

Table des matières

Préface	xv
Introduction	xvii
Contributeurs	xix
Principaux symboles et constantes physiques ...	xxiii
Abréviations	xxv
Principales phases cristallines abordées dans cet ouvrage	xxix

Chapitre 1 : La théorie classique de la nucléation

1.1. De la dévitrification...	2
1.2. ... Aux origines de la CNT	3
1.3. Nucléation homogène	4
1.3.1. <i>Considérations thermodynamiques</i>	4
1.3.2. <i>Considérations cinétiques</i>	7
1.3.3. <i>Taux de nucléation</i>	8
1.3.4. <i>Exemples de verres avec nucléation homogène</i>	9
1.4. Nucléation hétérogène	10
1.5. Temps d'induction	13
1.6. Croissance cristalline	15
1.6.1. <i>Taux de croissance cristalline</i>	15
1.6.2. <i>Morphologie cristalline</i>	17

1.6.3.	<i>Contraintes sur les cristaux</i>	19
1.6.4.	<i>Mûrissement d'Ostwald</i>	19
1.6.5.	<i>Diagramme TTT</i>	20
1.7.	La CNT confrontée à l'expérience	21
1.8.	Loi d'Ostwald	23
1.9.	Conclusion	23

Chapitre 2 : Au-delà de la théorie classique de la nucléation

2.1.	Dynamique d'amas	25
2.2.	Fonctionnelle de la densité	27
2.3.	Validité de la relation de Stokes-Einstein ?	29
2.4.	Modèles de germe non classique	29
2.4.1.	<i>Introduction d'une surface fractale</i>	30
2.4.2.	<i>Théorie de l'interface diffuse (DIT)</i>	31
2.4.3.	<i>Observations expérimentales des germes critiques ?</i>	32
2.5.	Système désordonné non-homogène	33
2.5.1.	<i>Théorie de la nucléation dans des systèmes avec un désordre statique local</i>	33
2.5.2.	<i>Observations expérimentales récentes</i>	35
2.6.	Approche généralisée de Gibbs	36
2.6.1.	<i>Description théorique simplifiée</i>	37
2.6.2.	<i>Implications pour la nucléation/croissance</i>	40
2.6.3.	<i>Observations expérimentales de nucléation métastable</i>	41
2.7.	Modèle à deux-étapes	44
2.7.1.	<i>Description du modèle à deux-étapes</i>	44
2.7.2.	<i>Observations expérimentales</i>	47
2.8.	Conclusions	47

Chapitre 3 : Stabilité thermodynamique et cinétique globale de transformation

3.1.	Stabilité et instabilité thermodynamique dans un système vitreux	49
3.1.1.	<i>Stabilité et postulats de la thermodynamique [117]</i>	50
3.1.2.	<i>Condition de stabilité – Retour à l'équilibre</i>	52
3.1.3.	<i>Description thermodynamique de la transition vitreuse</i>	58
3.2.	Approche phénoménologique de la cinétique de transformation	66
3.2.1.	<i>Transformation par germination et croissance – vitesses constantes</i>	67
3.2.2.	<i>Transformation par germination et croissance – vitesse de croissance constante, vitesse de germination dépendante du temps</i>	70

3.2.3. <i>Forme générale de l'équation cinétique</i>	71
3.2.4. <i>En pratique...</i>	71
3.3. Conclusion	75

Chapitre 4 : Processus de démixtion dans les verres

4.1. Introduction	77
4.2. Description thermodynamique de la séparation de phase	78
4.2.1. <i>Notion de solubilité dans les solutions idéales</i>	78
4.2.2. <i>Immiscibilité dans les solutions régulières</i>	79
4.2.3. <i>Description des domaines d'immiscibilité dans les verres</i>	82
4.3. Cinétique de la démixtion	88
4.3.1. <i>Influence du mode de diffusion</i>	88
4.3.2. <i>Cinétique de la démixtion par nucléation croissance</i>	89
4.3.3. <i>Décomposition spinodale – Approche de Cahn et Hilliard</i>	89
4.4. Influence de la structure des verres sur la tendance à la démixtion	91
4.4.1. <i>Modèles structuraux – systèmes binaires silicatés et boratés</i>	91
4.4.2. <i>Influence de l'ajout d'élément sur la démixtion</i>	96
4.4.3. <i>Les outils de caractérisation structurale</i>	98
4.5. Caractérisation de la démixtion	98
4.5.1. <i>Étude de la démixtion métastable</i>	99
4.5.2. <i>Étude de la démixtion stable qui se prolonge dans le domaine métastable</i>	99
4.5.3. <i>Exemple de mode de démixtion</i>	102

