



HAL
open science

Verres et vitrocéramiques du système BaO – TiO – SiO : élaboration, propriétés mécaniques et couplage mécanoélectrique

Pierre Mezeix

► **To cite this version:**

Pierre Mezeix. Verres et vitrocéramiques du système BaO – TiO – SiO : élaboration, propriétés mécaniques et couplage mécanoélectrique. Optique [physics.optics]. Université de Rennes, 2017. Français. NNT : 2017REN1S001 . tel-01486882

HAL Id: tel-01486882

<https://theses.hal.science/tel-01486882>

Submitted on 10 Mar 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Sciences des matériaux

Ecole doctorale Sciences De La Matière
présentée par

Pierre Mezeix

Préparée à l'unité de recherche UMR 6251
Institut de Physique de Rennes
Département Mécanique et Verres
UFR Sciences et Propriétés de la Matière

**Verres et vitrocéramiques
du système BaO – TiO₂ –
SiO₂ : élaboration,
propriétés mécaniques et
couplage mécano-
électrique**

**Thèse présentée à Rennes
le 15 février 2017**

devant le jury composé de :

Laurent Cormier

Professeur – IMPMC / *rapporteur*

Mohammed Malki

Professeur – CEMHTI / *rapporteur*

Jean Rocherullé

Professeur – ISCR / *examineur*

Marc Huger

Professeur – SPCTS / *examineur*

Fabrice Célarié

Maître de conférences – IPR / *examineur*

Tanguy Rouxel

Professeur – IPR / *directeur de thèse*

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au département Mécanique & Verres de l'Institut de Physique (IPR) de l'Université de Rennes 1, sous la direction du professeur Tanguy Rouxel que je remercie énormément pour m'avoir accueilli dans son groupe et encadré tout au long de cette thèse.

Celle-ci fut financée par l'European Research Council (ERC) que je remercie et fut incluse dans le projet DAMREG dont je remercie les membres, Fabrice Célarié mon encadrant, Patrick Houizot et Yann Gueguen pour m'avoir aidé tout au long de mon travail.

J'ai également une pensée pour Gaëlle Delaizir (SPCTS) qui m'a conseillé, il y a trois ans, de venir travailler avec cette équipe, et recommandé auprès d'elle.

Je voudrais remercier les membres du jury et plus particulièrement Jean Rocherullé (ISCR) pour avoir présidé ce jury, ainsi que Laurent Cormier (IMPMC) et Mohammed Malki (CEMHTI) pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit. Je remercie également Marc Huger (SPCTS), mon ancien professeur à l'ENSCI, pour avoir accepté d'être examinateur.

Je voudrais également remercier Jean-Pierre Guin, directeur du laboratoire Mécanique & Verres, et Jean-Christophe Sangleboeuf, directeur de l'IPR, de m'avoir accueilli chaleureusement.

J'ai une pensée particulière, amicale et chaleureuse pour Hervé Orain, qui a consacré d'innombrables heures pour m'aider à préparer des éprouvettes.

Je remercie également l'ensemble du personnel du département Mécanique & Verres, en particulier ceux qui ont participé de près ou de loin à mon travail, Vincent Burgaud, Danièle De-Morel, Michael Lefur, Mariette Nivard et Eric Robin.

Je voudrais remercier les personnes suivantes qui m'ont aidé pour les expérimentations et/ou donné accès à leurs instruments :

- Ronan Lebullanger, Franck Tessier et François Cheviré de l'équipe Verre & Céramiques de l'ISCR pour les innombrables analyses DSC et DRX.

- Adolfo del Campo, Cristina Guerrero et tout particulièrement Francisco Muñoz de l'ICV Madrid de m'avoir accueilli et aidé à réaliser des analyses de spectroscopie d'impédance, spectroscopie UV-Vis et Raman.

- Nathalie Audebran et Thierry Bataille, de l'ISCR, pour la DRX en température ainsi que les précieuses discussions scientifiques.

- Carmelo Prestipino, de l'ISCR, pour la diffraction à haute énergie.

- Florence Razan, de l'ENS, pour les dépôts d'or sur verre.

- Alain Moreac de l'IPR, pour les analyses Raman.

- Hervé Tabuteau, de l'IPR, pour la microscopie optique.

- Theany To et Clément Roux-Langlois, de l'IPR pour les essais SEPB.

- Erwan Carvou, Julien, Lila, de l'IPR, pour m'avoir prêté du matériel pour les essais sous champ électrique.

- Loic Joanny et Francis Gouttefongas, du CMEBA, pour les analyses MEB-EDS.

Je remercie également Alona Tiscenko que j'ai eu l'occasion d'encadrer au cours de son stage de master.

Je pense ensuite à mes collègues doctorants et amis, à commencer par ceux qui ont partagé mon bureau, dû écouter mes blagues, mes chansons improvisées et m'entendre râler devant mon PC, Marion 1, Julien, Tanguy, Zhao, Garth et Leonardo.

Je pense aussi aux autres non-permanents du département, avec qui nous avons passé de très bons moments, Guillaume, Gildas, Benoit, Rodrigo, Benjamin, Marion 2, Corentin, Ravet, Abdel, Taofic, et Sneha.

Je voudrais également remercier de tout mon estomac les sandwiches du Diapason, les galettes des Longs Champs et les burgers de chez Maurice pour m'avoir apporté les nutriments nécessaires à la réalisation de ce travail.

J'ai une pensée pour mes amis Rennais, qui m'ont aidé à penser à autre chose qu'à la thèse, Manu, Marie, Hadrien, Simon, Anne-So, Fanny, Estelle, William, Rodolphe, Isma mais aussi pour mes amis Pordicais, Kévin, Yoann, Ronan, Aline, Jennifer, Yves-Marie et Estelle.

Je finirai par remercier ma famille, qui a toujours été là pour me soutenir à tous les niveaux, Mémé, Monique, Laurent, Papa et Régine. Ma dernière pensée ira à ma mère.

Ma première rencontre avec la science du verre se fit en première année à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle de Limoges. C'est lors du premier cours de « Technologie verrière » que mon professeur, Jacek Jaworski, me demanda à quoi je souhaitais dédier mon avenir. A peine ai-je eu le temps d'expliquer mon amour des sciences qu'il s'exclama « Ah... un physicien ! Pierre va devenir un grand scientifique du verre ! ». Six ans plus tard, je rendrai ce manuscrit.

SOMMAIRE

CHAPITRE 1 : Introduction

1.1.	LE VERRE	3
1.1.1.	Définition	3
1.1.2.	Histoire du verre	4
1.1.3.	Aspect thermodynamique	5
1.1.4.	Structure du verre	6
1.2.	PROPRIETES MECANIQUES DES VERRES	8
1.2.1.	Résistance mécanique	8
1.2.2.	Elasticité	9
1.2.3.	Dureté	10
1.2.4.	Viscosité	10
1.3.	LES VITROCERAMIQUES	12
1.3.1.	Définition	12
1.3.2.	Histoire des vitrocéramiques	13
1.3.3.	Les vitrocéramiques comme matériaux diélectriques	14
1.3.4.	Les vitrocéramiques pour l'optique non-linéaire	15
1.4.	THEORIE DE LA DEVITRIFICATION	15
1.4.1.	Théorie classique de germination (CNT)	15
1.4.2.	Cinétique de croissance cristalline	17
1.5.	ORIENTATION CRISTALLINE	20
1.5.1.	Orientation par gradient thermique	20
1.5.2.	Orientation par traitement de surface	20
1.6.	MATERIAUX PIEZOELECTRIQUES	20
1.6.1.	Définition	20
1.6.2.	Histoire de la piézoélectricité	21
1.6.3.	Description de la piézoélectricité	21
1.6.4.	Matériaux ferroélectriques	22
1.7.	CRISTALLISATION DE FRESNOITE DANS LES VERRES	22
1.7.1.	La fresnoite : $Ba_2TiSi_2O_8$	22
1.7.2.	Synthèse de fresnoite	23
1.7.3.	Vitrocéramiques à base de fresnoite	23
1.8.	CONCLUSION	24
1.9.	REFERENCES	24

CHAPITRE 2 : Verres BaO – TiO₂ – SiO₂

2.1.	SYNTHESE DE VERRE	30
2.1.1.	Choix des compositions vitreuses	30
2.1.2.	Synthèse par fusion – trempe	32
2.1.1.	Fabrication d'éprouvette	34
2.2.	ANALYSE STRUCTURALE DES VERRES	35
2.2.1.	Spectroscopie UV-vis	35
2.2.2.	Analyse Raman	37
2.3.	PROPRIETES MECANIQUES A TEMPERATURE AMBIANTE	40
2.3.1.	Elasticité	40
2.3.2.	Indentation	47
2.3.3.	Détermination du type de fissure et calcul de ténacité	51
2.4.	COMPORTEMENT EN TEMPERATURE	58
2.4.1.	Dilatation thermique	58
2.4.2.	Elasticité en température	61
2.4.3.	Viscosité	64
2.4.4.	Comparaison des différentes méthodes	70
2.5.	LIEN ENTRE STRUCTURE ET PROPRIETES MECANIQUES	72
2.5.1.	Lien entre élasticité & viscosité	72
2.5.2.	Similarité avec la fresnoite	73
2.5.3.	Fonction de distribution de paires	74
2.6.	CONCLUSION	78
2.7.	REFERENCES	79

CHAPITRE 3 : Vitrocéramiques BaO – TiO₂ – SiO₂

3.1.	CHOIX DU VERRE PARENT.....	84
3.1.1.	<i>Analyse DSC.....</i>	84
3.1.2.	<i>Etude par DRX.....</i>	88
3.1.3.	<i>Observations optiques.....</i>	90
3.2.	MECANISMES DE CRISTALLISATION.....	91
3.2.1.	<i>Détermination du type de cristallisation.....</i>	91
3.2.2.	<i>Paramètre d'Avrami et énergie d'activation.....</i>	94
3.2.3.	<i>Détermination de la température optimum de nucléation/croissance.....</i>	101
3.3.	CINETIQUE DE CRISTALLISATION.....	104
3.3.1.	<i>Estimation de la vitesse de nucléation.....</i>	104
3.3.2.	<i>Observations de la croissance cristalline au MEB.....</i>	105
3.3.3.	<i>Suivi de la cinétique par spectroscopie Raman.....</i>	109
3.4.	ORIENTATION DE LA CRISTALLISATION.....	113
3.4.1.	<i>Traitement par ultrasons.....</i>	113
3.4.2.	<i>Suivi de l'orientation par DRX.....</i>	114
3.4.3.	<i>Observation optique.....</i>	117
3.5.	PROPRIETES MECANIQUES DES VITROCERAMIQUES.....	119
3.5.1.	<i>Indentation.....</i>	119
3.5.2.	<i>Essai de flexion sur une vitrocéramique cristallisée en surface.....</i>	123
3.6.	INFLUENCE DES MATIERES PREMIERES.....	125
3.6.1.	<i>Premières observations.....</i>	125
3.6.2.	<i>Analyse thermique.....</i>	127
3.6.3.	<i>Analyse structurale.....</i>	128
3.7.	CONCLUSION.....	130
3.8.	REFERENCES.....	130

CHAPITRE 4 : Verres et électricité

4.1.	GENERALITES ELECTRIQUES.....	134
4.1.1.	<i>Conductivité électrique.....</i>	134
4.1.2.	<i>Polarisation.....</i>	135
4.1.3.	<i>Propriétés diélectriques des verres.....</i>	137
4.1.4.	<i>Spectroscopie d'impédance.....</i>	138
4.2.	PROPRIETES ELECTRIQUES ET PIEZOELECTRIQUES DES VERRES ET VITROCERAMIQUES BTS.....	141
4.2.1.	<i>Détermination du type de conductivité.....</i>	141
4.2.2.	<i>Influence de la structure sur la conductivité.....</i>	145
4.2.3.	<i>Constante diélectrique.....</i>	149
4.2.4.	<i>Propriétés piézoélectriques de la vitrocéramique.....</i>	152
4.3.	INFLUENCE D'UN CHAMP ELECTRIQUE SUR LA VISCOSITE D'UN VERRE.....	154
4.3.1.	<i>Etat de l'art.....</i>	154
4.3.2.	<i>Appareillage.....</i>	155
4.3.3.	<i>Influence d'un champ de faible tension.....</i>	157
4.3.4.	<i>Tension de claquade du verre silico-calcique.....</i>	157
4.4.	EFFET FLASH DANS LE VERRE (EFIS).....	158
4.4.1.	<i>Essais préliminaires.....</i>	158
4.4.2.	<i>Comparaisons de différentes compositions.....</i>	161
4.4.3.	<i>Observations in-situ.....</i>	161
4.4.4.	<i>Observations ex-situ.....</i>	164
4.4.5.	<i>Explication du phénomène.....</i>	167
4.4.6.	<i>Influence de l'EFIS sur l'élasticité d'un verre en température.....</i>	168
4.5.	CONCLUSION.....	172
4.6.	REFERENCES.....	173

Conclusions & perspectives

Nomenclature

Chapitre 1

Introduction

Ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre du projet DAMREG – « Pushing the Frontiers of Brittleness – DAMAge RESistant Glasses » financé par l'European Research Council (ERC) et dirigé par le professeur T. Rouxel. Les verres sont des matériaux fragiles très sensibles aux défauts de surfaces qui apparaissent inévitablement lors de l'élaboration, la manipulation et le service du matériau. Plusieurs méthodes permettent d'améliorer la résistance d'un matériau vitreux. Il est par exemple possible de réaliser des traitements thermiques spécifiques permettant de générer des contraintes de compression à la surface du verre, ou bien d'incorporer des particules au sein d'une matrice vitreuse pour modifier les propriétés du matériau. Aussi, il est possible de modifier la composition du verre pour en modifier les propriétés mécaniques. Si la première méthode est la plus utilisée dans l'industrie (verres trempés), les deux dernières le sont moins et on trouve finalement peu d'exemple d'augmentation de la résistance du verre en jouant sur sa composition. L'objectif du projet DAMREG est donc d'étudier fondamentalement le problème de la fissuration dans le verre, mais aussi de développer des matériaux vitreux aux propriétés mécaniques novatrices.

L'utilisation de composants électroniques dans des environnements extrêmes nécessite l'élaboration de matériaux aux propriétés spécifiques (thermiques, chimiques, mécaniques etc...). Si le verre est un matériau pouvant répondre à certaines de ces exigences, sa fragilité reste son défaut majeur. Cette thèse a donc pour objectif l'étude mécanique de verres et vitrocéramiques aux propriétés électriques intéressantes et s'articule autour de trois grands axes qui constitueront les différents chapitres de ce manuscrit :

- La synthèse de verres et leur caractérisation mécanique.
- L'élaboration de vitrocéramiques aux propriétés mécaniques intéressantes.
- La caractérisation électrique de ces matériaux et l'étude de l'effet d'un champ électrique sur leurs propriétés mécaniques.

En respectant l'esprit du projet DAMREG, dans chacun de ces chapitres nous dresserons un lien entre la structure et les propriétés des matériaux.

Un chapitre préliminaire constituera une introduction générale aux divers concepts abordés dans cette étude. Un état de l'art sera également fait et amènera à justifier le choix du système chimique étudié. Le verre sera défini, son histoire retracé et ses propriétés mécaniques données. La dévitrification d'un matériau vitreux est une méthode permettant d'obtenir un matériau composite possédant des propriétés différentes de la matrice d'origine. Après avoir défini ce qu'est une vitrocéramique les processus permettant à un verre de passer à l'état cristallin seront abordés. Nous verrons comment la maîtrise de ceux-ci permet de créer des matériaux composites ayant des propriétés mécaniques accrues. Nous définirons ce qu'est la piézoélectricité et quels types de verres peuvent être à l'origine de vitrocéramiques piézoélectriques. Ceci nous amènera à nous intéresser particulièrement à une phase cristalline, la fresnoïte $Ba_2TiSi_2O_8$.

Dans le second chapitre, nous expliquerons comment les compositions vitreuses du ternaire $BaO - TiO_2 - SiO_2$ ont été sélectionnées, et comment les verres furent élaborés. Après avoir étudié la structure de ces verres par spectroscopie (UV-visible ; Raman) leurs propriétés mécaniques seront étudiées. L'étude des propriétés mécaniques à température ambiante sera l'occasion d'utiliser un modèle empirique et d'en définir les limites en le comparant aux résultats expérimentaux. Enfin, l'étude des propriétés mécaniques à plus haute température, et notamment de la viscosité, amènera à proposer un modèle structural pour décrire ces matériaux à l'échelle atomique. La diffraction à haute énergie sera alors utilisée pour valider certaines des hypothèses dressées au cours de ce chapitre.

Le troisième chapitre sera consacré à la dévitrification de l'un des verres étudié au chapitre 2. Après avoir choisi la matrice vitreuse, nous étudierons les mécanismes et la cinétique de cristallisation. Ces résultats permettront de contrôler la dévitrification du verre parent dans le but de synthétiser une vitrocéramique aux propriétés mécaniques et électriques supérieures à celles de la

matrice d'origine. La cristallisation de surface d'une phase piézoélectrique sera alors orientée par l'utilisation d'une méthode simple à mettre en œuvre mais jusqu'alors peu utilisée. Finalement, les propriétés mécaniques de ces matériaux seront étudiées.

Le quatrième et dernier chapitre débutera par l'étude des propriétés électriques de ces matériaux. Nous verrons que les conclusions tirées d'après l'étude mécanique du chapitre 2 permettront d'expliquer les propriétés électriques de ces verres. Le caractère piézoélectrique de la vitrocéramique élaboré au chapitre 3 sera étudié. Enfin, nous nous intéresserons à l'influence d'un champ électrique sur la viscosité d'un verre. Cette étude amènera à s'intéresser plus particulièrement à un phénomène encore peu étudié, le ramollissement rapide du verre sous un champ électrique de forte intensité.

1.1. Le verre

1.1.1. Définition

Le terme « verre » possède plusieurs acceptions. Dans le langage courant, il désigne tout aussi bien le contenant « un verre à pied », le liquide qu'il contient « prendre un verre », que le matériau, transparent, fragile et solide dont il est constitué « du verre ». C'est à cette dernière signification que nous nous référerons tout au long de ce manuscrit. Quand bien même nous soulignons cette distinction, un public non averti n'a souvent pas conscience des autres subtilités qui se cachent derrière ce mot et peut parfois être surpris d'apprendre qu'il existe en réalité une multitude, une infinité, de matériaux vitreux différents et que le verre à vitre (verre silico-sodo-calciq), celui des plats pyrex (borosilicate) ou ceux étudiés dans cette thèse sont en réalité des matériaux très différents.

Il existe tout autant de confusion dans les termes scientifiques que dans les termes courants, et il est difficile de donner une unique définition scientifique du verre puisque celle-ci dépend souvent du point de vue duquel on se place.

Si pour un céramiste, une céramique est « un matériau non-organique ayant subi un traitement thermique à haute température » alors les matériaux font parti du groupe plus large des céramiques. Bien évidemment, un spécialiste du verre s'insurgerait rapidement devant une telle définition et préférera parler d'un « solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse » [1].

L'un des pionniers de la recherche scientifique verrière décrit le verre comme « tout matériau solide et non cristallisé se trouvant à l'état vitreux » [2]. Cette définition pose quelques problèmes car elle est trop large et donne peu d'importance au comportement visqueux du verre. Même (et surtout) parmi les spécialistes du verre il existe des débats sur sa définition. La principale source de conflit provient du fait de considérer le verre comme un matériau technique ou comme un état physico-chimique. Ainsi, les partisans du premier groupe définissent le verre comme l'a fait l'American Society for Testing Materials [3], à savoir : « Le verre est un produit minéral obtenu par fusion et qui se solidifie sans cristalliser ». Ceux du second groupe quant à eux s'attachent davantage à la définition proposée par R. Haase [4] : « D'un point de vue physico-chimique, le verre est un liquide surfondu figé ».

