusion / Perspectives**

Conclusion / Perspectives

- ❖ **Nombreuses et diverses microstructures / propriétés associées**
- ❖ **Contrôle de la microstructure \Rightarrow Conception de vitrocéramiques à propriétés remarquables**



❖ Perspectives :

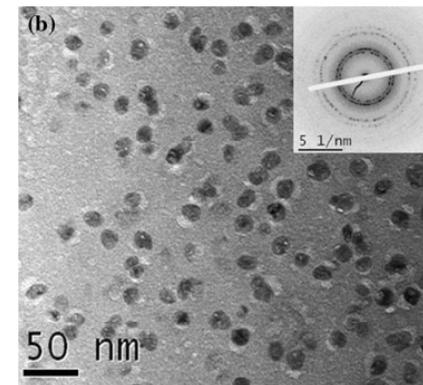
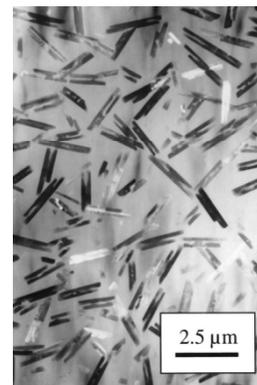
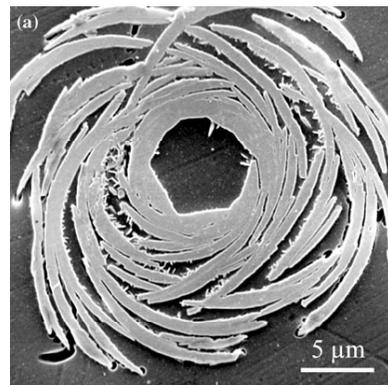
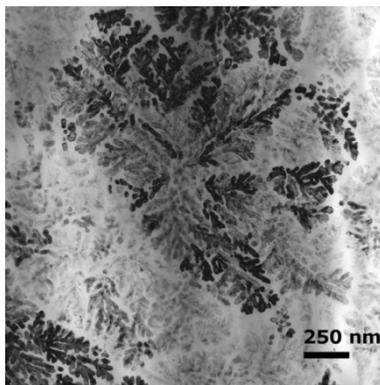
- **Approfondir la compréhension des processus de cristallisation :**
Caractérisation plus fine des microstructures (utilisation combinée de différentes techniques)
 \Rightarrow Amélioration du contrôle
- **Procédés de cristallisation innovants** (biomimétisme, cristallisation par laser...)
- **Nouvelles compositions** \Rightarrow nouvelles microstructures /nouvelles propriétés

Bibliographie

- ❖ Höland, W.; Beall, G. H., “*Glass-ceramic technology*”, 2012.



- ❖ Höche, T., “Crystallization in glass: elucidating a realm of diversity by transmission electron microscopy”, *Journal of Materials Science* **2010**, *45 (14)*, 3683-3696.



- ❖ Voir bibliographie chapitre 6