Chapitre 5 : Approche cristallographique des principales phases cristallines observées dans les vitrocéramiques

5.1. Introduction	107
5.2. Les phases cristallines silicatées	108
5.2.1. <i>Généralités</i>	108
5.2.2. <i>Les six familles de silicates</i>	110
5.2.3. <i>Les polymorphes de la silice</i>	118
5.3. Les phosphates	123
5.3.1. <i>Conséquence de la pentavalence du phosphore</i>	123
5.3.2. <i>Les familles de phosphates</i>	123
5.3.3. <i>Précipitation de cristaux non-phosphates à partir de verres de phosphates</i>	131

5.4. Autres phases cristallines	131
5.5. Conclusion	135

Chapitre 6 : Élaboration et contrôle de la microstructure des vitrocéramiques

6.1. Enjeux de la maîtrise de la microstructure dans les vitrocéramiques	137
6.2. Paramètres contrôlables	138
6.2.1. Composition du verre parent	138
6.2.2. Mécanisme de nucléation/croissance	138
6.2.3. Traitement thermique.	139
6.3. Procédés d'élaboration	140
6.3.1. Méthodes classiques	140
6.3.2. Nouveaux procédés d'élaboration	142
6.4. Méthodes de caractérisation	143
6.4.1. L'analyse thermique (chapitre 8)	144
6.4.2. La diffraction sur poudre (chapitres 7, 10 et 13).	144
6.4.3. Les microscopies (chapitre 9)	145
6.4.4. Les spectroscopies (chapitres 11, 12 et 13)	146
6.5. Types de microstructure	146
6.5.1. Microstructures sphéroïdales.	146
6.5.2. Microstructures en aiguilles	150
6.6. Conception de vitrocéramiques à propriétés désirées par contrôle des mécanismes de cristallisation	152
6.6.1. Nucléation en volume	153
6.6.2. Nucléation de surface	154
6.6.3. Double nucléation	155
6.7. Perspectives	155

Chapitre 7 : Diffraction des rayons X et vitrocéramiques

7.1. Rappels	158
7.1.1. Interactions RX/matière.	158
7.1.2. Diffusion par un atome.	159
7.1.3. Loi de Bragg.	162
7.1.4. Réseau réciproque et diffraction	163
7.1.5. Intensité diffractée et termes correctifs	164
7.1.6. Profils des pics de Bragg	168

7.2. Préparation d'échantillon et géométrie d'acquisition	175
7.2.1. <i>Préparation d'échantillon.</i>	175
7.2.2. <i>Géométrie d'acquisition</i>	175
7.3. Analyse quantitative	175
7.3.1. <i>Échantillon dont les phases ont un faible contraste d'absorption</i> . .	176
7.3.2. <i>Échantillon à contraste d'absorption intermédiaire</i>	177
7.3.3. <i>Quantification en présence d'une phase « amorphe »</i>	178
7.3.4. <i>Exemple de quantification de phases dans un verre nucléaire</i> . . .	180
7.4. Au-delà d'une analyse DRX classique	182
7.5. Conclusion	183

Chapitre 8 : Calorimétrie et analyse thermique différentielle pour l'étude des verres

8.1. Quelles méthodes calorimétriques pour étudier les propriétés thermiques d'un verre ?	185
8.1.1. <i>Classification des méthodes calorimétriques.</i>	186
8.1.2. <i>Quels moyens disponibles à haute température ?</i>	189
8.2. Analyse thermique différentielle.	192
8.2.1. <i>Principe de mesure.</i>	192
8.2.2. <i>Analyse thermique différentielle quantitative : étalonnage</i>	193
8.2.3. <i>Cas particulier : méthode incrémentale (ISO 11357-4)</i>	198
8.2.4. <i>Analyse calorimétrique différentielle à balayage à température modulée.</i>	199
8.2.5. <i>Exploitation en refroidissement.</i>	200
8.2.6. <i>Conseils pratiques</i>	200
8.3. Explorer l'état surfondu d'un verre par ATD	201
8.3.1. <i>Transition vitreuse</i>	201
8.3.2. <i>La cristallisation, un événement exothermique</i>	203
8.4. Conclusion	208