Le verre fait donc parti des solides amorphes, c'est-à-dire que son réseau atomique possède un ordre à courte mais pas à longue distance et on ne peut donc pas lui attribuer de maille cristalline. Lors de la fabrication d'un verre, les matières premières sont chauffées pour que le mélange atteigne l'état liquide, le tout est refroidi suffisamment rapidement et les atomes sont alors « figés » dans un état désordonné similaire à l'état liquide, on parle de solide amorphe. Théoriquement, il est possible de mettre dans l'état amorphe n'importe quel matériau dès lors que la vitesse de refroidissement est suffisamment élevée. Comme disait D. Turnbull, « presque tous les matériaux peuvent être obtenus amorphes s'ils sont refroidis assez rapidement jusqu'à une température assez basse » [5]. C'est ainsi que de surprenants matériaux comme les verres métalliques firent leur apparition il y quelques décennies [6].

1.1.2. Histoire du verre

Le verre n'a pas attendu l'Homme pour exister car on peut le trouver sous une forme naturelle, l'obsidienne. Cette roche issue de l'activité volcanique provient du refroidissement rapide de coulées de lave riche en silice. Ce verre naturel est utilisé pour ses propriétés mécaniques dès les premiers âges de l'homme moderne (200 000 ans av. J.-C.) (*Figure 1.1*).

Les premiers traces de verre artificiel datent de 5000 ans av. J.-C. où il se trouvait alors sous forme de glaçure (enduit vitrifiable posé à la surface d'une céramique) en Syrie, Egypte et au Levant. Vers 1500 ans av. J.-C. les fours permettent de plus hautes températures, les matières premières sont mieux affinées et les premiers verres translucides apparaissent.



Figure 1.1 : Pointe de lance précolombienne en obsidienne taillée (Source : Wikimedia commons).

La canne du souffleur de verre est inventée aux alentours de 200 ans av. J.-C. en Syrie. En prenant un peu de verre en fusion au bout de sa canne creuse l'artisan peut, en soufflant dans celle-ci, obtenir un volume creux aux parois minces. En faisant tourner la canne et en jouant sur la température il est alors possible d'obtenir des objets transparents de différentes formes.

La première vitre apparaît à Pompéi vers 100 ans av. J.-C.. A l'époque le verre n'était pas totalement transparent et il faudra attendre le moyen âge pour que les compositions s'affinent encore. Il sera également possible d'obtenir des couleurs différentes permettant notamment de décorer les églises avec des vitraux. C'est également au moyen âge que le verre trouve une nouvelle utilisation, l'optique. Les premières lunettes apparaissent vers 1250 et les premiers télescopes et microscopes vers 1600. Enfin, c'est vers la fin du moyen-âge qu'apparaissent les premières verreries industrielles (*Figure 1.2*) généralement proches de forêts dont le bois sert de combustible et de cours d'eau pour le refroidissement et le transport des matières premières (le sable).



Figure 1.2 : A l'intérieur d'une verrerie de l'île de Murano (Venise) 13^{ème} siècle (Anonyme).

Le verre, alors considéré comme un produit de luxe est fabriqué industriellement partout en Europe. De nombreuses découvertes permirent d'améliorer les procédés de fabrication, la qualité et de baisser les frais de production.

Il faudra attendre le 20^{ème} siècle pour qu'une nouvelle révolution change drastiquement l'histoire du verre, l'apparition des verres techniques. L'incroyable explosion de la production scientifique au cours des dernières décennies a permis de donner à ce matériau de nouvelles utilisations jusqu'alors insoupçonnées, exploitant d'autres propriétés que sa transparence.

Désormais, le verre est un produit extrêmement courant et des siècles nous séparent de l'époque où il était considéré comme un objet précieux symbolisant le luxe et le pouvoir. Ironiquement, le verre n'a pas perdu de sa richesse car il enthousiasme toujours la communauté scientifique et ne cesse de dévoiler de nouvelles propriétés et applications insoupçonnées.

1.1.3. Aspect thermodynamique

Le verre est obtenu à partir d'une phase liquide refroidie rapidement. En abaissant la température d'un liquide jusqu'à son point de fusion, T_m , les variables thermodynamiques telles que le volume V ou l'entropie S décroissent de manière régulière. Si lors du refroidissement de ce liquide au-dessous de T_m la viscosité est trop grande ou la vitesse de refroidissement trop rapide, la cristallisation n'a pas le temps de se produire. Le matériau se trouve alors dans un état instable puisqu'il est liquide en dessous de son point de fusion, on le qualifie alors de liquide surfondu. En poursuivant le refroidissement, la viscosité du liquide va augmenter très rapidement. Lorsque cette dernière atteint environ 10^{12} Pa.s il n'est plus possible pour la structure d'atteindre l'équilibre local rapidement (en moins d'une seconde). On observe alors une rupture de pente dans la variation de volume et d'entropie (*Figure 1.3*).

Cet événement thermodynamique est appelé température de transition vitreuse, T_g . Si son nom fait référence à un événement ponctuel, il est connu que cette transition se fait de manière continue et il est plus approprié de parler de « domaine de transition vitreuse ». En deçà de ce domaine les réarrangements atomiques deviennent si lents qu'ils sont difficilement observables et le matériau est considéré comme un solide avec un désordre structural proche de celui d'un liquide, c'est un verre.

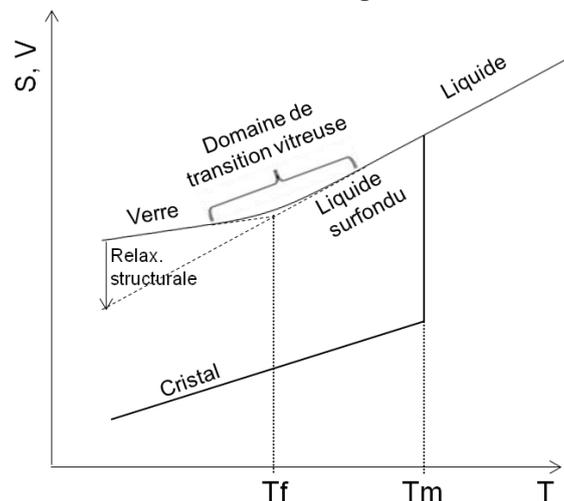


Figure 1.3 : Variation du volume spécifique et de l'entropie en fonction de la température lors du refroidissement d'un liquide.

Il convient de définir une température précise permettant de décrire l'histoire thermique du verre. On nomme « température fictive », T_f , l'intersection des lignes extrapolées du verre et du liquide (*Figure 1.3*). La structure du verre est alors considérée comme à l'équilibre avec celle du liquide à cette température. En l'absence de cristallisation, le liquide passe par un état surfondu en dessous de la température de fusion et les grandeurs thermodynamiques extensives (V le volume et S l'entropie) montrent une rupture de pente à la température de transition vitreuse alors que les

grandeurs dérivées présentent une discontinuité (α le coefficient de dilatation thermique et C_p la capacité thermique). Il y a alors une différence de volume spécifique entre le cristal et le liquide surfondu. Alors que le matériau refroidit cet excès de volume décroît et la densité du verre s'approche de celle du cristal. Ainsi, lorsque $T < T_g$ le verre est dans un état métastable, son entropie décroît et le volume spécifique tend à se rapprocher de la valeur du cristal, le verre se rétracte.

Les verres présentent des différences entre les valeurs thermodynamiques à l'état vitreux et l'état liquide plus ou moins importantes. Les verres de silice par exemple montrent une faible réorganisation structurale à T_g ce qui se traduit par un faible ΔC_p . Ceci conduit à distinguer les verres dits « strong » ou « longs » présentant de faibles variations thermodynamiques des verres « fragile » ou « courts » [7]. Cette appellation française de verre « long » ou « court » provient des artisans verriers et qualifie la durée du soufflage qu'un verrier doit respecter lorsque le verre refroidit au bout de sa canne. Un verre long voit ses propriétés thermodynamiques varier faiblement avec la température (notamment la viscosité) et donc le verre peut être formé et travaillé dans des gammes de températures plus étendues, ce qui laisse un temps « long » à l'artisan pour travailler le verre avant de devoir rehausser sa température.

1.1.4. Structure du verre

La structure du verre est hors équilibre, les atomes qui la composent sont figés dans une structure amorphe ne présentant pas d'ordre à grande distance, à la différence d'un cristal. Un cristal peut être simplement décrit par sa maille, un motif d'organisation de ces atomes qui se répète, pour le verre ce n'est pas possible.

Parmi les modèles les plus répandus décrivant la structure d'un verre on trouve le modèle de W.H. Zachariasen [1]. Le verre y est considéré comme un réseau tridimensionnel composé d'éléments structuraux dont la disposition est désordonnée (*Figure 1.4*). Ces éléments sont, dans les verres d'oxydes, l'association de cations formateurs de réseau (Si, P, B...) et d'atomes d'oxygène. Les modificateurs de réseau forment avec les atomes d'oxygènes des liaisons ioniques, plus faibles que les liaisons covalentes et cassent les chaînes de polyèdres formées par les formateurs (*Figure 1.5*). L'atome d'oxygène en liaison avec un cation modificateur (Ca, Ba, Na, Li) n'est donc plus relié qu'à un seul atome formateur du réseau, on dit que celui-ci est un oxygène non-pontant (Non-Bridging Oxygen, NBO).

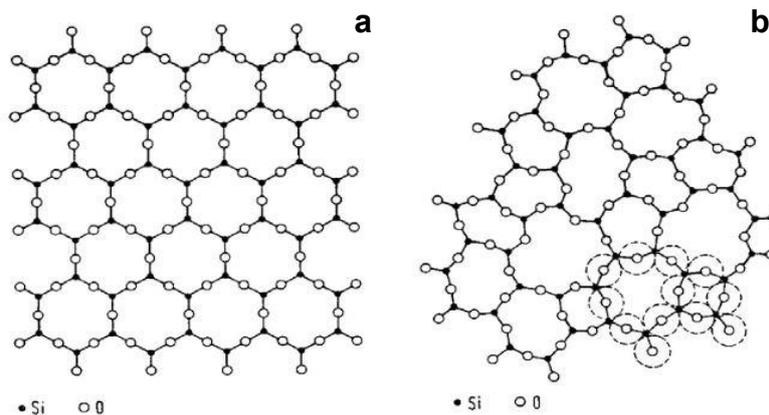


Figure 1.4 : Représentation bidimensionnelle du réseau ordonné d'un cristal d'oxyde de silicium (a) et d'un réseau désordonné d'un verre (b) comme celui imaginé par W.H. Zachariasen [1]. Dans les deux cas la quatrième valence du silicium est à imaginer au-dessus ou en dessous du plan considéré (d'après [8]).

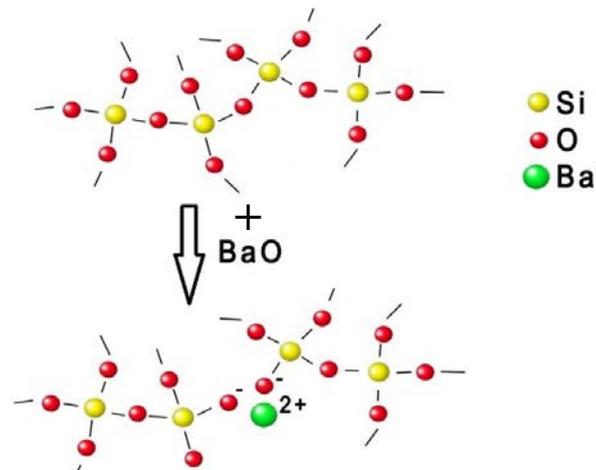


Figure 1.5 : Insertion d'un modificateur de réseau (Ba^{2+}) dans une chaîne vitreuse de silice [9].

Dans ce modèle, le titane est considéré comme modificateur de réseau. Nous verrons au cours de ce manuscrit que ce n'est pas toujours le cas. Si le modèle de W.H. Zachariasen a permis d'expliquer de nombreuses propriétés des verres, il possède néanmoins certaines limites et il existe des verres pour lesquels celui-ci ne fonctionne pas. Avec les avancées technologiques et l'augmentation de la précision d'instruments permettant de sonder localement la structure du verre telle que la spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure), il apparut que le verre posséderait un ordre à moyenne distance et a conduit à l'apparition du modèle Modified Random Network (MRN) [10]. Ce modèle suggère que le verre est composé de deux réseaux s'interpénétrant, l'un lié aux ions formateurs et l'autre aux ions modificateurs (Figure 1.6).

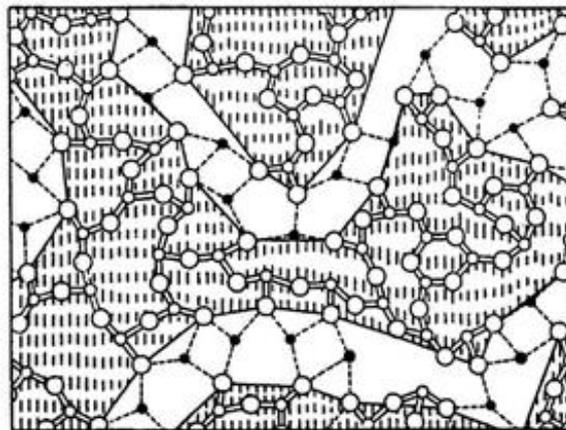


Figure 1.6 : Représentation du Modified Random Network (MRN) de G.N. Greaves. Les zones en pointillés représentent les tétraèdres SiO_4 et les cations modificateurs sont en noir (d'après [10]).

Ainsi, certains auteurs suggèrent qu'un modèle totalement aléatoire type Zachariasen n'est pas suffisant pour décrire la structure du verre et que, notamment du fait de la présence de cations modificateurs, il puisse exister des structures ordonnées à courte distance.

W. Vogel montra par exemple qu'il existait une nanostructure ordonnée due à une séparation de phases dans des boro-aluminates de plomb [11]. D'autres exemples plus récents mettent en évidence la présence de différentes régions au sein d'un verre, par exemple d'éléments sous forme de chaînes dans des verres métalliques [12] (Figure 1.7).

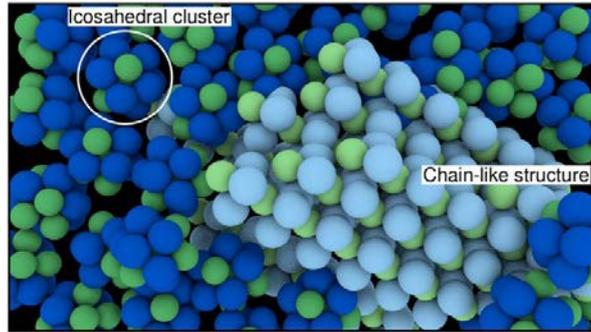


Figure 1.7 : Modélisation de la surface de verres métalliques $Ni_{40}Ta_{60}$ (d'après [12]).

Certains verres posséderaient donc un ordre à moyenne distance, sans pour autant que ces inhomogénéités soient des cristaux. Nous verrons plus loin dans ce manuscrit qu'il en va de même pour les verres étudiés ici.

1.2. Propriétés mécaniques des verres

1.2.1. Résistance mécanique

Il est possible de calculer la résistance théorique d'un verre de différentes manières, par exemple en prenant en compte les énergies de liaisons et la densité volumique de liaisons atomiques au sein du verre [13] [14]. Il existe une très grande différence entre les valeurs théoriques (25 – 30 GPa [15]) et pratiques (70 MPa [16]) de la résistance du verre silico-sodo-calcique. Cette grande différence est attribuée à la présence de défauts à la surface du verre, pouvant provenir de sa fabrication ou de son service. Ces défauts sont des points faibles du verre desquels peuvent aisément naître une fissure. Comme l'a dit J.F. Littleton [17] « on ne teste jamais la résistance d'un verre, tout ce que l'on teste est la fragilité de sa surface ». Il fut remarqué que la résistance du verre dépendait majoritairement du type de pièce considéré, une fibre de verre a ainsi une résistance bien plus importante qu'un verre plat [18].

On définit la ténacité, K_{IC} , comme la capacité d'un matériau à résister à la propagation de fissures. Des verres ayant une valeur de ténacité plus importante résistent plus facilement à la propagation d'une fissure de taille donnée. Cette valeur représente une valeur critique au dessus de laquelle la fissure va se propager rapidement. Le *Tableau 1.1* donne des valeurs de ténacité pour des matériaux typiques. Il existe différentes méthodes pour évaluer la ténacité d'un matériau mais quatre d'entre elles sont le plus souvent utilisées : La fracture par indentation [19], Indentation strength [20], Single Edge Notched Beam (SENB) [21] et Single Edge Pre-cracked Beam (SEPB) [22]. Plusieurs de ces méthodes seront utilisées et comparées dans ce manuscrit (§ 2.2.3).

Tableau 1.1 : Valeurs de ténacité pour différents matériaux [23] [24].

Matériau	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})
Acier 4340	24
Aluminium	44 - 66
Alumine	3 - 5
Verre silico-sodo-calcique	0,72 - 0,82
Silice vitreuse	0,74 - 0,81
Verre aluminosilicate	0,85 - 0,96
Béton	0,2 - 1,4
Polystyrene	0,7 - 1,1

1.2.2. Elasticité

Lorsqu'on soumet un matériau à une contrainte mécanique, celui-ci se déforme de manière élastique en suivant la loi de Hooke (1.1). On note alors module d'Young, E , le rapport entre la contrainte uniaxiale, σ , et la déformation correspondante, ε , d'un matériau.

$$E = \sigma/\varepsilon \quad (1.1)$$

Lorsqu'un effort axial est exercé sur une pièce sa largeur varie également. On définit alors le coefficient de Poisson, ν , comme étant le rapport de la déformation transversale à la déformation coaxiale à la contrainte (1.2) (Figure 1.8).

$$\nu = \frac{-\varepsilon_{\text{transverse}}}{\varepsilon_{\text{longitudinal}}} = \frac{-(l_0 - l)/l_0}{(L - L_0)/L_0} \quad (1.2)$$

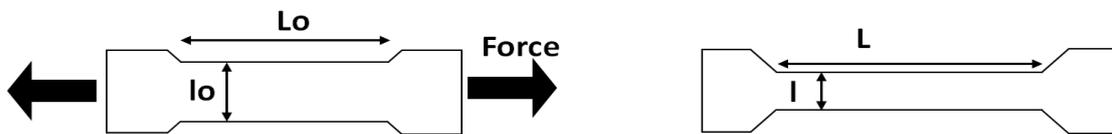


Figure 1.8 : Schéma d'un essai de traction.

Pour les verres, le module d'Young varie de 5 à 180 GPa (Figure 1.9), le coefficient de Poisson de 0,1 à 0,4. En plus d'apporter une information essentielle pour l'utilisation de ces matériaux, la connaissance de E et ν permet aussi de sonder l'ordre à courte et à moyenne distance existant dans le verre [25].

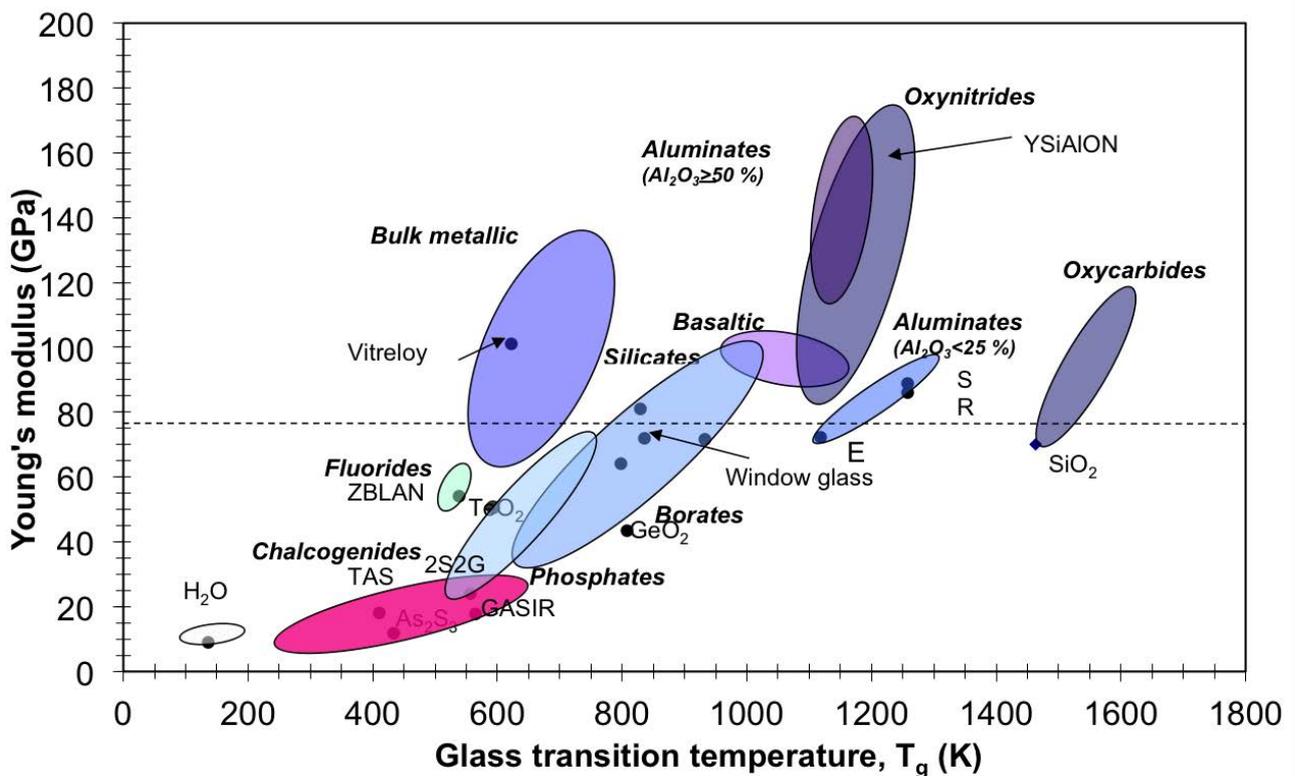


Figure 1.9 : Modules de Young à 293 K (à l'exception de la glace vitreuse : $T = 77$ K) et températures de transition vitreuse de verres inorganiques (d'après [25]).

On définit finalement le module cisaillement, μ , permettant de décrire le cisaillement élastique, tel que (1.3) :

$$\mu = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (1.3)$$

1.2.3. Dureté

Comme discuté précédemment, la faible résistance du verre est principalement la conséquence de ces défauts. Ces défauts peuvent être surfaciques ou volumiques. Dans le cas de défauts volumiques, ceux-ci peuvent provenir de bulles ou de l'apparition de phases cristallisées (cristallites). Ce sont cependant les défauts de surface qui sont les plus fréquents, ceux-ci peuvent provenir de la synthèse ou de la manipulation du verre. Ainsi, connaître et améliorer la résistance du verre à l'apparition de ces défauts présente un intérêt majeur pour tous les fabricants et utilisateurs de ce matériau.

La dureté, H , mesure la résistance plastique d'une surface à un chargement de contact, c'est-à-dire la résistance à une déformation permanente. Le *Tableau 1.2* donne quelques valeurs de dureté pour des verres classiques.

Tableau 1.2 : Valeurs de dureté pour différents verres [23] [24].

Verre	Dureté, H (GPa)
Silice	7,0 - 7,5
Aluminosilicate	5,4 - 5,9
Borosilicate	5,8 - 6,6
Verre Sodo-calcique	5,4 - 6,6
Verre au plomb	4,5
Aluminophosphate	3,2

1.2.4. Viscosité

La viscosité est l'une des propriétés fondamentales dans la maîtrise de l'élaboration de verres. C'est en connaissant la courbe viscosité-température d'un verre qu'un verrier est capable de savoir à quelle température le verre doit se trouver pour qu'il soit travaillable. La viscosité est un paramètre qui caractérise l'aptitude d'un fluide à s'écouler. Pour un fluide Newtonien incompressible et isotrope, on définit la viscosité dynamique, η , comme le coefficient de proportionnalité entre la contrainte de cisaillement, τ , et la vitesse de distorsion angulaire, $\dot{\delta}$, dont il est la conséquence (1.4) (*Figure 1.10*).

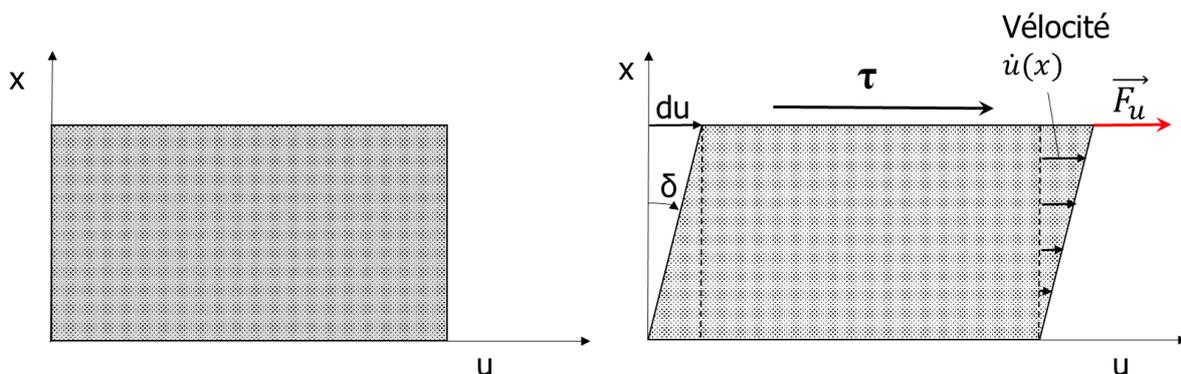


Figure 1.10 : Schéma d'un solide subissant une contrainte de cisaillement τ .

$$\tau = \eta \dot{\delta} \quad (1.4)$$

Où τ est la contrainte de cisaillement (en Pa), $\dot{\delta}$ la vitesse de distorsion angulaire (en s^{-1}). La viscosité d'un verre évolue très rapidement avec la température, surtout au voisinage de la température de transition vitreuse, on a donc l'habitude de la représenter en échelle logarithmique (Figure 1.11). Lorsque la pente dans l'intervalle $10^7 - 10^{10}$ Pa.s est forte on dit que le verre est « court » et inversement « long » lorsque qu'elle est faible (§ 1.1.3). La Figure 1.12 présente la variation de la viscosité pour différents matériaux.

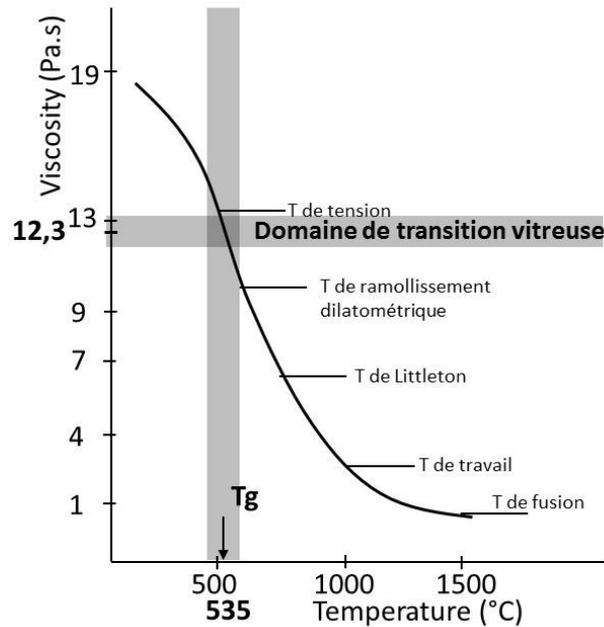


Figure 1.11 : Courbe viscosité-température d'un verre sodo-calcique.

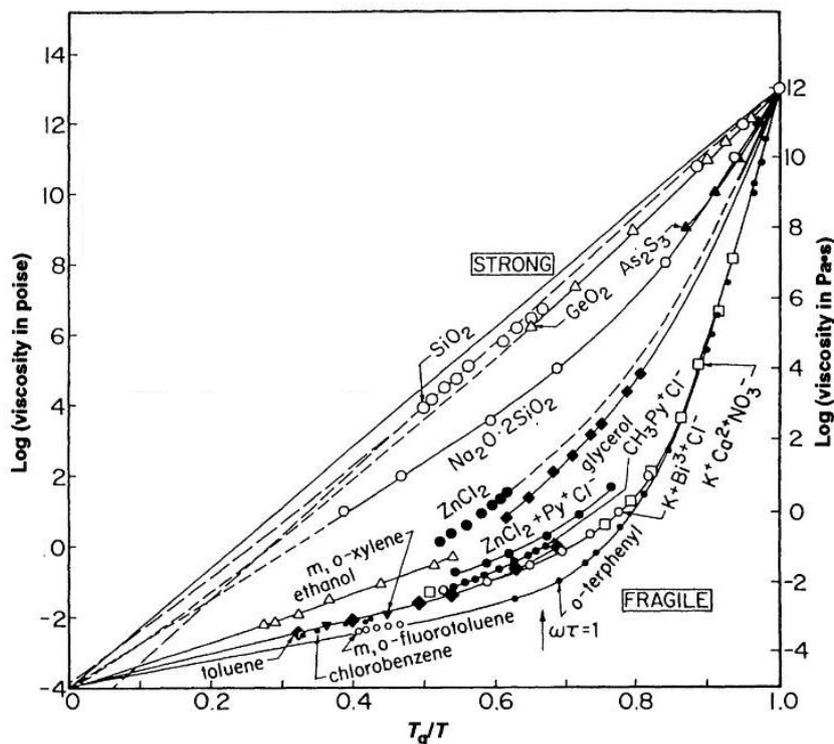


Figure 1.12 : Courbe de C.A. Angell pour différents verres et polymères [26].

Les verres longs ont un comportement rhéologique qui suit la loi d'Arrhenius au voisinage de T_g . L'évolution de la viscosité découle alors de l'approche statistique proposée par L. Boltzmann pour les phénomènes activés thermiquement (1.5).

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.5)$$

Où E_a est l'énergie d'activation pour l'écoulement visqueux, η_0 une constante et R la constante des gaz parfaits. La viscosité des liquides fragiles varie fortement de manière non-arrhénienne et celle-ci peut être décrite par loi empirique mis au point par H. Vogel [27], G.S. Fulcher [28] ainsi que G. Tammann et W. Hesse [29] (1.6) :

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{T-T_0}\right) \quad (1.6)$$

Cette équation empirique est appelée équation de Vogel – Fulcher – Tammann (VFT). Cette dernière peut également s'écrire (1.7) :

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{DT_0}{T-T_0}\right) \quad (1.7)$$

Où D est une constante quantifiant la capacité du verre à être court ou long et T_0 une température pour laquelle la mobilité moléculaire est nulle. Augmenter D revient à s'approcher du comportement d'un verre long.

Des liens entre les aspects thermodynamiques et relaxation ont été mis en évidence par J. Adams et J.W. Gibbs, les propriétés de diffusion, viscosité et transport sont les conséquences de réarrangements coopératifs. L'entropie de configuration, S_c , est alors donnée par la relation (1.8) :

$$S_c = \int_{T_0}^T \Delta C_p d \ln T \quad (1.8)$$

Quand la viscosité est plus importante, les unités structurales mises en jeu dans les processus relaxationnels augmentent en taille. Ceci explique pourquoi C_p est discontinu et tend vers la valeur des cristaux à T_g (*Figure 1.3*). Les verres longs possèdent un comportement Arrhénien car S_c ne dépend pas de la température, ce qui n'est pas le cas pour les verres courts.

Les valeurs de T_g varient énormément entre les différents verres, pouvant aller de 28 °C pour des verres à base de chalcogénure (a-Se) [30] à 1187 °C pour des verres de silice (a-SiO₂) [31], les valeurs de T_g pour le verre silico-sodo-calcique sont autour de 560 °C [32] .

1.3. Les vitrocéramiques

1.3.1. Définition

Lorsque l'on entend le terme « vitrocéramique », on pense tout d'abord aux plaques de cuisson transparentes (*Figure 1.13*). Par abus de langage, un public non-averti ne se doutera pas que dans le langage scientifique ce terme désigne avant tout un domaine de la science des matériaux considérablement plus vaste que cet objet, les verres dévitrifiés. Ces matériaux sont des verres ayant subi un traitement de dévitrification, c'est-à-dire qu'ils sont comparables à des matériaux composites à matrice verre et particules céramiques. Ils sont composés d'une phase amorphe et d'une phase cristalline. En faisant varier la composition de la matrice, celle de la phase cristalline, la morphologie et la quantité des cristallites, il est alors possible d'obtenir des propriétés bien différentes.



Figure 1.13 : Plaque de cuisson en vitrocéramique.

Dans le cas des plaques de cuisson (Figure 1.13), c'est la transparence du verre associée à la résistance aux chocs thermiques et mécaniques des céramiques qui est recherchée. Cette grande variété de propriétés potentielles explique pourquoi, depuis leur découverte, les vitrocéramiques ont intéressé fortement la communauté scientifique.

1.3.2. Histoire des vitrocéramiques

L'utilisation industrielle des vitrocéramiques date de 1954 et fut attribuée à un scientifique travaillant à Corning Glass Works, S.D. Stookey. L'anecdote raconte que par erreur celui-ci recuit une plaque d'un verre type disilicate de lithium avec inclusions d'argent (utilisé dans l'industrie dentaire) à 900 °C plutôt qu'à 650 °C et en augmenta ainsi les propriétés mécaniques.

S'en suivit le dépôt de nombreux brevets par l'entreprise et une réussite industrielle. Si cette découverte permit la création et la vente des très connus (en Amérique du nord) « Corning wares » (Figure 1.14) les vitrocéramiques trouvèrent une utilisation dans bien d'autres domaines et la communauté scientifique se captiva pour ces matériaux (Figure 1.14).

Les vitrocéramiques ont tout d'abord très largement été utilisées dans les arts de la table où leur transparence, leur résistance aux chocs thermiques, à la corrosion et mécanique (Tableau 1.3) fut recherchée.

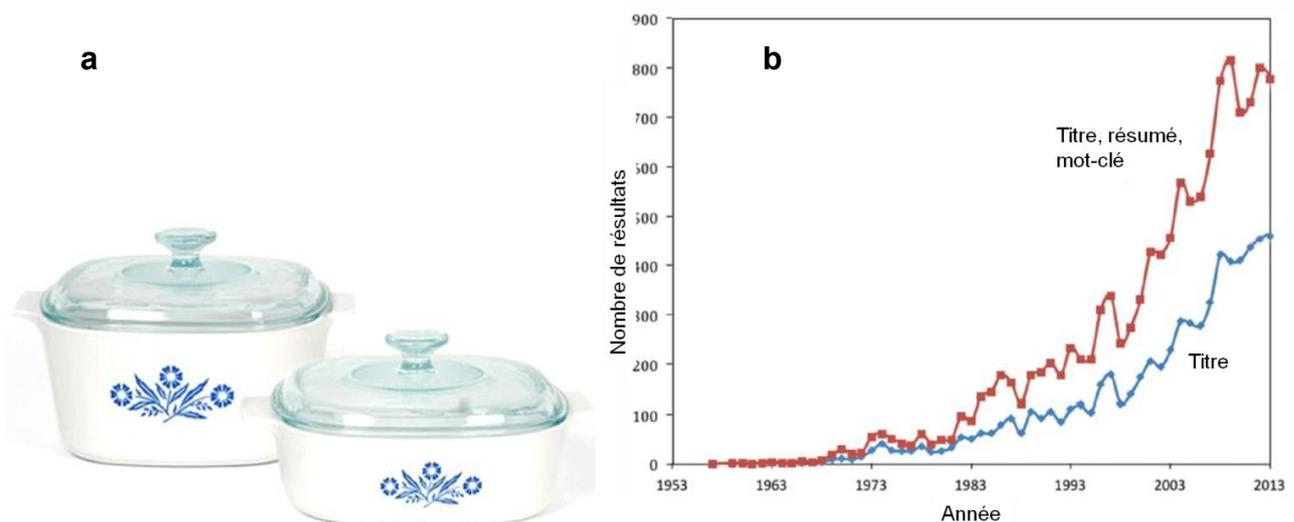


Figure 1.14 : « Corning wares » (a) ; Nombre de papiers publiés par années contenant dans le titre ou résumé et mot clé les mots « sittal », « vitroceramic », « glass-ceramic » ou « glass ceramic » d'après une recherche dans la base de données Scopus, de 1953 à 2013 [33] (b).

Tableau 1.3 : Caractéristiques mécaniques de verres, céramiques et vitrocéramiques [34] [35] [36].

	Ténacité (MPa.m^{1/2})	Module d'Young (GPa)	Contrainte à rupture (MPa)
Silice	0,74 - 0,81	69 - 72	75
Verre sodocalcique	0,72 - 0,82	65 - 74	82
Aluminosilicate de sodium	0,85 - 0,96	80 - 90	95
Borosilicate de sodium	0,70 - 0,80	60 - 70	85
Alumine	3 - 4,5	300 - 400	200 - 400
Porcelaine	0,91	70 - 80	45 - 75
Zircone	7 - 13	200 - 300	800 - 1500
Carbure de silicium	2,5 - 3,5	300 - 420	500 - 600
Zerodur	0,9	91	90
Macor	1,53	67	94
Vitrocéramique dentaire	3	70 - 80	150

Leurs grande résistance mécanique et adaptabilité biologique en font également des matériaux parfaits pour substituer l'hydroxyapatite, c'est-à-dire remplacer les os. Les vitrocéramiques sont donc utilisées pour réaliser des prothèses de hanches [37] ou des couronnes dentaires [38]. En compensant le coefficient de dilatation thermique de la matrice vitreuse par celui de nanocristaux Schott AG a fabriqué des matériaux transparents à très grande stabilité thermique, les vitrocéramiques Zerodur, qui permirent de fabriquer des substrats pour les miroirs géants des télescopes.

Les propriétés diélectriques des vitrocéramiques en font également des matériaux intéressants pour le stockage d'énergie [39]. Celles-ci étant préparées par fonte et coulé du verre parent, ils offrent la possibilité d'obtenir des matériaux sans pores, favorisant leur résistance diélectrique.

La présence des cristaux permet également de jouer sur les propriétés optiques du matériau. Ainsi, des vitrocéramiques photoniques ont vu le jour et permettent de fabriquer des guides d'ondes ou fibres optiques [40].

1.3.3. Les vitrocéramiques comme matériaux diélectriques

Les premières vitrocéramiques diélectriques apparaissent en 1960, des cristaux de BaTiO₃ sont alors obtenus dans des verres borosilicates [41]. Très rapidement d'autres recherches suivirent et des vitrocéramiques diélectriques furent synthétisées à partir de verres PbO – Nb₂O₅ – SiO₂ – Al₂O₃ [42] ou BaO – Nb₂O₅ – SiO₂ – Al₂O₃ [43]. Il fut montré que les propriétés diélectriques et pyroélectriques de ces matériaux dépendaient essentiellement de la taille des cristaux.

Aussi, en modifiant l'indice de réfraction de la matrice vitreuse afin que celui-ci s'approche de celui des cristaux, ces propriétés s'en trouvaient améliorées [44] [45]. Plus tard, des vitrocéramiques contenant d'autres cristaux tels que SrTiO₃ [46], PbTiO₃ [47] et LiNbO₃, [48] dans des aluminosilicates furent étudiées.

Certaines matrices vitreuses permettent également d'obtenir des vitrocéramiques diélectriques telles que les verres de borosilicates [49] [50] où verres aux phosphates [51] [52]. Puisque les verres de tellures possèdent un indice de réfraction proche de ceux de nombreuses phases ferroélectrique de type pérovskite, ce système fut étudié pour la fabrication de matériaux destinés à l'optique non-linéaire. Des vitrocéramiques possédant des cristaux de KNbO₃ [53] où BaTiO₃ [54] [55] [56] furent étudiées.