Chapitre 9 : Microscopie électronique appliquée à l'étude de la nucléation et de la cristallisation dans les verres

9.1. Microscopie électronique à balayage	211
9.2. Microscopie électronique en transmission	212
9.2.1. <i>Principe</i>	212
9.2.2. <i>Techniques d'imageries MET.</i>	214
9.2.3. <i>STEM-HAADF</i>	219

9.2.4.	<i>EELS</i>	221
9.2.5.	<i>Imagerie chimique : Energy Filtered TEM-EFTEM</i>	222
9.2.6.	<i>Correction des aberrations : en HRTEM et STEM</i>	224
9.2.7.	<i>Préparation des échantillons</i>	225
9.3.	Nucléation/croissance	225
9.3.1.	<i>Observation et nature des premiers cristaux</i>	225
9.3.2.	<i>Mécanismes de nucléation et rôle des agents nucléants</i>	226
9.3.3.	<i>Cristallisation secondaire</i>	228
9.4.	Hétérogénéités et séparation de phase	229
9.5.	Conclusions	230

Chapitre 10 : Diffusion aux petits angles des rayons X et des neutrons

10.1.	Introduction	233
10.2.	Diffusion des rayons X et des neutrons : spécificités et complémentarité	233
10.2.1.	<i>Diffusion aux petits angles et diffraction</i>	234
10.2.2.	<i>Ordres de grandeurs</i>	234
10.2.3.	<i>Montages expérimentaux</i>	235
10.2.4.	<i>Préparation des échantillons</i>	235
10.3.	Distances et phénomènes sondés	236
10.3.1.	<i>Fluctuations de densité thermiques</i>	237
10.3.2.	<i>Fluctuations de concentration thermiques</i>	237
10.3.3.	<i>Fluctuations supercritiques</i>	237
10.4.	Notions de base pour la diffusion aux petits angles	238
10.4.1.	<i>Le facteur de forme $P(Q)$</i>	238
10.4.2.	<i>Le facteur de structure $S(Q)$</i>	240
10.5.	Analyse des données	241
10.6.	Exemples d'applications	245
10.6.1.	<i>Exemple d'une séparation de phase liquide-liquide dans un verre contenant du molybdène</i>	245
10.6.2.	<i>Autres exemples d'étude de la séparation de phase</i>	248
10.6.3.	<i>Application des méthodes SANS et SAXS à l'étude de la nucléation</i>	249
10.6.4.	<i>Exemple d'études de nucléation et cristallisation dans un verre par SANS</i>	250
10.6.5.	<i>Nucléation et cristallisation dans un verre de cordierite par SAXS</i> ..	251
10.7.	Conclusion	252

Chapitre 11 : La résonance magnétique nucléaire : un outil pour comprendre le désordre et la cristallisation dans les matériaux vitreux

11.1. Introduction	255
11.2. Les principes de base de la RMN	258
11.2.1. Les interactions en RMN : une signature de l'environnement local	258
11.2.2. Les outils de la RMN du solide haute résolution	259
11.3. Signature spectrale du désordre en RMN et sa résolution	263
11.3.1. RMN des systèmes désordonnés	263
11.3.2. Couplage RMN et modélisation atomistique	267
11.4. Application à la cristallisation	269
11.5. Conclusion	275

Chapitre 12 : La spectrométrie Raman : un outil de choix pour l'étude des mécanismes de nucléation et de croissance cristalline

12.1. Introduction	283
12.2. Principe de la spectrométrie Raman	284
12.3. Instrumentation et analyse	286
12.3.1. Spectromètre Hololab 5000	286
12.3.2. Le spectromètre T64000 et le système confocal	287
12.3.3. Volume d'échantillonnage	288
12.3.4. Intensité des spectres Raman	289
12.3.5. Corps noir et capacité à faire des mesures in situ à hautes températures	289
12.3.6. Correction de l'effet de la température et de la longueur d'onde excitatrice	291
12.4. Divers exemples d'étude	291
12.4.1. Identification des phases et nucléation dans le système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, CAS	292
12.4.2. Mesures ex situ d'une cristallisation de silico apatite dans une matrice borosilicatée	292
12.4.3. Étude in situ de la cristallisation de silico-apatite dans une matrice borosilicatée	299
12.4.4. Cristallisation induite par impact laser dans un verre de GeO_2	300

12.4.5. <i>Démixtion du molybdène dans un verre borosilicaté</i>	301
12.5. Avantages et inconvénients	303