1.3.4. Les vitrocéramiques pour l'optique non-linéaire

Les premiers travaux concernant l'optique non-linéaire font suite à l'invention du laser, puisque les effets non-linéaires, tels que la possibilité de modifier la fréquence d'une onde passant dans un matériau non-linéaire, n'apparaissent qu'avec des ondes lumineuses de fortes intensités. Il existe plusieurs types de matériaux non-linéaires présentant des susceptibilités électriques différentes, donnant des effets non-linéaires de différents ordres (premier, second et troisième). L'optique non-linéaire permet de faire varier la longueur d'onde d'une onde électromagnétique, de modifier l'intensité ou encore la trajectoire de faisceaux, et est utilisée dans de nombreux domaines de notre société, la médecine, les communications optiques et quantiques, les capteurs ou encore le stockage/traitement de l'information. Naturellement, suite à sa découverte des chercheurs se sont penchés sur des matériaux présentant de telles propriétés, les vitrocéramiques en font parties depuis 1975 [57] mais leur développement ne date vraiment que du début des années 90 [53]. La présence de cristaux non-linéaires peut alors permettre la Génération de Second Harmonique (GSH) (effet non-linéaire du second ordre) tout en conservant la transparence du matériau.

La capacité d'une vitrocéramique à conserver sa transparence doit satisfaire une de ces deux conditions : l'indice de réfraction entre les particules et la matrice vitreuse doit être similaire ou bien les cristaux présents dans le matériau doivent avoir une taille D bien inférieure à la longueur d'onde en question, λ ($D^6 \ll \lambda^4$) [58]. Pour la réalisation de fibres à cristaux photoniques, il est nécessaire d'obtenir de hautes performances en conversion de fréquence. Plusieurs monocristaux permettent cela, tels que KTiOPO_4 , LiNbO_3 ou encore $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$. Le développement de matériaux vitreux et polycristallins a également reçu beaucoup d'attention et certains auteurs ont développé des verres dopés au germanium possédant des non-linéarités de second ordre très importantes, [59] [60]. Des verres cristallisés à base de fésnoite ont également été étudiés par quelques auteurs [61], dans les systèmes $\text{BaO} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$, $\text{SrO} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$, $\text{BaO} - \text{TiO}_2 - \text{GeO}_2$. Il fut ainsi montré que ces matériaux présentent des propriétés non-linéaires très intéressantes, et notamment des valeurs de coefficient piézoélectrique de l'ordre des monocristaux LiNbO_3 , ce qui en fait de très bons candidats pour l'optique non-linéaire.

1.4. Théorie de la dévitrification

1.4.1. Théorie classique de germination (CNT)

La méthode la plus traditionnelle pour élaborer des vitrocéramiques est le traitement thermique du verre parent. Cette théorie thermodynamique et cinétique est issue de la Théorie Classique de Nucléation (CNT) [35]. Deux processus peuvent alors avoir lieu, la décomposition spinodale et la transformation liquide – liquide. Si l'agitation thermique est localement suffisante, la naissance des cristaux, ou nucléation, aura lieu discrètement au sein du verre ou à sa surface. Cette nucléation peut être homogène ou hétérogène. On parle de nucléation homogène lorsque ces nucléis apparaissent aléatoirement au sein du verre de manière uniforme dans le volume (*Figure 1.15*).

Toutefois, la nucléation homogène est très difficile à obtenir en pratique car elle nécessite non seulement que le verre soit parfaitement homogène en termes de composition et contraintes internes, mais aussi que la température soit homogène en son sein. Dans la pratique, des impuretés, défauts, contraintes internes liées au refroidissement trop rapide ou au gradient thermique entre la surface du verre et son cœur sont un ensemble de causes pouvant bloquer cette nucléation homogène, on parle alors de nucléation hétérogène.

Lorsqu'un nucléi apparaît, si celui-ci est a une taille suffisamment grande il pourra croître, on parle alors de croissance. En effet, il existe une taille limite en dessous de laquelle le nucléi ne pourra pas croître et ne formera pas un germe. Dans la CNT on considère que les nucléis ont une composition et structure similaires à celles de la phase dans laquelle ils vont croître, ainsi, un nucléi possède une énergie libre ΔG qui est soumise à deux contributions opposées (*Figure 1.16*).

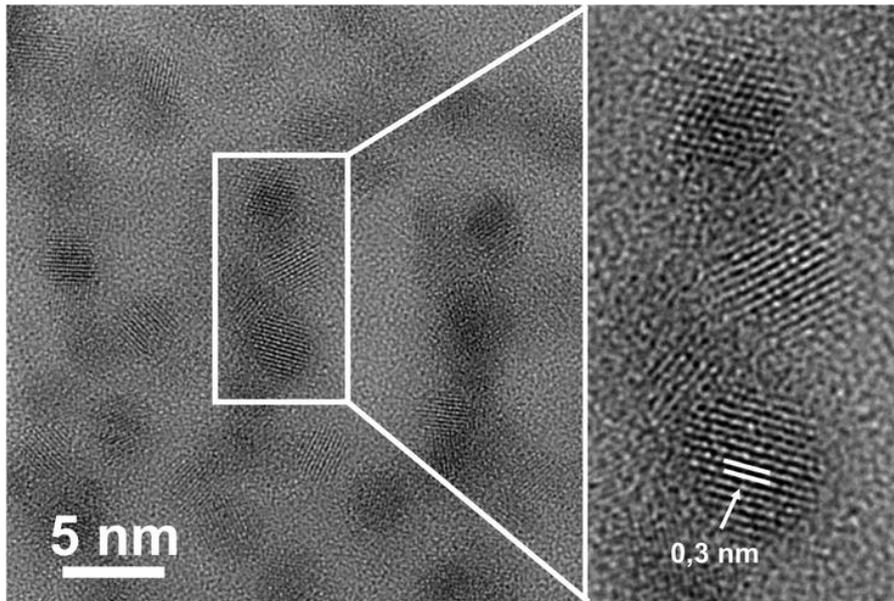


Figure 1.15 : Image TEM haute résolution de nanocristaux de ZrO_2 dans une matrice vitreuse (d'après [62]).

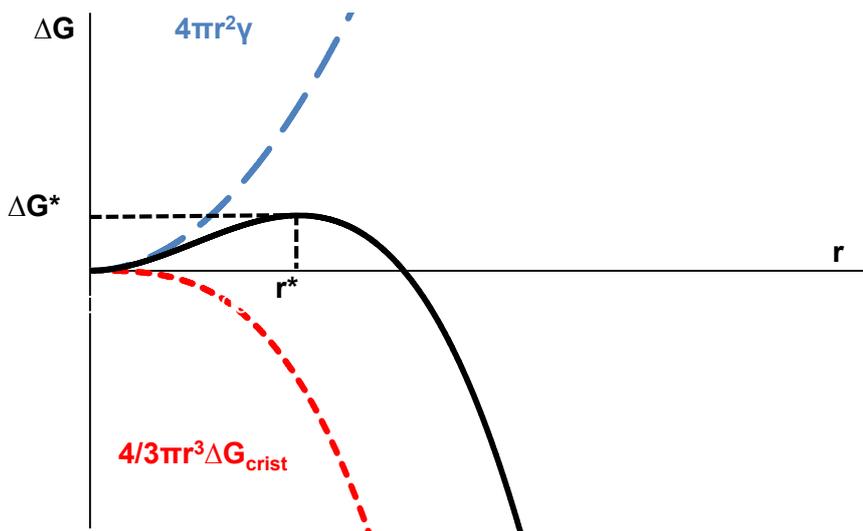


Figure 1.16 : Variation de l'énergie libre de formation d'un nucléi, ΔG , avec son rayon r .

Le cristal étant énergiquement plus stable que le verre, sa formation diminue l'énergie libre du nucléi, c'est pour cette raison qu'on identifie la cristallisation par un pic exothermique lors d'une Analyse Thermo-Différentielle (ATD) ou Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC, Differential Scanning Calorimetry). Si le nucléi est considéré comme une sphère parfaite de rayon r alors cette diminution énergétique vaut $4/3\pi r^3 \Delta G_{\text{crist}}$. D'un autre coté, au même titre qu'une bulle de savon a besoin d'énergie pour maintenir son interface avec l'air ambiant, la survie du nucléi dépend du maintien de son interface avec le verre. Si on note γ l'énergie de surface alors cette énergie libre vaut $4\pi r^2 \gamma$. L'énergie libre totale du nucléi vaut donc (1.9) :

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_{\text{crist}} \quad (1.9)$$

Lorsque le nucléi possède un rayon faible, c'est l'énergie de surface nécessaire au maintien du rayon qui prédomine. Plus le germe grandit, c'est-à-dire plus son rayon augmente, plus son énergie libre (volumique) augmente, il lui faut donc plus d'énergie pour exister. Si cette énergie n'est pas

apportée, le nucléi ne pourra pas croître et lorsque la température diminuera (à la fin du traitement thermique) son rayon se réduira et il cessera d'exister. En revanche, si l'énergie qu'on lui apporte est suffisante pour que son rayon atteigne la valeur $r^* = 2\gamma/\Delta G_{\text{crist}}$. (Figure 1.16), alors l'énergie libre de formation prédominera, le puits de potentiel sera franchi et quand bien même son énergie totale diminue, son rayon continuera d'augmenter, une cristallite sera alors née. La valeur minimale d'énergie à apporter à ce nucléi est notée ΔG^* et est appelée barrière thermodynamique de nucléation [63], elle vaut (1.10) :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_{\text{crist}}^2} \quad (1.10)$$

De manière similaire, il existe une barrière d'énergie cinétique liée à la viscosité du liquide et qu'on interprète comme un phénomène de diffusion pour lequel le coefficient de diffusion, D , vaut (d'après l'équation de Stokes-Einstein [64]) (1.11) :

$$D = \frac{kT}{3\pi\lambda\eta} \quad (1.11)$$

Où λ est la longueur de saut atomique, k la constante de Boltzmann et η la viscosité. On peut alors écrire le taux de nucléation I sous la forme (1.12) :

$$I = \frac{4r^2h}{3\lambda^3\eta} \exp\left(-\frac{16\pi\gamma}{3\Delta G_{\text{crist}}kT}\right) \quad (1.12)$$

Lorsque la température est basse, la viscosité est trop élevée et ce taux de nucléation est très faible. Lorsque la température est trop haute, typiquement autour de la température de fusion, alors ΔG_{crist} est très petit et le taux de nucléation est encore une fois faible. Ce n'est donc qu'entre une certaine plage de température, très souvent entre T_g et T_m que la nucléation est possible.

Il faut bien noter qu'on parle ici de la nucléation homogène, mais la nucléation hétérogène est également possible (et a en pratique très souvent lieu). Celle-ci concerne les nucléis qui se forment à des sites préférentiels tels que des défauts, bulles ou à une surface. A cause d'une surface étrangère, l'énergie de surface effective est réduite et donc l'apparition d'un nucléi est favorisée. On parle alors de cristallisation de surface.

1.4.2. Cinétique de croissance cristalline

Tout comme pour la nucléation, deux barrières énergétiques doivent être dépassées pour que la croissance d'une cristallite ait lieu, une barrière thermodynamique, ΔG_t , et une barrière cinétique dont l'énergie d'activation pour la cristallisation est notée E_c . On peut alors décrire l'énergie totale pour la croissance cristalline, U , tel que :

$$U = a_0\nu \left[\exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right) \right] \left[1 - \exp\left(-\frac{V\Delta G_t}{kt}\right) \right] \quad (1.13)$$

Où a_0 est la distance de séparation interatomique, ν la fréquence de saut [66] et V le volume du nucléi considéré. Si U est non-nul et qu'une cristallite s'est précédemment formée (§ 1.4.1), alors celle-ci peut croître. Pour qu'un atome voisin du nucléi quitte l'état vitreux pour rejoindre la cristallite dans l'état énergétiquement stable il doit utiliser la même énergie thermodynamique, mais devra acquérir une énergie cinétique différente, alors on peut exprimer l'énergie totale pour la croissance cristalline, U' , telle que (1.14) [66] :

$$U' = \left(\frac{kT}{3\pi\eta a_0^3} \right) \left[1 - \exp \left(-\frac{\Delta G_t}{kt} \right) \right] \quad (1.14)$$

On peut alors représenter une courbe typique nucléation/croissance d'un verre (*Figure 1.17*). Un traitement à un ou deux paliers de température permet la nucléation et la croissance de cristaux. Ces deux étapes peuvent être réalisées de manière disjointe (deux paliers) ou non (un palier).

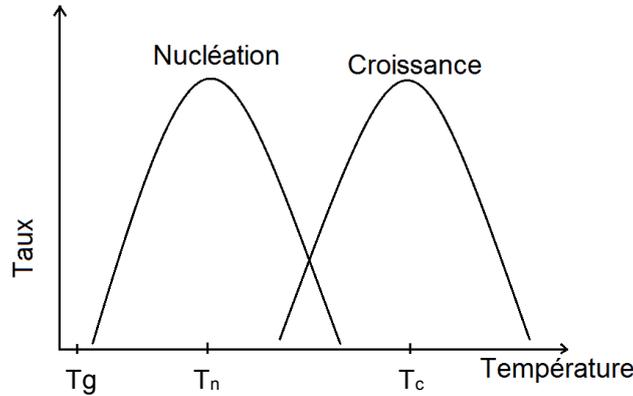


Figure 1.17 : Schéma de principe de la nucléation/croissance dans un verre.

L'étape de nucléation est le plus souvent réalisée à la température correspondant au maximum de vitesse de nucléation, T_n (souvent légèrement au-dessus de T_g). Le deuxième palier est quant à lui le plus souvent réalisé à la température correspondant au maximum de croissance des cristaux, T_c . On a généralement $T_g < T_n < T_c$.

Afin d'obtenir une grande quantité de cristaux d'une taille suffisamment faible pour obtenir un échantillon transparent à l'œil nu, un seul palier favorisant la nucléation au profit de la croissance peut suffire. Il faut donc connaître la température et le temps du traitement auquel va être soumis l'échantillon. Nous découvrirons ceci plus tard dans le manuscrit (§ 2.2.3).

M. Avrami [67] [68] [69] décrit le taux de cristallisation total en partant de différentes hypothèses :

- La nucléation et la croissance ont lieu simultanément
- La phase parente ne contient aucun cristal
- La nucléation a lieu de manière aléatoire

Le volume que forment des cristaux sphériques, V_{crist} , dans un matériau parent de volume V , s'écrit alors en fonction du temps de cristallisation t et τ le temps de nucléation tel que (1.15) :

$$V_{\text{crist}} = \frac{4\pi}{3} V \int_{\tau=0}^{\tau=t} I_{\tau} \left(\int_{\tau}^t U_t dt \right)^3 d\tau \quad (1.15)$$

Ce volume est cependant surestimé pour deux raisons. Il inclut les nucléis qui se forment dans le volume qui a déjà cristallisé et il ne prend pas en compte les cristaux qui se sont « superposés » en grandissant l'un à côté de l'autre. Pour prendre en compte ces deux éléments, on peut écrire ce nouveau volume V'_{crist} [70] :

$$V'_{\text{crist}} = 1 - \exp \left[-\frac{4\pi}{3} \int_{\tau=0}^{\tau=t} I_{\tau} \left(\int_{\tau}^t U_t dt \right)^3 d\tau \right] \quad (1.16)$$

Cette théorie est nommée théorie de Kolmogorov, Johnson-Mehl et Avrami (KJMA) [71] [67] [69] [68] et permet de mesurer la fraction volumique transformée au cours du processus de cristallisation. Elle s'écrit plus généralement (dans le cas de cristaux de formes diverses) (1.17) :

$$V = 1 - \exp \left[-g \int_{\tau=0}^{\tau=t} I_{\tau} \left(\int_{\tau}^t U_t dt \right)^m d\tau \right] \quad (1.17)$$

Où g est une constante qui dépend de la forme géométrique des cristaux et m une constante dépendante du mécanisme de croissance et de la dimension des cristaux. Typiquement lorsque la cristallisation et la nucléation ont lieu de manière simultanées, $n = m+1$. Lorsque le nombre de germes est constant $m = n$, lorsque la nucléation est surfacique $m = 0,5$. La connaissance de m et n peuvent ainsi nous permettre d'obtenir des informations sur le type de cristallisation (*Tableau 1.4*).

Tableau 1.4 : Valeurs du paramètre d'Avrami, n , et de la dimensionnalité de la croissance cristalline, m , selon le type et les mécanismes de cristallisation [72].

Taux de croissance cristalline		Constante			Proportionnelle à $t^{1/2}$		
		Volume		Surface	Volume		Surface
Type de nucléation		nucléation et croissance simultanées ($n = m+1$)		nombre de germes constant ($m = n$)	nucléation et croissance simultanées ($n = m+1$)		nombre de germes constant ($m = n$)
Forme des cristaux	3D (sphères)	4,0	3,0	1,0	2,5	1,5	0,5
	2D (disques)	3,0	2,0	1,0	2,0	1,5	0,5
	1D (aiguilles)	2,0	1,0	1,0	1,5	0,5	0,5

Lorsque le taux de croissance est proportionnel à $t^{1/2}$, le mécanisme de croissance est uniquement la diffusion alors que lorsque le taux de croissance est constant avec le temps, le mécanisme est contrôlé soit par l'interface de réaction ou bien par la diffusion, ce qui est souvent le cas lors de formation de dendrites ou sphérulites [73] [74]. Dans le cas d'une séparation de phase non-isotherme, c'est-à-dire d'un taux de nucléation et croissance indépendant de la durée de traitement thermique, on peut écrire cette équation (1.17) sous la forme (1.18) :

$$V = 1 - \exp[-gIU^m t^n] \quad (1.18)$$

M. Avrami l'a réécrite sous la forme (1.19) :

$$V = 1 - \exp[-kt^n] \quad (1.19)$$

Où k est le taux de transformation, n est le paramètre d'Avrami. Cette équation peut également s'écrire (1.20) :

$$\ln(\ln(1 - V)) = \ln k - n \ln t \quad (1.20)$$

On peut donc obtenir la valeur de n en déterminant la pente de $\ln(\ln(1-V))$ avec $-\ln(t)$.

1.5. Orientation cristalline

Plusieurs méthodes permettent d'orienter la croissance des cristaux dans le cas de la cristallisation de surface.

1.5.1. Orientation par gradient thermique

L'orientation par gradient thermique consiste à placer un échantillon vitreux au-dessus de résistances chauffantes et à mesurer la température au-dessus et au-dessous de l'échantillon (*Figure 1.18*).

En obtenant un gradient thermique entre les surfaces inférieure et supérieure, certains auteurs ont pu obtenir une orientation cristalline de la fresnoïte $Ba_2TiSi_2O_8$ dans du verre [75]. La montée en température peut aussi être cause d'orientation cristalline si elle est suffisamment importante dans un échantillon suffisamment épais, car le cœur de l'échantillon monte plus lentement en température que sa surface.

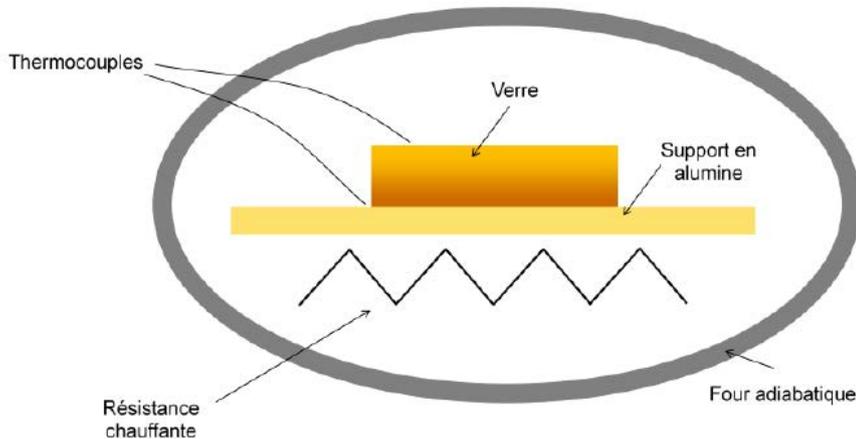


Figure 1.18 : Four avec gradient thermique pour orientation de la cristallisation.

1.5.2. Orientation par traitement de surface

Une autre méthode pour obtenir des cristaux orientés consiste à traiter la surface du verre pour y insérer des microcristaux de la phase cristalline désirée. La technique consiste à plonger un échantillon vitreux dans un bain à ultrasons contenant des particules cristallines de fresnoïte $Ba_2TiSi_2O_8$. Certains de ces cristaux agissent alors comme nucléis pour la croissance cristalline lors du traitement thermique qui suit cette première étape.

En utilisant cette méthode, certains auteurs ont obtenu des vitrocéramiques à base de fresnoïte $Sr_2TiSi_2O_8$ fortement orientées en surface sur une épaisseur de $50\ \mu m$ [76]. L'orientation cristalline peut permettre d'accroître certaines propriétés anisotropiques, telles que la piézoélectricité.

1.6. Matériaux piézoélectriques

1.6.1. Définition

La piézoélectricité est la propriété que possèdent certains matériaux de se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique (effet direct) ou réciproquement de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique (effet inverse) (*Figure 1.19*).

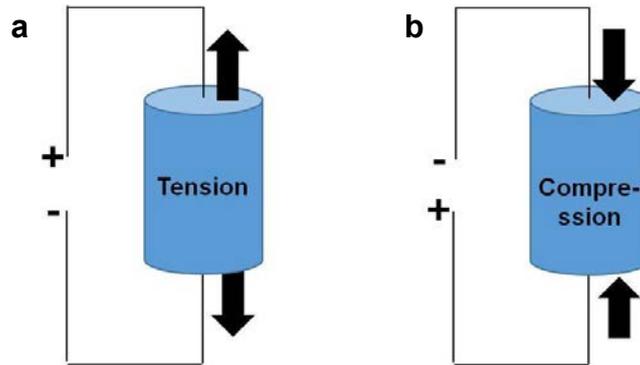


Figure 1.19 : Schéma de principe de la piézoélectricité. Effet direct (a), effet indirect (b).

1.6.2. Histoire de la piézoélectricité

La piézoélectricité fut découverte en 1880 par Jacques et Pierre Curie alors qu'ils étudiaient comment une contrainte pouvait générer des charges électriques dans du cristal (quartz et tourmaline). C'est P. Langevin le premier qui eut l'idée d'exciter des lames de quartz par signal électrique alternatif (AC, Alternative Current) pour créer des ultrasons qui se réfléchissaient alors sur les navires. L'usage de la piézoélectricité dans les sous-marins (sonar) durant la première guerre mondiale provoqua alors un fort engouement de la communauté scientifique et un intense développement de systèmes piézoélectriques suivit.

La plupart des matériaux piézoélectriques actuels sont des céramiques, bien qu'il existe également des polymères et des monocristaux piézoélectriques. C'est pendant la seconde guerre mondiale que furent préparées pour la première fois des céramiques polycristallines avec des constantes piézoélectriques bien supérieures aux précédentes. En 1965 ces recherches portaient principalement sur les titanates de baryum (BaTiO_3) et Zirconates-Titanates de Plomb (PZT).

1.6.3. Description de la piézoélectricité

L'effet piézoélectrique a pour origine l'arrangement atomique au sein du cristal. Lors de l'application d'une contrainte dans une direction cristallographique particulière, celle-ci modifie les positions des centres de gravité des charges positives et négatives et a pour conséquence l'apparition d'un dipôle électrique au sein même de la maille (Figure 1.20). L'effet piézoélectrique nécessite donc obligatoirement que la maille soit asymétrique (non-centrosymétrique).

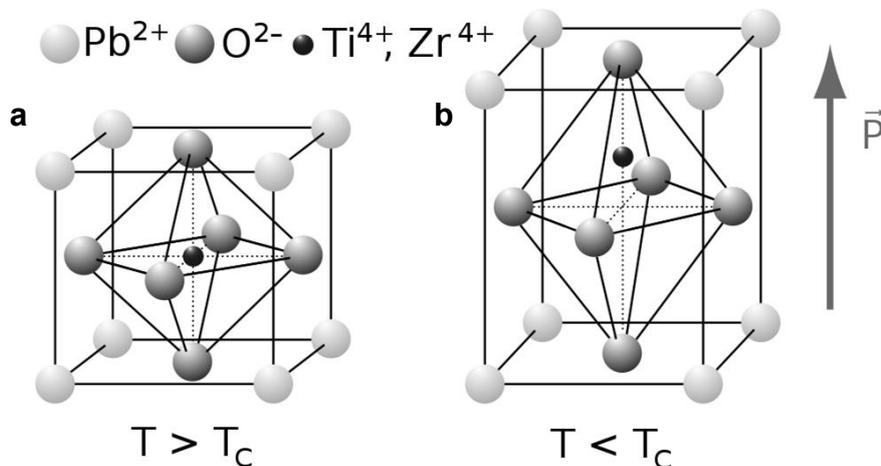


Figure 1.20 : Maille d'une PZT avec (a) et sans (b) champ électrique (Source : Wikimedia Commons).

On classe les cristaux selon différents groupes de symétries. Il y a 230 groupes d'espace regroupés en 32 classes cristallines. Parmi celles-ci on compte 21 classes non-centrosymétriques.

Parmi celles-ci, 20 classes sont non-cubiques et peuvent donc conduire à l'effet piézoélectrique. 10 d'entre elles possèdent une polarisation électrique spontanée et sont donc polaires. Cette polarisation varie avec la température et on parle alors de cristaux pyroélectriques.

Parmi ces cristaux pyroélectriques certains peuvent voir leur polarisation permanente se réorienter en leur appliquant un champ électrique, on parle alors de cristaux ferroélectriques.

Les relations liant les forces appliquées à un matériau piézoélectrique et la réponse en tension dépendent de plusieurs facteurs, les coefficients piézoélectriques, la taille et forme de la pièce, mais aussi la direction de l'excitation (électrique ou mécanique).

Le module piezoélectrique, d_{33} , quantifie le changement de volume lorsqu'un matériau piezoélectrique est soumis à un champ électrique et fait référence au rapport déformation/champ électrique dans la direction de polarisation.

1.6.4. Matériaux ferroélectriques

Une céramique isotrope est un matériau polycristallin dont chaque grain possède une orientation particulière et aléatoire. Lorsqu'on applique un champ électrique à ce matériau, seuls les grains possédant une orientation de polarisation proche de celle du champ appliqué seront activés. Si le nombre de grains est assez élevé, la somme vectorielle des polarisations de chaque grain est proche de 0 et il n'y a pas d'effet piézoélectrique macroscopiquement. Ainsi, un matériau ferroélectrique ne peut être utilisé comme tel seulement s'il est monocristallin ou polycristallin avec une orientation cristalline particulière. Fabriquer des matériaux monocristallins peut s'avérer extrêmement complexe et c'est pourquoi la nécessité de fabriquer des céramiques possédant une orientation cristalline est privilégiée pour élaborer des pièces piézoélectriques.

Il n'est pas possible d'avoir des verres piézoélectriques à proprement parler, puisque la piézoélectricité est intimement liée à la cristallinité du matériau. Toutefois, il est possible de dévitrifier un verre afin d'y faire apparaître une phase piézoélectrique.

La fresnoite $Ba_2TiSi_2O_8$ est une phase cristalline présentant des propriétés piézo et ferroélectrique [77] [78]. Cette phase présente de nombreuses propriétés intéressantes et plusieurs auteurs se sont intéressés à sa cristallisation dans les verres.

1.7. Cristallisation de fresnoite dans les verres

1.7.1. La fresnoite : $Ba_2TiSi_2O_8$

La fresnoite $Ba_2TiSi_2O_8$ est un minéral décrit pour la première fois en 1965 [79] et dont la structure fut étudiée quelques années plus tard par P.B. Moore et S.J. Louisnathan [80]. Appartenant au groupe d'espace $P4bm$, elle est composée de pyramides TiO_5 à bases carrées (*Figure 1.21*). Cette position particulière du titane, en coordinence 5 est la cause de la forte polarisabilité de ce cristal.

L'un des autres avantages de la fresnoite est que ce cristal contient du silicium, élément récurrent dans les compositions vitreuses. Aussi, de nombreux matériaux piézoélectriques contiennent généralement du plomb, ce qui n'est pas le cas de la fresnoite. Le plomb est toxique pour l'homme et l'environnement et est classé « potentiellement cancérigène pour l'homme et l'animal » par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC).

La fresnoite $Ba_2TiSi_2O_8$ présente donc un fort intérêt pour la dévitrification d'une matrice vitreuse dans le but de créer un matériau piézoélectrique, si bien que plusieurs auteurs se sont intéressés à sa nano-cristallisation dans des verres [81] [82] [83].

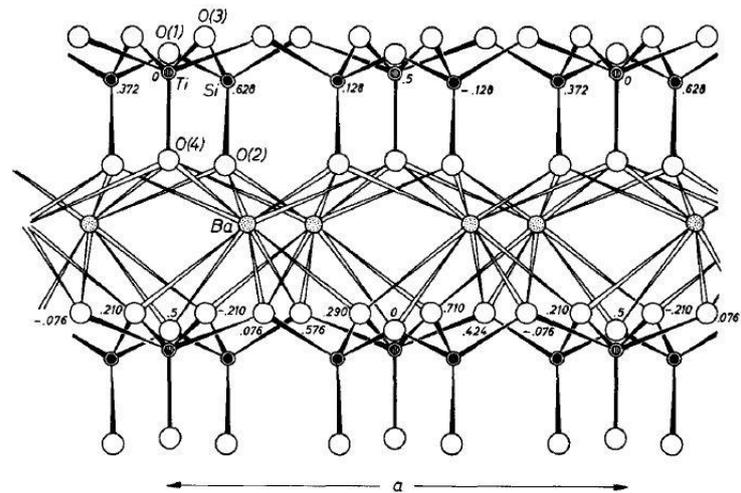


Figure 1.21 : Structure cristalline de la fresnoïte $Ba_2TiSi_2O_8$ (d'après [80]).

1.7.2. Synthèse de fresnoïte

Il est possible d'obtenir des monocristaux de fresnoïte par la méthode de J. Czochralski [84]. Il fut montré que la fresnoïte possède des propriétés très intéressantes ainsi qu'une stabilité à haute température [85] [86]. Ces matériaux possèdent des propriétés piézoélectriques et notamment une polarisabilité le long de l'axe-c (Figure 1.21) [77], également des propriétés pyroélectriques [78], ferroélectrique [87], de fluorescence [88] [89] et d'optique non-linéaire [90]. Dès lors, il fut possible de considérer ce matériau pour des applications de haute technologie telles que des générateurs et capteurs à ultrasons [91] [92] ou hautes fréquences [78]).

Ainsi, certains auteurs se sont intéressés à l'obtention de fresnoïte polycristalline par voie vitrocéramique, c'est-à-dire par cristallisation d'un verre parent. En effet, cette méthode est théoriquement plus simple à mettre en œuvre que la méthode de J. Czochralski et offre donc plus de potentiel industriel. Afin d'obtenir un matériau polarisable macroscopiquement il est nécessaire d'orienter les cristaux (§ 1.5). Ceci peut être obtenu par la voie vitrocéramique puisqu'elles offrent la possibilité de faire croître des cristaux de manière orientée (et contrôlée) dans une matrice vitreuse. Ceci peut permettre de synthétiser des matériaux anisotropes aux propriétés accrues. Plusieurs auteurs se sont donc intéressés à la synthèse de fresnoïte $Ba_2TiSi_2O_8$ par voie vitrocéramique.

1.7.3. Vitrocéramiques à base de fresnoïte

Des vitrocéramiques à base de fresnoïte $Ba_2TiSi_2O_8$ ont été obtenues par cristallisation surfacique par de nombreux auteurs [75] [82] [93] [94] [95] [96] [97] [98]. D'autres auteurs se sont intéressés à la cristallisation de fresnoïte dans des verres par méthode électrochimiques, c'est-à-dire en faisant cristalliser une fonte vitreuse sous champ électrique [99] [100] [101].

Les seuls exemples de cristallisation volumique dans le système $BaO - TiO_2 - SiO_2$ (BTS) ayant été reportés l'ont été pour la composition stœchiométrique de la fresnoïte [81] [82] [97] [102] [103] [104]. Il existe encore moins d'exemples de vitrocéramiques transparentes à base de fresnoïte dans la littérature, [98] [103] [104] [105]. La difficulté vient du fait que ce verre possède une vitesse de cristallisation très importante, si bien qu'il est difficile de synthétiser des échantillons du verre parent sans que celui-ci cristallise. Bien souvent les auteurs se placent autour de cette composition pour laquelle la vitesse de cristallisation est plus faible [61] [99] [97] [106] ou bien s'intéressent à des systèmes plus complexes tels que des borosilicates [100] ou aluminosilicates [107]. Finalement peu d'auteurs se sont intéressés aux propriétés mécaniques de ces matériaux [104].

1.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons défini ce qu'était un verre et détaillé ses propriétés mécaniques. Nous avons également vu ce qu'était une vitrocéramique et une théorie de la dévitrification, la CNT. Les vitrocéramiques sont depuis longtemps connues pour leurs propriétés mécaniques mais de nouvelles applications apparaissent dans des domaines tels que l'optique non-linéaire et les matériaux piézoélectriques.

Dévitrifier un verre permet d'obtenir un matériau composite pouvant avoir des propriétés supérieures à la matrice vitreuse, notamment mécanique. Une des méthodes classiques de fabrication d'une vitrocéramique est le traitement thermique à un ou deux paliers, permettant de faire nucléer et croître des cristaux dans un massif vitreux. Certaines méthodes permettent d'orienter cette cristallisation pour accroître les propriétés anisotropiques telles que la piézoélectricité. Dans certains cas, la voie céramique est la plus prometteuse pour obtenir un matériau aux cristaux piézoélectriques orientés, c'est le cas de la fresnoïte $Ba_2TiSi_2O_8$.

De nombreux auteurs se sont intéressés à la synthèse de cette phase par voie vitrocéramique. Toutefois, la majorité ne s'intéressent ni aux propriétés mécaniques, ni à conserver la transparence du matériau.

Dans ce travail, nous proposons une approche originale quant à la dévitrification de verre pour l'obtention de vitrocéramiques texturées à base de fresnoïte.

Une première partie sera consacrée à la synthèse et l'étude mécanique de verres dans le système $BaO - TiO_2 - SiO_2$. Dans cette partie, nous dresserons également un lien entre les propriétés mécaniques de ces matériaux et leur structure.

Aussi, la dévitrification d'un verre du système BTS sera étudiée et les propriétés mécaniques d'une vitrocéramique transparente aux cristaux de fresnoïte $Ba_2TiSi_2O_8$ orientés seront caractérisées.

Finalement, nous étudierons les propriétés électriques de ces matériaux ainsi qu'un phénomène encore peu étudié, le ramollissement d'un verre sous champ électrique.

1.9. Références

- [1] W. Zachariasen, «Atomic Arrangement in Glass» *Journal of American Chemical Society*, vol. 54, pp. 3841 - 3851, 1932.
- [2] G. Tammann, *Der Glaszustand*, Leipzig, 1933.
- [3] American Society for Testing, DIN 1259 Part 1, 1971.
- [4] R. Haase, *Thermodynamik der Mischphasen*, Berlin: Springer, 1956.
- [5] D. Turnbull, *Under what conditions can a glass be formed?*, 2006.
- [6] W. Klement, R. Willens et P. Duwez, «Non-Crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys» *Nature*, vol. 187, pp. 869 - 870, 1960.
- [7] C. Angell, «Relaxation in Liquids, Polymers and Plastic Crystals — Strong/Fragile Patterns and Problems» *Journal of Non-Cryst. Solids*, vol. 131, pp. 13 - 31, 1991.
- [8] H. Scholze, *Le verre - Nature, Structure et Propriétés* 2ème éd., Paris: Institut du Verre, 1980.
- [9] J. Kawamura, «Ionic Transport in Glass and Polymer : Hierarchical Structure and Dynamics» *Physics of Solid State Ionics*, pp. 193 - 246, 2006.
- [10] G. Greaves, «EXAFS and the Structure of Glass» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 71, pp. 203 - 217, 1985.
- [11] W. Vogel et K. Gerth, «Structure of Vycor-Type Glasses in the System $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ » *Silikattechnik*, vol. 9, p. 323, 1958.
- [12] R. Pawlak, L. Marot, A. Sadeghi, S. Kawai, T. Glatzel, P. Reimann, S. Goedecker, H. Guntherodt et E. Meyer, «Chain-Like Structure Elements in $Ni_{40}Ta_{60}$ Metallic Glasses Observed by Scanning Tunneling Microscopy» *Scientific Reports*, vol. 5, p. 13143, 2015.
- [13] V. Solinov, *Mechanical Properties of a Glass. The Technology of Glass* pp. 61 - 83, Moscow: Ed. P.D.Sarkisov and oth., Russian chemical-technological University. D.I.Mendelev, 2012.
- [14] P. Bokin, *Mechanical properties of silicate glass L.*: "Nauka", pp. 177, 1970.

- [15] Y. Mashir et O. Khaliseeva, «Opportunities of Strengthening of a Sheet Float-Glass.» *Glass of World*, vol. 7, pp. 36 - 37, 2011.
- [16] C. Kurkjian, P. Gupta et R. Brow, «The Strength of Silicate Glasses: What Do We Know, What Do We Need to Know?» *International Journal of Applied Glass Science*, vol. 1, pp. 27 - 37, 2010.
- [17] F. Preston, «The Mechanical Properties of Glass» *Journal of applied Physics*, vol. 13, pp. 623 - 634, 1942.
- [18] E. Bourhis, *Glass; Mechanics and Technology*, Weinheim: Wiley - VCH, 2008.
- [19] P. Chantikul, G. Anstis, B. Lawn et D. Marchall, «A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: II, Strength Method» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 64, n° 19, pp. 539 - 543, 1981.
- [20] G. Anstis, P. Chantikul, B. Lawn et D. Marschall, «A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 64, n° 19, pp. 533 - 538, 1981.
- [21] J. Kübler, «Fracture Toughness of Ceramics using the SEVNB Method: Preliminary Results» *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, vol. 18, n° 14, pp. 155 - 162, 1997.
- [22] A. C. 1421, «Test of Methods for Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient Temperature» *Annual book of ASTM standards*, vol. 15, n° 11, 2005.
- [23] H. Aben et C. Guillemet, *Photoelasticity of Glass*, Springer-Verlag, 1993.
- [24] J. Barton et C. Guillemet, *Le verre, Science et technologie*, Les Ulis: EDP Science, 1976.
- [25] T. Rouxel, «Elastic properties of glasses: a multiscale approach» *C. R. Mecanique*, vol. 334, p. 743 – 753, 2006.
- [26] C. A. Angell, «Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers» *Science* 267, pp. 1924 - 1935, 1995.
- [27] H. Vogel, «The law of the relation between the viscosity of liquids and the temperature» *Physikalische Zeitschrift*, vol. 22, pp. 645 - 646, 1921.
- [28] G. Fulcher, «Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses» *Journal of American Ceramic Society*, vol. 8, pp. 339 - 355, 1925.
- [29] G. Tammann et W. Hesse, «Amorphous Structures and their Formation and Stability» *Journal of Materials Science*, vol. 11, pp. 164 - 185, 1976.
- [30] Y. Gueguen, T. Rouxel, P. Gadaud, S. Pautrot, C. Bernard, V. Keryvin et J. Sangleboeuf, «High Temperature Elasticity and Viscosity of GexSe1-x Glasses in the Transition Range» *Physical Review B : Condensed matter and materials Physics, American Physical Society*, vol. 84, p. 064201, 2012.
- [31] G. Hetherington, K. Jack et J. Kennedy, «The viscosity of Vitreous Silica» *Physics and Chemistry of Glasses*, vol. 5, pp. 130 - 136, 1964.
- [32] A. Varshneya, *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Elsevier Inc., 1994.
- [33] M. Montazerian, S. Singh et E. Zanutto, «An Analysis of Glass–Ceramic Research and Commercialization» *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 94, n° 14, pp. 30 - 35, 2015.
- [34] J. Phalippou, *Verres : Propriétés et Applications, Techniques de l'ingénieur*, AF3601, 2001.
- [35] J. Zarzycki, *Les Verres et l'Etat Vitreux*, Masson Edition, 1982.
- [36] Corning, Private Communication, 2016.
- [37] F. Pernot, J. Zarzycki, F. Bonnel, P. Rabischong et P. Baldet, «New Glass-Ceramic Materials for Prosthetic Applications» *Journal of Materials Science*, vol. 14, n° 17, pp. 1694 - 1706, 1979.
- [38] W. Heelland, V. Rheinberger, E. Apel et E. Van't Hoen, «C. Principles and Phenomena of Bioengineering with Glass-Ceramics for Dental Restoration» *Journal of the European Ceramic Society* 27, p. 1521–1526, 2007.
- [39] X. Hao, «A Review on the Dielectric Materials for High Energy-Storage Application» *Journal of Advance Dielectrics*, vol. 3, n° 11, p. 1330001, 2013.
- [40] B. Boulard, T. Van, A. Łukowiak, A. Bouajaj, R. Gonçalves et e. al., «Photonic Glass-Ceramics: Consolidated Outcomes and Prospects» *SPIE Proceedings Series : Oxide-based Materials and Devices VI*, vol. 9364, pp. 93640Z-01-93640Z-10, 2015.
- [41] M. Thwin, E. Kastenbein, E. Smoke et S. DiVita, *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 39, p. 197, 1960.
- [42] R. Anderson et A. Friedberg, «Crystallization of Lead Metaniobate from a Glass, 29 - 34» chez *M.K. Reser, Geraldine, Smith, and Herbert, Insley The American Ceramic Society, Inc.*, Ohio, 1962.
- [43] R. Allen et A. Herczog, «Transparent High Dielectric Constant Material, Method and Electroluminescent Device» *US patent, service Number 3114066*, 1962.
- [44] N. Borrelli et M. Layton, «Dielectric and Optical Properties of Transparent Ferroelectric Glass-Ceramic Systems» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 6, n° 13, pp. 197 - 212, 1971.