Chapitre 13 : Grands instruments, vers des approches *in situ* de la cristallisation

13.1. L'absorption des rayons X	311
13.1.1. <i>Principes</i>	311
13.1.2. <i>Applications et résultats</i>	312
13.2. Diffraction des rayons X et des neutrons	315
13.3. Fours non-conventionnels adaptés sur grands instruments	317
13.3.1. <i>La lévitation aérodynamique</i>	318
13.3.2. <i>Le micro-four (fil chauffant)</i>	318
13.4. Conclusion	320

Chapitre 14 : Les applications commerciales des vitrocéramiques

14.1. Introduction	327
14.2. Microstructure et formation des vitrocéramiques	327
14.2.1. <i>Microstructure</i>	327
14.2.2. <i>Formation des vitrocéramiques par nucléation et croissance de cristaux</i>	329
14.3. Propriétés des vitrocéramiques	332
14.4. Applications des vitrocéramiques	333
14.4.1. <i>Vitrocéramiques transparentes à faible dilatation</i>	334
14.4.2. <i>Autres vitrocéramiques transparentes</i>	336
14.4.3. <i>Vitrocéramiques usinables</i>	337
14.5. Conclusion	340

Chapitre 15 : Biomatériaux en verre et vitrocéramiques

15.1. Introduction	341
15.2. Applications dentaires	342

15.2.1. Matériaux pour les structures	342
15.2.2. Matériaux pour l'esthétique (cosmétiques).	343
15.2.3. Reconstruction osseuse	344
15.2.4. Revêtements bioactifs	345
15.3. Applications en orthopédie	346
15.3.1. Verres et vitrocéramiques monolithiques	346
15.3.2. Composites à matrice polymère	347
15.4. Verres et vitrocéramiques biocides	350
15.5. Conclusion	350

Chapitre 16 : Coloration par des nanoparticules métalliques

16.1. Introduction	351
16.2. Plasmons de surface dans les colloïdes métalliques	352
16.3. Verres rubis à l'or et rouges de cuivre	359
16.3.1. Verres rubis à l'or	359
16.3.2. Rouges de cuivre	361
16.4. Les céramiques lustrées	364
16.5. Conclusion	368

Chapitre 17 : Vitrocéramiques transparentes

17.1. Intérêt des vitrocéramiques transparentes	371
17.2. Transparence dans les vitrocéramiques	372
17.2.1. Principe général.	372
17.2.2. Diffusion de la lumière dans les vitrocéramiques transparentes	372
17.2.3. Synthèse de vitrocéramiques transparentes.	374
17.2.4. Cas particulier : l'opalescence.	375
17.3. Propriétés et applications	376
17.3.1. Vitrocéramiques transparentes à base d'oxydes	377
17.3.2. Vitrocéramiques transparentes à base de fluorures/d'oxyfluorures.	381
17.3.3. Vitrocéramiques transparentes à base de chalcogénures	383
17.4. Perspectives	385

Chapitre 18 : Formation et applications des nanoparticules dans les fibres optiques à base de silice

18.1. Pourquoi développer des fibres optiques contenant des nanoparticules ?	387
18.1.1. <i>Généralités sur les fibres optiques</i>	387
18.1.2. <i>Des nanoparticules pour des fibres « augmentées »</i>	389
18.2. Contraintes sur les caractéristiques des particules	390
18.3. Procédés de fabrication des fibres optiques vitrocéramiques	391
18.3.1. <i>Procédé « Rod-in-tube »</i>	391
18.3.2. <i>Procédé « double-creuset »</i>	392
18.3.3. <i>Procédé MCVD, dopage par solution et étirage</i>	392
18.3.4. <i>Procédé sol-gel</i>	393
18.3.5. <i>Traitement thermique supplémentaire et intégration des nanoparticules.</i>	393
18.4. Applications des fibres optiques vitrocéramiques	394
18.4.1. <i>Encapsulation des ions luminescents dans des nanoparticules</i>	395
18.4.2. <i>Nanoparticules métalliques</i>	397
18.5. Conclusion	398

Chapitre 19 : Les vitrocéramiques pour l'optique non linéaire et l'optique non linéaire pour les vitrocéramiques