- [45] M. Layton et J. Smith, «Pyroelectric Response in Transparent Ferroelectric Glass-Ceramics» *Journal of American Ceramic Society*, vol. 58, n° 19 - 10, pp. 435 - 437, 1975.
- [46] W. Lawless, «Some Low-Temperature Properties and Applications of SrTiO₃ Crystallized from Glass» *Ferroelectrics*, vol. 7, pp. 379 - 381, 1974.
- [47] T. Kokubo et M. Tashiro, «Dielectric Properties of Fine-Grained PbTiO₃ Crystals Precipitated in a Glass» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 13, pp. 328 - 340, 1973/74.
- [48] M. Todorovic et L. Radonjic, «Lithium-Niobate Ferroelectric Material Obtained by Glass Crystallization» *Ceramics International*, vol. 23, pp. 55 - 60, 1997.
- [49] K. Varma, M. Shankar et G. Subbanna, *Material Research Bulletin*, vol. 31, n° 15, p. 475, 1996.
- [50] M. Shankar et K. Varma, «Structural and Dielectric Characteristics of 0.50 Bi₂O₃-0.25 V₂O₅-0.25 SrB₄O₇ Glass-Ceramic» *IEEE International Symposium on Application of Ferroelectrics*, vol. 2, pp. 817 - 820, 1996.
- [51] E. Araujo, J. Paiva et A. Sombra, «The Properties and Crystallization of LiNbO₃ in Lithium Niobophosphate Glasses» *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 7, n° 150, p. 9723, 1995.
- [52] J. Andrade, A. Pinheiro, I. Vasconcelos, J. Sasaki, J. Paiva, M. Valente et A. Sombra, «Raman and Infrared Spectra of KNbO₃ in Niobate Glass-Ceramics» *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 11, p. 4451, 1999.
- [53] T. Komatsu, H. Tawarayama, H. Mohri et K. Matusita, «Properties and Crystallization Behaviors of TeO₂ - LiNbO₃ Glasses» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 135, pp. 105 - 113, 1991.
- [54] T. Komatsu, K. Shioya et K. Matusita, «Fabrication of Transparent Tellurite Glasses Containing Potassium Niobate Crystals by an Incorporation Method» *Journal of American Ceramic Society*, vol. 76, n° 111, pp. 2923 - 2926, 1993.
- [55] A. Narazaki, K. Tanaka et K. Hirao, «Poling-Induced Crystallization of Tetragonal BaTiO₃ and Enhancement of Optical Second-Harmonic Intensity in BaO-TiO₂-TeO₂» *Applied Physics Letters*, vol. 75, n° 121, pp. 3399 - 3402, 1999.
- [56] M. Shankar et K. Varma, «Structural, Dielectric and Optical Properties of SrB₄O₇-BaO-TiO₂ Glasses» *Physics and Chemistry of Glasses*, vol. 40, n° 11, p. 44, 1999.
- [57] F. Auzel, D. Pecile et D. Morin, «Rare Earth Doped Vitroceramics: New, Efficient, Blue and Green Emitting Materials for Infrared Up-Conversion» *Journal of Electrochemistry Society*, vol. 122, pp. 101 - 107, 1975.
- [58] G. Beall et D. Duke, «Transparent Glass-Ceramics» *Journal of Materials Science*, vol. 4, pp. 340 - 352, 1969.
- [59] T. Fujiwara, D. Wong, Y. Zhao, S. Fleming, S. Poole et M. Sceats, «Electro-Optic Modulation in Germanosilicate Fibre with UV-Excited Poling» *Electronics Letter*, vol. 31, n° 17, pp. 573 - 575, 1995.
- [60] T. Fujiwara, M. Takahashi et J. Ikushima, «2nd-Harmonic Generation in Germanosilicate Glass Poled with ARF Laserirradiation» *Applied Physics Letters*, vol. 71, n° 18, pp. 1032 - 1034, 1997.
- [61] Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara et T. Komatsu, «Large second-order optical nonlinearities of fersnoite-type crystals in transparent surface-crystallized glasses» *Journal of Applied Physics*, vol. 95, n° 17, pp. 3503 - 3508, 2004.
- [62] C. Patzig, M. Dittmer, A. Gawronski, T. Hoche et C. Russel, «Crystallization of ZrO₂-Nucleated MgO/Al₂O₃/SiO₂ Glasses – a TEM study» *The Royal Society of Chemistry*, vol. 16, pp. 6578 - 6587, 2014.
- [63] A. Paul, *Chemistry of Glasses*, New York: Chapman and Hall ed., 1989.
- [64] J. Shelby, *Introduction to Glass Science*, 2nd edition, RS.C, 2005.
- [65] L. Dye, H. Stevens et W. Lacourse, *Introduction to glass science*, Proceedings of a Tutorial Symposium Held at the State University of New York, College of Ceramics at Alfred University, Alfred, NY, 1970.
- [66] D. Turnbull, «Phase Changes» *Solid State Physics*, vol. 3, p. 225, 1956.
- [67] E. Guggenheim, «Grand Partition Functions and So-Called "Thermodynamic Probability"» *Journal of Chemical Physics*, vol. 7, p. 103, 1939.
- [68] M. Avrami, «Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei» *Journal of Chemical Physics*, vol. 8, p. 212, 1940.
- [69] M. Avrami, «Kinetics of Phase Change, Part III: Granulation, Phase Change and Microstructure» *Journal of Chemical Physics*, vol. 9, n° 12, pp. 177 - 184, 1941.
- [70] W. Kingery, H. Bowen et D. Hulmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, Wiley, NY, 1975.
- [71] A. Kolmogorov, «Zur Statistik der Kristallisationsvorgänge in Metallen» *Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk. Seriya Matematicheskaya*, vol. 1, n° 13, p. 355 - 359, 1937.
- [72] K. Matusita, K. Miura et T. Komatsu, «Kinetics of Non-Isothermal Crystallization of Some Fluorozirconate Glasses» *Thermochimica Acta*, vol. 88, pp. 283 - 288, 1985.

- [73] G. Scherer, «VCH Verlagsgesellschaft» chez *Materials Science and Technology. Glasses and Amorphous Materials*, vol. 9, Weinheim, J. Zarzycki (Ed.), 1991, p. 119.
- [74] D. Uhlmann, «Crystal Growth in Glass-Forming Systems: A Ten-Year Perspective» chez *Advances in Ceramics, Vol. 4*, vol. 4, Columbus, Simmons, J.H.; Uhlmann, D.R.; Beal, G.H.(eds), The American Ceramic Society Inc., 1982, pp. 80 - 124.
- [75] Y. Ochi, T. Meguro et K. Kakegawa, «Orientated Crystallization of Fresnoite Glass-Ceramics by Using a Thermal Gradient» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 26, pp. 627 - 630, 2006.
- [76] Y. Ding, N. Madusa, Y. Miura et A. Osaka, «Preparation of Polar Oriented Sr₂TiSi₂O₈ Films by Surface Crystallization of Glass and Second Harmonic Generation» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 203, pp. 88 - 95, 1996.
- [77] M. Kimura, «Elastic and Piezoelectric Properties of Ba₂Si₂TiO₈» *Journal of Applied Physics*, vol. 48, pp. 2850 - 2856, 1977.
- [78] A. Halliyal, A. Bhalla, S. Markgraf, L. Cross et R. Newnham, «Unusual Pyroelectric and Piezoelectric Properties of Fresnoite (Ba₂TiSiO₈) Single Crystal and Polar Glass-Ceramics» *Ferroelectrics*, vol. 62, n° 11, pp. 27 - 38, 1985.
- [79] J. Alfors, M. Stinson, R. Matthews et A. Pabst, «Seven New Barium Minerals from Eastern Fresno County, California» *American Mineralogist*, vol. 50, pp. 314 - 340, 1965.
- [80] P. Moore et S. Louisnathan, «The Crystal Structure of Fresnoite, Ba₂(TiO)Si₂O₇» *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 130, pp. 438 - 448, 1969.
- [81] A. Cabral, V. Z. E. Fokin et C. Chinaglia, «Nanocrystallization of Fresnoite Glass. I. Nucleation and Growth Kinetics» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 333, pp. 174 - 186, 2003.
- [82] H. Masai, S. Tsuji, T. Fujiwara, Y. Benino et T. Komatsu, «Structure and Non-linear Optical Properties of BaO-TiO₂-SiO₂ Glass Containing Ba₂TiSiO₈ Crystal» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 353, pp. 2258 - 2262, 2007.
- [83] A. Rodrigues, J. Rivas Mercury, V. Leal et A. Cabral, «Isothermal and Non-Isothermal Crystallization of a Fresnoite Glass» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 362, pp. 114 - 119, 2013.
- [84] F. Farges, «Coordination of Ti in Crystalline and Glassy Fresnoites: A High Resolution XANES Spectroscopy Study at Ti K-Edge» *Journal of Non-Crystalline Solids* 2014, pp. 53 - 64, 1996.
- [85] S. Haussuhl, J. Eckstein, R. Recker et F. Wallrafen, «Growth and Physical Properties of Fresnoite Ba₂TiSiO₈» *Journal of Crystal Growth*, vol. 40, pp. 200 - 204, 1977.
- [86] Z. Chang et A. Bhalla, «Elastic Anomaly in Fresnoite (Ba₂TiSiO₈) Single Crystal» *Materials Letters*, vol. 8, n° 110, pp. 418 - 420, 1989.
- [87] M. Foster, D. Arbogast, R. Nielson, P. Photinos et S. Abrahams, «Fresnoite: A New Ferroelectric Mineral» *Journal of Applied Physics*, vol. 85, p. 2299, 1999.
- [88] G. Blasse, «Fluorescence of Compounds with Fresnoite (Ba₂TiSiO₈) Structure» *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 30, p. 2283, 1968.
- [89] G. Blasse, «Fresnoite (Ba₂TiSiO₈): A Luminescent Compound» *Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 41, pp. 639 - 641, 1978.
- [90] P. Bechthold, S. Haussuhl, E. Michael, J. Eckstein, K. Recker et F. Wallrafen, «Second Harmonic Generation in Fresnoite, Ba₂Si₂TiO₈» *Physical Letter I*, vol. 65, pp. 453 - 454, 1978.
- [91] J. Melngailis, J. Vetelino, A. Jhunjhunwal, T. Reed, R. Fahey et E. Stern, «Surface Acoustic Wave Properties of Fresnoite, Ba₂Si₂TiO₈» *Applied Physic Letter*, vol. 32, p. 203, 1978.
- [92] H. Yamauchi, K. Yamashita et H. Takeuchi, «Ba₂Si₂TiO₈ for Surface-acoustic-wave Devices» *Journal of Applied Physics*, vol. 50, pp. 3160 - 3167, 1979.
- [93] W. Wisniewski, C. Bocker, M. Kouli, M. Nagel et C. Rüssel, «Surface Crystallization of Fresnoite from a Glass Studied by Hot Stage Scanning Electron Microscopy and Electron Backscatter Diffraction» *Crystal Growth & Design*, vol. 13, p. 3794 - 3800, 2013.
- [94] H. Hijiya, T. Kishi et A. Yasumori, «Photoluminescent Properties of Fresnoite Phosphors Prepared from Phase-Separated Bao-TiO₂-SiO₂ glasses» *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 116, n° 112, pp. 1255 - 1259, 2008.
- [95] N. Maruyama, T. Honma et T. Komatsu, «Morphology Design of Higly Oriented Nonlinear Optical Ba₂TiSiO₈ Crystals at the Glass Surface by Crystallization in Reduced Atmosphere» *Optical Materials*, vol. 32, pp. 35 - 41, 2009.
- [96] T. Kim, Y. Kim, Y. Jeong, Y. Na, H. Lim, M. Cha et B. Ryu, «Optical Properties and Structure of BaO-TiO₂-SiO₂ Glass Ceramics» *Journal of the Korean Ceramic Society*, vol. 45, n° 112, pp. 821 - 826, 2008.

- [97] E. Boulay, C. Ragoen, H. Idrissi, D. Schryvers et S. Godet, «Influence of Amorphous Phase Separation on the Crystallization Behavior of Glass-Ceramics in the BaO–TiO₂–SiO₂ System» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 384, p. 61 – 72, 2014.
- [98] Y. Takashi, Y. Yamazaki, R. Ihara et T. Fujiwara, «Perfect Surface Crystallization and Parasitic Structures in Nonstoichiometric Glass-Ceramics: Micro-/Nanoscope Aspects» *Applied Physics Letters*, vol. 102, p. 191903, 2013.
- [99] R. Keding et C. Russel, «The Mechanism of Electrochemically Induced Nucleation in Glass Melts with the Composition 2BaO-TiO₂-2.75SiO₂» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 351, pp. 1441 - 1446, 2005.
- [100] R. Keding et C. Russel, «Oriented Glass-Ceramics Containing Fresnoite Prepared by Electrochemical Nucleation of a BaO-TiO₂-SiO₂-B₂O₃ Melt» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 278, pp. 7 - 12, 2000.
- [101] R. Keding et C. Russel, «Electrochemical Nucleation for the Preparation of Oriented Glass Ceramics» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 219, pp. 136 - 141, 1997.
- [102] L. Martin, P. Haro-Gonzalez et I. Martin, «Optical Properties of Transparent Dy³⁺ Doped Ba₂TiSi₂O₈ Glass Ceramic» *Optical Materials*, vol. 33, pp. 738 - 741, 2011.
- [103] K. Shinozaki, T. Honma et T. Komatsu, «Morphology and Dispersion State of Ba₂TiSi₂O₈ Nanocrystals in Transparent Glass-Ceramics and their Nanoindentation Behavior» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, pp. 1863 - 1869, 2012.
- [104] K. Shinozaki, T. Honma et T. Komatsu, «Elastic properties and Vickers hardness of optically transparent glass-ceramics with fresnoite Ba₂TiSi₂O₈ crystals» *Materials Research Bulletin* 46, pp. 922-928, 2011.
- [105] Y. Takahashi, K. Kitamura, T. Benino, T. Fujiwar et T. Komatsu, «Second-Order Optical Nonlinear and Luminescent Properties of Ba₂TiSi₂O₈ Nanocrystallized Glass» *Applied Physics Letters*, vol. 86, n° 19, p. 091110, 2005.
- [106] J. Kim, S. Kim et Y. Yang, «Dielectric and Conduction Behavior of xBaTiO₃ (1-x) SiO₂ Glasses» *Materials Science and Engineering. A, Structural Materials : Properties, Microstructure and Processing*, Vols. 1 sur 2304 - 06, pp. 487 - 490, 2001.
- [107] T. Kokubo, «Crystallization of BaO-TiO₂-SiO₂-Al₂O₃ Glasses and Dielectric Properties of their Crystallized Products» *Bulletin of the Institute for Chemical Research*, vol. 47, n° 16, pp. 572 - 583, 1969.

Chapitre 2
Verres BaO – TiO₂ – SiO₂

L'une des premières étapes consiste à déterminer les compositions vitreuses qui seront étudiées par la suite. Après avoir choisi de faire varier le ratio Si/Ti dans ces verres, les différentes étapes de leur synthèse seront détaillées. Des analyses spectroscopiques apporteront ensuite des premières informations permettant de connaître la structure de ces matériaux.

L'échographie ultrasonore et l'indentation seront ensuite utilisées pour obtenir des informations sur les propriétés mécaniques à température ambiante de ces verres. Les résultats obtenus expérimentalement seront comparés à ceux obtenus en utilisant un modèle semi-empirique très populaire, le modèle de A. Makishima & J.D.D Mackenzie [1]. Plusieurs techniques pour caractériser la résistance à la fissuration d'un matériau seront utilisées et comparées.

Les propriétés élastiques à haute température de ces matériaux seront étudiées et nous verrons comment ces résultats peuvent être utilisés pour alimenter un modèle permettant de décrire efficacement l'évolution de la viscosité avec la température. Ce modèle sera alors comparé à des mesures expérimentales obtenues par fluage à charge constante.

Dans une dernière partie, nous verrons comment l'étude des propriétés mécaniques corroborée aux analyses structurales a permis de faire une proposition de structure atomique pour ces verres. Ceux-ci auraient une structure présentant un ordre à moyenne-distance. Finalement la diffraction à haute énergie sera utilisée pour obtenir davantage d'informations sur la structure de ces verres.

2.1. Synthèse de verre

2.1.1. Choix des compositions vitreuses

Il existe de nombreuses méthodes permettant de synthétiser du verre telles que la voie sol-gel, le frittage de poudre ou le dépôt gazeux. Ces techniques spécifiques ne sont pas toujours simples à mettre en œuvre et sont généralement utilisées dans des cas particuliers. La fusion-trempe est de loin la technique la plus répandue et la plus simple à mettre en œuvre. Celle-ci consiste à porter à fusion un mélange d'oxydes avant de le refroidir rapidement, le figeant dans l'état amorphe. C'est cette méthode qui fut utilisée pour synthétiser du verre de type BaO – TiO₂ – SiO₂.

La première question qu'on doit se poser lors du choix d'une composition chimique dans le but de fabriquer du verre est : Cette composition est-elle vitrifiable ? Bien qu'il soit théoriquement possible de vitrifier n'importe quel matériau, dans la pratique, ce n'est pas aussi simple. Atteindre l'état vitreux nécessite de refroidir suffisamment rapidement le liquide surfondu pour qu'il puisse se figer dans l'état amorphe.

Les paramètres qui font qu'un système sera plus facilement vitrifiable qu'un autre sont très nombreux et il n'existe pas de théorie simple permettant de déterminer si une composition peut être vitrifiée par voie conventionnelle. Dans la pratique, la recherche bibliographique et l'expérience sont indispensables pour savoir s'il est possible de former un verre d'une composition chimique donnée. Fort heureusement, des auteurs se sont déjà penchés sur l'étude de la vitrification de verre du BaO – TiO₂ – SiO₂ [2] [3] [4] [5] (*Figure 2.1*).

La réalisation d'essais mécaniques nécessite l'élaboration d'éprouvettes millimétriques homogènes, rendant ainsi la synthèse de verre particulièrement difficile car il est nécessaire de pouvoir élaborer de grande quantité de verre homogène et exempt de défauts internes (bulles, fissures, etc...).

Il est donc nécessaire que les compositions étudiées ne soient pas seulement vitrifiable théoriquement, mais que pratiquement il soit possible de fabriquer des échantillons de verres massifs et homogènes à partir de celles-ci, c'est le cas de certaines compositions du ternaire BTS.

Un Microscope Electronique à Balayage (MEB) Jeol JSM 7100F a été utilisé pour quantifier les proportions molaires des verres synthétisés. Ce microscope possède un détecteur permettant de faire de la sélection d'énergie (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS). Trois quantifications des atomes Ti, Si et Ba furent réalisées pour chaque composition. Le *Tableau 2.1* donne les erreurs moyennes par rapport aux compositions attendues, calculées à partir des différentes analyses par EDS.

Tableau 2.1 : Bilan des erreurs sur les proportions molaires des constituants des différents verres synthétisés, d'après les analyses MEB-EDS.

Composé	Erreur moyenne (mol.%)	Ecart-type	Erreur-type
BaO	0,63	1,22	0,30
TiO ₂	-1,06	1,34	0,34
SiO ₂	0,43	1,92	0,48

L'erreur moyenne totale (moyenne des erreurs moyennes sur chaque espèce) est de 0,70 mol.% tandis que l'erreur-type moyenne est de 1,49 %. Outre l'erreur de mesure de l'analyse EDS (0,30 mol.%) ces écarts proviennent de la pesée et manipulation des matières premières, mais peuvent aussi être la conséquence d'évaporation des matières premières à 1500°C.

2.1.2. Synthèse par fusion – trempe

Les matières premières utilisées sont du SiO₂ (99 %), TiO₂ (99 %) et BaCO₃ (99 %) de chez Sigma-Aldrich. Après calcul des proportions adéquates, les matières premières sont pesées et mélangées. Ce mélange est alors mis dans un creuset en platine-rhodium (90 % Pt-10 % Rh molaire) et l'ensemble est soumis à un cycle thermique adapté (*Figure 2.3*).

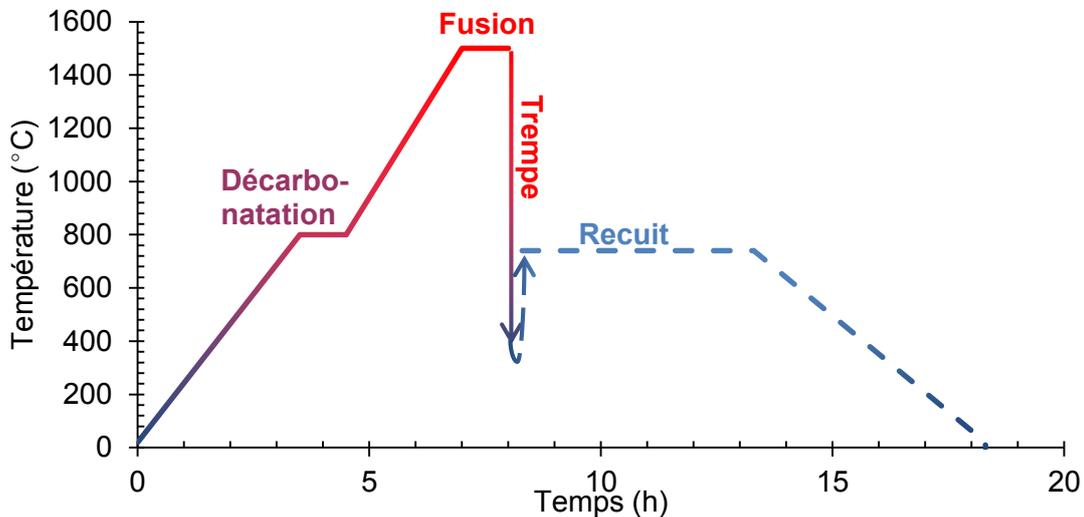
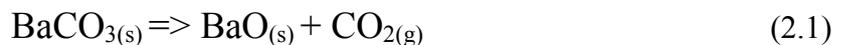


Figure 2.3 : Cycle thermique utilisé pour la synthèse par fusion-trempe du verre x = 0,15.

Le creuset est introduit dans un four électrique Nabertherm et la température est augmentée puis maintenue pendant 90 minutes à 800 °C. Ceci permet d'effectuer la décarbonatation de BaCO₃ selon la réaction (2.1) :



Si celle-ci a lieu trop vite, des bulles de CO₂ peuvent se former dans le mélange et donner lieu à de l'ébullition et des projections de verre en dehors du creuset. Il est donc important d'effectuer celle-ci pendant une durée suffisamment longue (> 1 heure). Le verre est ensuite fondu à 1500 °C

puis est coulé dans un moule en inconel 600 à température ambiante (*Figure 2.4*) avant d'être broyé dans un broyeur planétaire à boulets en carbure de tungstène. Le mélange broyé est alors remis dans le creuset puis refondu à 1500 °C.



Figure 2.4 : Coulage du liquide précurseur dans un moule en inconel 600.

Cette opération permet d'homogénéiser le mélange et peut être effectuée de 1 à 3 fois selon l'aspect du verre une fois coulé sur moule froid (*Figure 2.5*). Le broyage semble cependant laisser des traces de tungstène dans la composition finale du verre, puisque le verre sans titane ($x = 0,00$) présente un aspect légèrement bleuté. Ces traces sont indétectables à l'EDS.

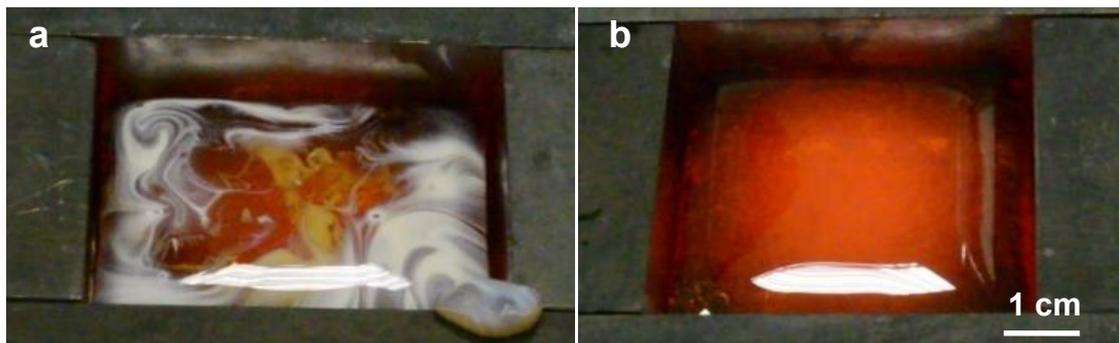


Figure 2.5 : Verre cristallisé en surface après la première coulée (a), Verre homogène après broyage et la seconde coulée (b).

Lors de la dernière trempe, le verre est coulé dans le moule chaud (400 – 500 °C). Il est ensuite recuit à une température de 720 °C à 770 °C selon la composition du verre ($T_g \pm 10$ °C) pendant 5 heures avant d'être refroidi lentement à température ambiante.

Lorsqu'il est coulé, même sur un moule à 500 °C, le refroidissement se fait de manière hétérogène dans le lingot. Le recuit a pour but d'éliminer les contraintes d'origines thermiques résultantes de ce refroidissement hétérogène et s'effectue à une température proche de la T_g . Lorsque la quantité de titane est importante ($TiO_2 > 25$ mol.%) le verre a tendance à cristalliser malgré le refroidissement rapide.

Une des techniques utilisée pour le refroidir plus rapidement est la trempe entre deux plaques. Le verre en fusion est coulé sur une plaque d'inconel à température ambiante, puis une autre plaque (également à température ambiante) est posée sur celui-ci. Ce procédé a permis de réaliser des éprouvettes allant jusqu'à 30 mol.% de teneur en TiO₂. Les contraintes internes étant alors plus importantes, le temps de recuit est augmenté jusqu'à 12 heures (à 780 °C).

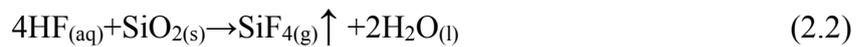
Il est impossible d'augmenter davantage la température de recuit car l'échantillon présente alors des signes de cristallisation. De plus l'inconel 600 supporte difficilement des températures aussi hautes si bien que le verre accroche au moule. La conséquence est que lors du refroidissement, la partie inférieure du verre accroche au métal et une partie de l'échantillon éclate (*Figure 2.6*).



Figure 2.6 : Eclat au niveau de la surface inférieure d'un verre de composition $x = 0,20$ en contact avec le moule porté à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($x = 0,20$).

Un autre inconvénient de la coulée entre deux plaques est qu'il est très difficile de contrôler l'épaisseur de la plaque de verre ainsi formée. Si le verre est trop peu visqueux (température trop élevée) la plaque sera trop mince. Si le verre est trop visqueux il peut être difficile de poser la plaque supérieure sur l'échantillon et le refroidissement rapide en pâtit.

Les creusets en Pt-Rh sont nettoyés entre chaque fusion. Ils sont plongés dans un bain d'acide fluorhydrique, HF à 40 % pendant 1 ou 2 jours selon la quantité de verre resté au fond. Cet acide est très corrosif et il convient de le manipuler avec les plus grandes précautions (sous hotte, avec gants et masque adaptés). L'HF réagit avec la silice pour former du tétrafluorure de silicium et de l'eau, selon la réaction :



2.1.1. Fabrication d'éprouvette

Une fois froid, le lingot de verre est démoulé puis coupé à la scie diamantée selon les dimensions des éprouvettes désirées (Figure 2.7). Les échantillons sont alors polis au papier SiC. Des morphologies, dimensions et états de surfaces différents peuvent être nécessaires pour la réalisation des essais expérimentaux (Figure 2.8).

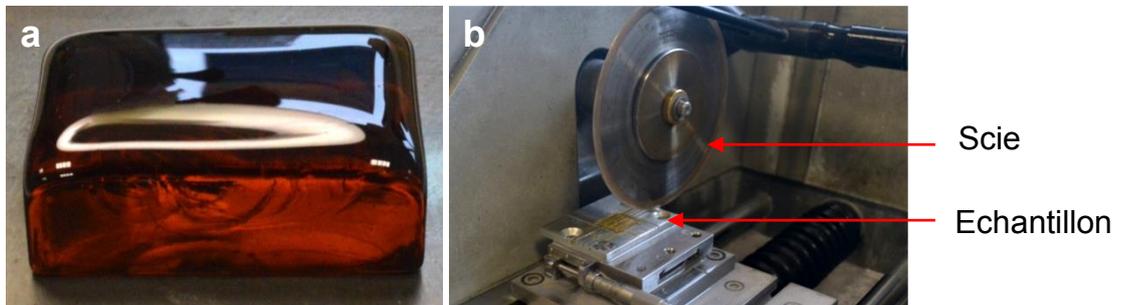


Figure 2.7 : Lingot de verre démoulé (a), Scie diamantée (b).

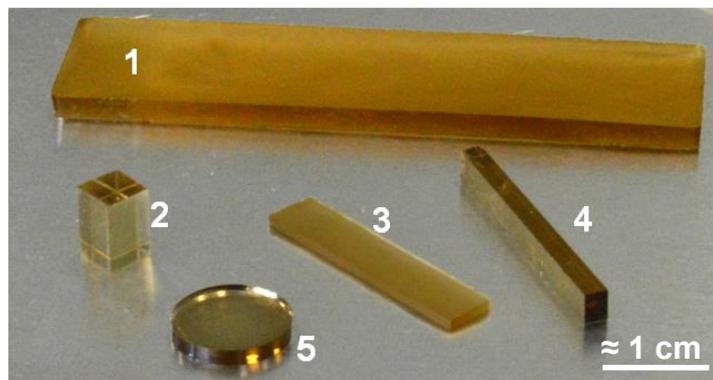


Figure 2.8 : Eprouvettes de verre $x = 0,20$ pour techniques expérimentales (1 : RFDA ; 2 : Fluage ; 3 : Flexion ; 4 : SEPB ; 5 : Spectroscopie d'impédance/Raman/UV-Visible).

2.2. Analyse structurale des verres

2.2.1. Spectroscopie UV-vis

La spectroscopie dans le visible et la spectroscopie Raman reposent sur les mêmes principes physiques, l'interaction entre une onde électromagnétique et les modes de vibrations de la matière étudiée. La différence d'énergie, ΔE , d'un faisceau électromagnétique de fréquence, ν , absorbé et émis par de la matière respecte la relation de Planck-Einstein (2.3) :

$$\Delta E = h\nu \quad (2.3)$$

Où h est la constante de Planck ($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s). Dans le vide, la fréquence ν et la longueur d'onde λ sont liées par la célérité de la lumière, c , par la relation (2.4) :

$$\nu = c/\lambda \quad (2.4)$$

D'où

$$\Delta E = hc/\lambda \quad (2.5)$$

Cette relation signifie que la longueur d'onde d'un rayonnement absorbé est caractéristique de la différence d'énergie entre deux niveaux électroniques. En mesurant celle-ci on peut donc obtenir des renseignements sur la structure électronique de l'édifice atomique, et donc sur la matière étudiée.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Lambda 950 Perkin Elmer et est constitué d'une source polychromatique (émettant dans l'UV et le visible) et d'un prisme permettant de décomposer le rayonnement émis par la source. En orientant correctement le système diaphragme-échantillon-photodétecteur, l'échantillon est irradié par un faisceau quasi-monochromatique. Derrière l'échantillon se trouve un photodétecteur qui mesure l'intensité du rayonnement transmis, I_t , après avoir traversé l'échantillon (*Figure 2.9*).

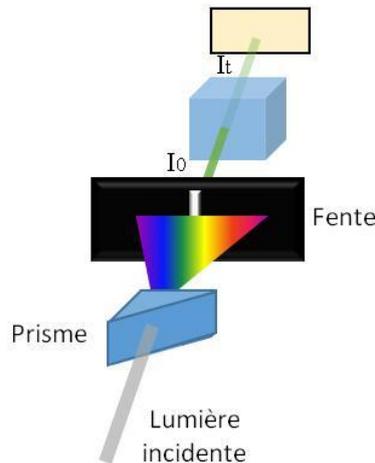


Figure 2.9 : Schéma de principe de la spectroscopie UV-Visible.

La transmittance, T , et l'absorbance, A , sont alors définies comme (2.6 ; 2.7) :

$$T = I_t/I_0 \quad (2.6)$$

$$A = \log(I_0/I_t) \quad (2.7)$$

Cette expression constitue la loi de Beer-Lambert. Le spectre enregistré est composé de différentes bandes qui renseignent sur les transitions électroniques. La présence de ces bandes s'explique par la théorie du champ cristallin [6]. Les métaux de transitions possèdent une couche 3d partiellement remplie et les électrons répartis sur cette orbitale sont des électrons de valences. Lorsqu'un ion est isolé, les électrons ont des probabilités identiques de se situer dans chacune des orbitales 3d. Lorsqu'un ion est entouré par d'autres, les orbitales peuvent être dégénérées et n'ont plus la même énergie. C'est cette différence d'énergie qui est mesurée et permet donc de déterminer l'environnement autour des métaux de transition du matériau.

Alors que la quantité de TiO_2 augmente, la couleur du verre change de bleuté (pour $x = 0$) à jaune ($x = 0,1$), orangé ($x = 0,2$) puis brun ($x = 0,3$) (Figure 2.10). La coloration vers le rouge et l'augmentation de l'absorbance fut caractérisée par spectroscopie UV-Visible [7].



Figure 2.10 : Transparence et couleur des verres à l'œil nu, de gauche à droite $x = 0,00$; $0,05$; $0,10$; $0,15$; $0,20$; $0,25$; $0,30$, (épaisseur des éprouvettes de 1 mm, diamètre de 10 mm).

D'après les mesures de spectroscopie UV-Visible (Figure 2.11), il semble que ces verres absorbent principalement dans l'ultraviolet et les nuances violet-bleu. La couleur complémentaire du bleu est le jaune, c'est pour cette raison que ces verres ont une couleur jaune orangée à l'œil nu.

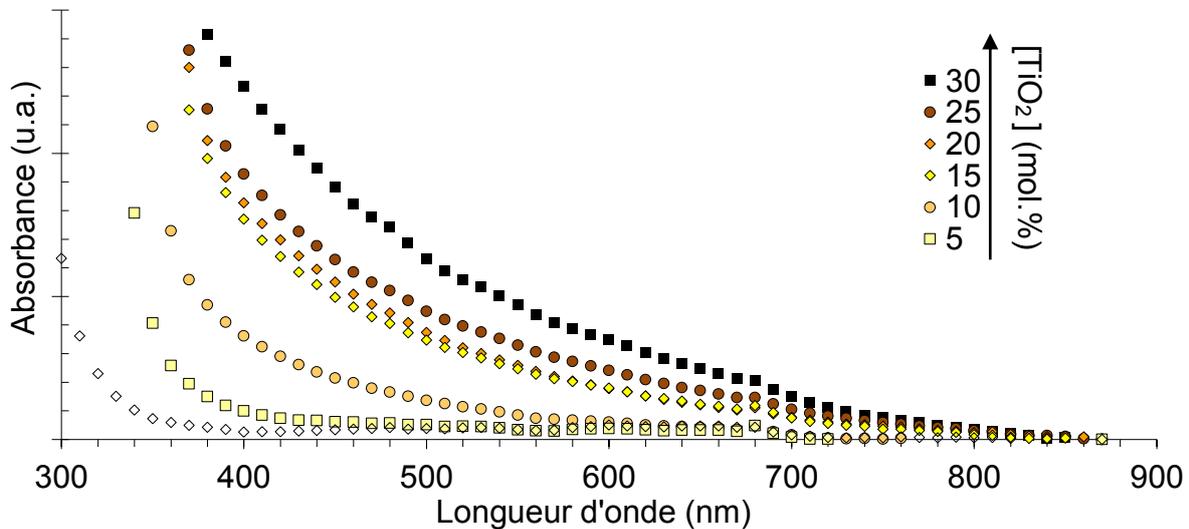


Figure 2.11 : Spectre d'absorption pour les différents verres.

On observe également sur la Figure 2.11 un décalage de la bande d'absorption vers des longueurs d'onde plus grande à mesure que le TiO_2 est ajouté à la composition du verre. D'après certains auteurs, Ti^{3+} , avec sa configuration électronique $3d^1$ absorbe la lumière aux alentours de 500 nm [8] [9]. En revanche, Ti^{4+} , avec une configuration électronique $3d^0$ peut contribuer à l'absorption dans la région proche des UVs pour des verres de silicates [10].

Ainsi, des transferts de transitions de charges depuis les orbitales 2p des anions oxygènes vers les orbitales 3d de Ti^{4+} seraient responsables de l'absorption dans la zone 350 – 400 nm. On peut donc en conclure que le titane se trouve majoritairement sous la forme Ti^{4+} dans ces verres. Si tant est que du Ti^{3+} est présent il ne l'est qu'en très faible quantité.