19.1. Introduction	399
19.2. Grandeurs et phénomènes optiques non linéaires	400
19.2.1. <i>Non linéarité d'ordre deux</i>	400
19.2.2. <i>Non linéarité d'ordre trois</i>	401
19.3. Vitrocéramiques pour l'optique non-linéaire	402
19.3.1. <i>Non linéarité du deuxième ordre et génération de second harmonique.</i>	402
19.3.2. <i>Non linéarité de troisième ordre et absorption saturable.</i>	407
19.4. Optique non-linéaire et fabrication de matériaux vitrocéramiques	409
19.4.1. <i>Les agrégats métalliques et particules métalliques</i>	412
19.4.2. <i>Transition de phase initiée par laser femtoseconde</i>	413
19.5. Conclusion	414

Chapitre 20 : Micro et nanocristallisation orientée par laser pour induire des propriétés optiques non-linéaires

20.1. Introduction	415
20.2. Méthodes de préparation pour former localement des cristaux orientés présentant des propriétés optiques non linéaires	418
20.3. Cristallisation orientée pour l'optique non-linéaire dans diverses familles de verres au moyen d'irradiation laser	421
20.3.1. Croissance orientée de cristaux de LiNbO_3 dans des matériaux vitreux	421
20.3.2. Croissance orientée de cristaux de $\text{Ba}_2\text{Ti}(\text{Ge},\text{Si})_2\text{O}_8$ dans des matériaux vitreux	423
20.3.3. Croissance orientée de cristaux de LaBGeO_5 dans des matériaux vitreux	423
20.3.4. Croissance orientée de cristaux de $\beta\text{-BBO}$ dans des matériaux vitreux	424
20.4. Conclusion	426

Chapitre 21 : Vitrocéramiques oxyfluorées

21.1. Introduction	429
21.2. Synthèse de vitrocéramiques oxyfluorées	430
21.3. Genèse, tailles et morphologies des particules fluorées au sein de la matrice vitreuse en fonction de la terre rare	431
21.4. Cristallinité et taille des particules fluorées en fonction de la durée du traitement thermique	436
21.5. Contrainte induite par la matrice vitreuse et paramètre de maille de la phase cristallisée	437
21.6. Propriétés optiques	439
21.7. Conclusions et perspectives	440

Chapitre 22 : Nucléation, cristallisation et séparation de phases dans les verres de chalcogénures

22.1. Introduction	441
22.2. Vitrocéramiques chalcogénures pour l'optique infrarouge	442

22.2.1. <i>Vitrocéramiques pour l'optique non linéaire</i>	443
22.3. Amélioration des propriétés mécaniques	444
22.3.1. <i>Augmentation des rendements de luminescence</i>	446
22.4. Les tellurures à changement de phase : des matériaux remarquables pour le stockage de l'information	448
22.5. Les chalcogénures conducteurs ioniques : rôle de la séparation de phase et de la cristallisation partielle sur les propriétés électriques	451
22.5.1. <i>Vitrocéramiques chalcogénures pour le stockage électrochimique de l'énergie</i>	451
22.5.2. <i>Les verres de chalcogénures photosensibles, résines potentielles de résolution submicronique</i>	453
22.5.3. <i>Les verres de chalcogénures matériaux prometteurs pour le développement de mémoires ioniques</i>	454
22.6. Conclusion	457

Chapitre 23 : Vitrocéramiques pour le confinement de déchets

23.1. Introduction	459
23.2. Les matrices vitrocéramiques de confinement pour déchets hautement radioactifs	461
23.2.1. <i>Nature et origine des déchets hautement radioactifs. Objectifs du confinement</i>	461
23.2.2. <i>Les matrices vitrocéramiques de confinement pour déchets non séparés</i>	464
23.2.3. <i>Les vitrocéramiques de confinement spécifique</i>	473
23.3. Les matrices vitrocéramiques de confinement pour déchets toxiques et dangereux non radioactifs	480
23.3.1. <i>Les déchets toxiques ou dangereux non-radioactifs : des origines et des compositions variées</i>	480
23.3.2. <i>Vitrification et vitrocéramisation des déchets non-radioactifs</i>	480
23.4. Conclusion	486

Chapitre 24 : Émaux cristallins

24.1. De la céramique traditionnelle à la formulation des glaçures	487
24.2. De la découverte du rôle du zinc	489
24.3. Autres compositions cristallines pour émaux mats	496

24.4. Autres exemples de cristallisations contrôlées	498
24.5. Conclusion	499

Chapitre 25 : Bibliographie

Index	579
--------------------	-----