2.2.2. Analyse Raman

La technique Raman permet d'étudier les transitions vibrationnelles à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière, c'est-à-dire la diffusion impliquant l'échange d'énergie lumière-matière. Lorsqu'on excite de la matière par un faisceau électromagnétique monochromatique très intense certains photons sont diffusés sous forme de photons de Rayleigh (diffusion élastique). L'énergie de ces photons est égale à celle de l'excitation initiale $h\nu_{\text{diff}} = h\nu_0$. D'autres photons sont diffusés de manière inélastique et leur énergie est modifiée par des transitions vibrationnelles moléculaires : $h\nu_{\text{diff}} = h\nu_0 - h\nu_{\text{vib}}$ (photons Raman Stokes) et $h\nu_{\text{diff}} = h\nu_0 + h\nu_{\text{vib}}$ (photons Raman anti-Stokes) (Figure 2.12).

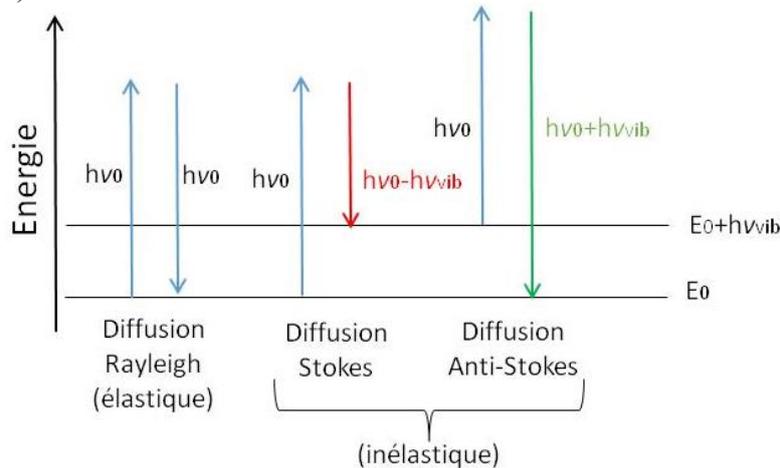


Figure 2.12 : Niveaux d'énergie pour la diffusion Raman.

La variation d'énergie observée sur le photon renseigne sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée. L'ensemble des radiations diffusées sont analysées par un spectromètre et forme le spectre Raman de l'échantillon. Les intensités décroissent rapidement du côté anti-Stokes car la population du niveau excité diminue conformément à la loi de Boltzmann, si bien que c'est la partie Stokes du spectre qui en pratique est analysée. Par la nature du phénomène de diffusion de lumière, la diffusion Raman est observable avec les longueurs d'onde d'excitation allant de l'UV au proche IR (Figure 2.13).

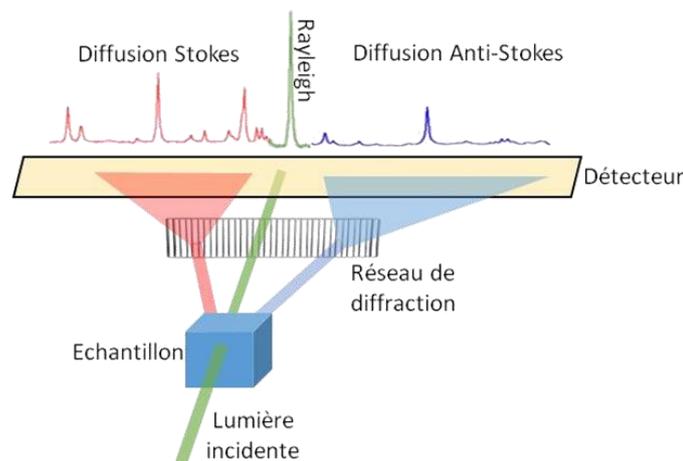


Figure 2.13 : Schéma de principe de la spectroscopie Raman.

Les radiations d'une source laser puissante sont conduites dans une fibre optique jusqu'à l'échantillon à analyser et provoquent son excitation. La lumière produite est dispersée à l'aide d'un réseau de diffraction. Couplé à un détecteur, celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon qui n'ont plus qu'à être traitées informatiquement. L'interprétation du spectre Raman se fait de la manière suivante :

- La position des raies renseigne sur les espèces chimiques en présence dans l'échantillon.
- La largeur des pics à mi-hauteur fournit des informations sur la structure de l'échantillon.
- La déformation des pics est fonction de l'état de contrainte et/ou de la température.

L'ensemble des verres a été étudié en spectroscopie Raman, la *Figure 2.14* présente les spectres de l'ensemble des verres. L'identification des raies se base avant tout sur une étude bibliographique.

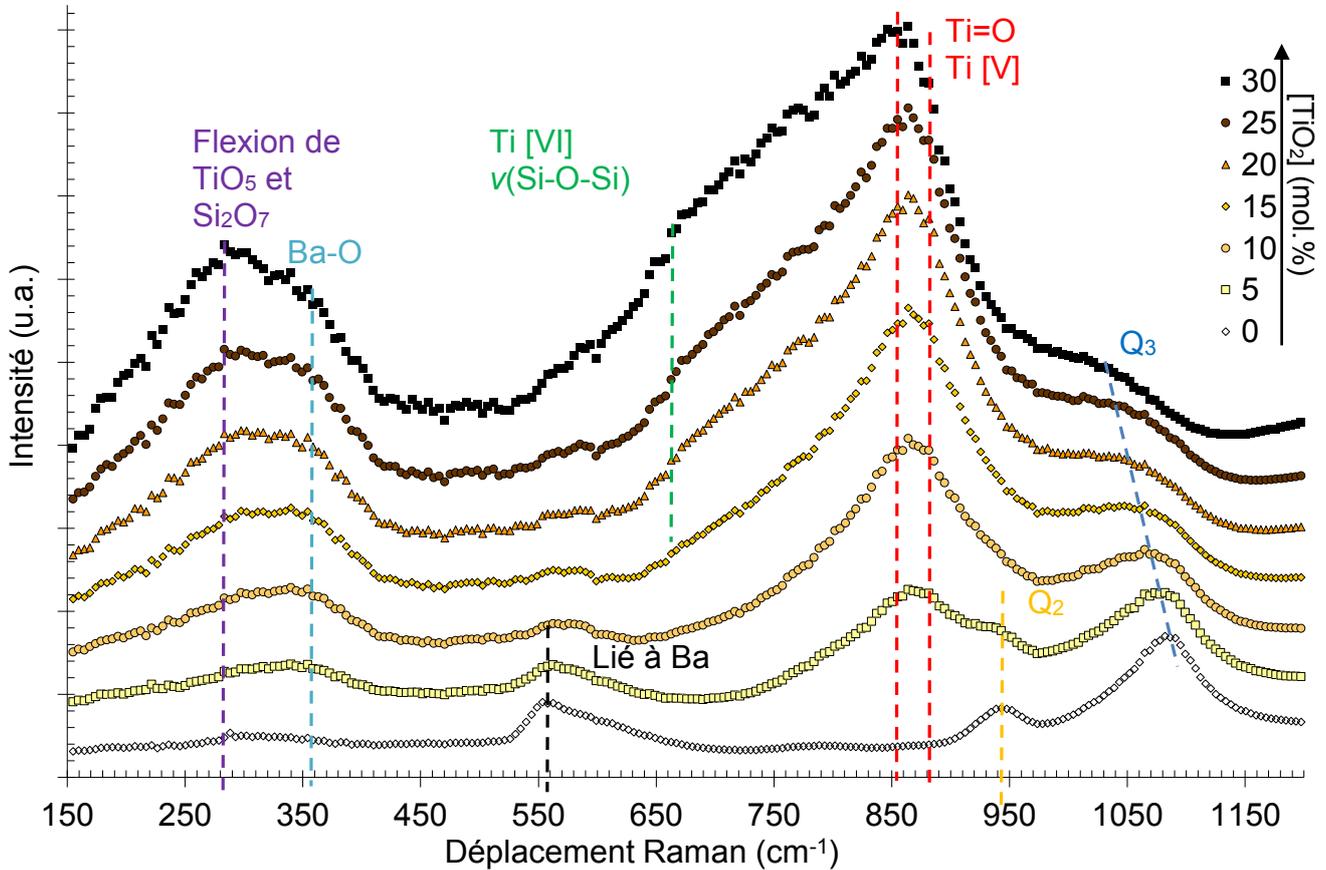


Figure 2.14 : Spectre Raman obtenue pour différentes valeurs de $x = [TiO_2]$, les lignes pointillées sont des repères pour les bandes discutées ci-dessous.

Le spectre Raman du verre $0,3BaO - 0,7SiO_2$ est composé de plusieurs pics dont une bande large à 553 cm^{-1} . Dans les verres $BaO - SiO_2$ cette bande est principalement visible lorsque la proportion de barium est importante [11]. La faible bande à 770 cm^{-1} est attribuée au mouvement des atomes de silicium contre les oxygènes environnants [12]. Deux pics à 939 et 1080 cm^{-1} sont respectivement attribués au Q_2 et Q_3 des tétraèdres de silicium (Q_n où n est le nombre d'oxygène pontant par tétraèdre SiO_4) [13]. La bande à 310 cm^{-1} peut ainsi être interprétée comme provenant de la vibration de $Ba-O$ [14]. En effet, on ne retrouve pas cette bande dans des verres types $TiO_2 - SiO_2$ [15].

Plusieurs auteurs se sont intéressés aux différences entre les spectres Raman du cristal de fresnoite $Ba_2TiSi_2O_8$ et du verre de même composition [14] [15] [16]. Ici, les verres possèdent une composition relativement proche du cristal de fresnoite et on retrouve donc des similarités entre les spectres Raman obtenus et ceux des études précédemment citées.

Le spectre Raman de verre de fresnoite révèle un pic très intense à 860 cm^{-1} correspondant à l'accourcissement de la liaison $Ti-O$ dans les groupes TiO_5 . On retrouve alors une distance $Ti-O$ très faible [17]. Dans cette configuration, l'oxygène apical est fortement lié au titane, formant ce qui peut être considéré comme une liaison double $Ti=O$. Cet oxygène est alors très peu lié aux autres cations de la structure [16] et peut être considéré comme un oxygène non-pontant [14].

Lorsque $x > 0$ on retrouve une bande similaire, très large à environ 870 cm⁻¹, qui semble être composée de deux pics et se décale vers les plus basses fréquences lorsque la proportion de titane augmente, jusqu'à 863 cm⁻¹ pour $x = 0,30$. Les bandes de hautes intensités pour le rutile et l'anatase (où le titane est Ti[VI]) sont respectivement à 613 et 638 cm⁻¹, alors que pour β -Ba₂TiO₄ (où Ti est Ti[IV]) elle se trouve à 767 cm⁻¹. Pour la fresnoite, où Ti est Ti[V], la bande principale se trouve à 867 cm⁻¹ [15].

Dans les verres de cette étude, la bande principale est située aux alentours de 870 cm⁻¹, indiquant une certaine similarité avec le cristal de fresnoite, mais indiquant aussi que le titane est probablement majoritairement en coordinence 5, comme supposé par d'autres auteurs dans le cas d'un verre de fresnoite [14] (c'est-à-dire de composition stœchiométrique Ba₂TiSi₂O₈). Aussi, le décalage vers les basses fréquences de cette bande lorsque la teneur en TiO₂ augmente, pourrait indiquer un changement de coordinence du titane.

D'ailleurs, lorsque $x > 0,10$ une épaule intense apparaît aux alentours de 670 cm⁻¹, elle pourrait être attribuée à la vibration de modes $\nu(\text{Si-O-Si})$ [14] mais aussi être indicatrice de la présence de titane en coordinence 6 [18]. Le fait que cette bande n'apparaisse que lorsque la concentration de TiO₂ est supérieure à 10 % molaire supporte d'autant plus cette idée. En effet, cela correspond à la région dans laquelle les verres de type TiO₂ – SiO₂ présentent une séparation de phase [18] ce qui suggère que du Ti[VI] serait présent dans la région homogène du verre. Ceci pourrait indiquer qu'une séparation de phase aurait lieu lorsque $x > 0,10$. D'autres auteurs font d'ailleurs états de séparation de phase dans le système BTS lorsque la teneur en titane est importante [19].

Pour autant, cette bande (670 cm⁻¹) reste plus proche de celle du Ti[IV] que du Ti[VI] (respectivement 613 – 638 cm⁻¹ et 767 cm⁻¹). Comme l'ont remarqué d'autres auteurs [15] [20] ceci confirme que du Ti[VI] pourrait être présent lorsque le titane est en quantité suffisante, sans toutefois confirmer l'absence totale de Ti[IV].

Finalement le pic à 1080 cm⁻¹, présent pour tous ces verres, correspond au Q₃ et se déplace vers les plus basses fréquences lorsque x augmente, jusqu'à 1040 cm⁻¹ pour $x = 0,30$. Ce déplacement en fréquence est dû au remplacement de Si par Ti dans le réseau vitreux [15].

Pour aller plus loin, en considérant que Ti est majoritairement en coordinence 5, alors le nombre moyen d'oxygène pontant par unités Si ou Ti peut être écrit (2.8) :

$$N_{\text{BO}} = \frac{4[\text{Si}] + 5[\text{Ti}] - 2([\text{Ba}] - [\text{Ti}]/2)}{[\text{Si}] + [\text{Ti}]} \quad (2.8)$$

En prenant x comme étant la concentration molaire d'oxyde de titane alors (2.9) :

$$N_{\text{BO}} = (2x + 2,2)/0,7 \quad (2.9)$$

Les valeurs de N_{BO} sont reportées dans le *Tableau 2.2*. Le nombre d'oxygène pontant par atome formateur (Si ou Ti) est linéairement croissant avec la substitution de SiO₂ par TiO₂. Ceci indique que la réticulation du réseau vitreux augmente avec l'ajout de titane. Toutefois, il faut bien considérer que l'équation (2.8) est une approximation. En effet, comme l'indique l'étude des spectres Raman, le titane peut également se trouver en coordinence 4, 5 et 6. Aussi, lorsqu'il est en coordinence 5, le titane peut présenter une liaison courte avec oxygène formant ainsi un oxygène non pontant. La détermination exacte des proportions de ces différentes coordinences du titane est difficile et nécessiterait une étude bien plus poussée. Afin d'affirmer que le nombre de liaisons par unité de volume augmente avec la concentration en TiO₂ il faudrait également s'intéresser à la compacité du verre, que nous discuterons dans la partie suivante (§ 3.2.1).

Tableau 2.2 : Valeurs des N_{BO} calculées pour les différents verres.

TiO ₂ (mol.%)	N_{BO}
0	3,14
5	3,29
10	3,43
15	3,57
20	3,71
25	3,86
30	4,00

2.3. Propriétés mécaniques à température ambiante

2.3.1. Elasticité

Les modules d'élasticité et le coefficient de Poisson, définis précédemment (§ 1.2.2), ont été obtenus par une méthode expérimentale et par une méthode numérique. Les deux approches ont ainsi pu être comparées.

Approche expérimentale : Echographie Ultrasonore

La méthode de mesure des modules d'élasticité à température ambiante est la méthode dite « Pulse-écho » ou Echographie UltraSonore (UltraSonic Echography, USE). Cette technique expérimentale est simple à mettre en œuvre et non-destructive. Le principe de mesure est basé sur la propagation d'ondes sonore. Une onde mécanique est produite par un générateur d'impulsion et transmise au matériau par un transducteur piézo-électrique en contact avec l'éprouvette.

L'onde se propage au sein de celle-ci et se réfléchit sur la face opposée en suivant les lois de Snell-Descartes. Le signal réfléchi est alors récupéré par le transducteur et transmis à un oscilloscope numérique (Figure 2.15).

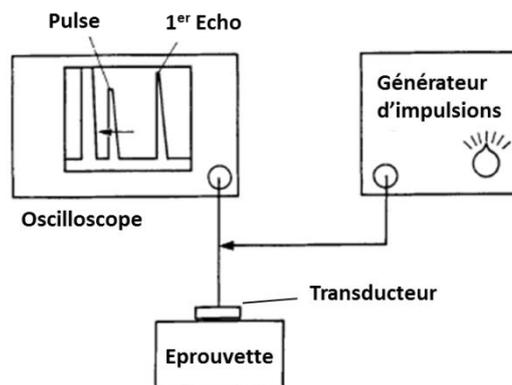


Figure 2.15 : Schéma de principe de la méthode « Pulse-Echo » [21].

Le signal est observé sur l'oscilloscope et est constitué du pulse original ainsi que des différents échos. Connaissant l'épaisseur de l'échantillon, e , et en mesurant l'écart de temps entre deux échos, τ , il est possible de remonter à la vitesse de propagation de l'onde dans le matériau étudié, V (2.10) :

$$V = 2 \frac{e}{\tau} \tag{2.10}$$

Cette vitesse permet le calcul des propriétés élastiques. Deux types d'ondes de volume peuvent se propager dans le matériau, les ondes longitudinales (de compression) ou transversales (de cisaillement) (Figure 2.16).

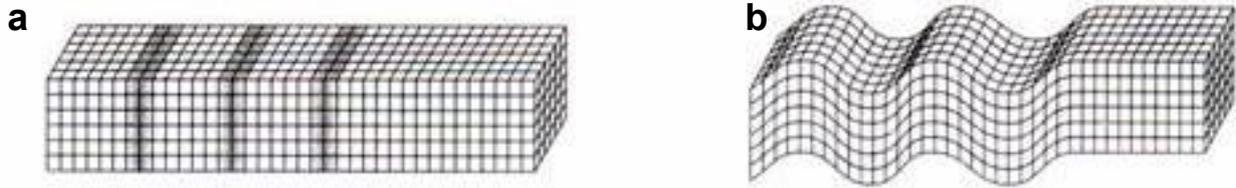


Figure 2.16 : Onde longitudinale (a) et onde transversale (b).

Leurs vitesses sont dépendantes des propriétés élastiques du matériau ainsi que de sa densité, ρ . Pour un matériau à comportement élastique linéaire, isotrope et homogène les vitesses transversales et longitudinales sont respectivement données par les équations (2.11) et (2.12) [21] :

$$v_t = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \quad (2.11)$$

$$v_l = \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{1-\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}} \quad (2.12)$$

Où E est le module d'Young, μ le module de cisaillement et ν le coefficient de Poisson tel que (2.13):

$$\nu = \frac{E}{2\mu} - 1 \quad (2.13)$$

On a alors pour E (2.14) et μ (2.15) :

$$E = \rho \frac{3v_l^2 - 4v_t^2}{v_l^2 / v_t^2 - 1} \quad (2.14)$$

$$\mu = \rho v_l^2 \quad (2.15)$$

Plusieurs règles sont à respecter afin d'obtenir des résultats exploitables :

- Un gel est appliqué entre le transducteur et l'éprouvette, il a pour but de parfaire le contact entre les deux éléments garantissant ainsi une transmission du signal optimale.
- L'épaisseur de l'éprouvette doit être suffisante pour éviter que les échos se superposent.
- Les dimensions latérales de l'éprouvette doivent également être supérieures à celles du transducteur afin d'éviter tout effet de bord.
- Les faces normales à la direction de propagation de l'onde, doivent être parallèles.
- L'état de surface doit être correct (poli à 50 μm).

L'erreur de mesure des modules d'élasticité est majoritairement due aux mesures de masse volumique et dimensions de l'échantillon. Les modules d'élasticité (E , μ , K) et le coefficient de Poisson, ν , calculés par USE sont reportés dans le *Tableau 2.4*. Ceux-ci sont croissants proportionnellement avec la teneur en TiO₂.

Approche théorique : Modèle de Makishima & Mackenzie

Il est également possible de calculer des valeurs de modules d'élasticité en utilisant des modèles semi-empiriques tels que celui de A. Makishima et J.D. Mackenzie [1]. Cette approche doit permettre de déterminer des valeurs de modules d'élasticité en connaissant simplement la composition d'un verre.

L'énergie élastique d'un verre y est calculée d'après les énergies élastiques des différents oxydes, pris sous formes cristallines, qui le composent. Elle se base sur le fait que pour les oxydes cristallisés il est possible d'exprimer le module d'Young à partir de l'énergie électrostatique d'attraction entre deux ions de signes opposés, U , la distance interatomique les séparant, r_0 et la constante de Madelung α tel que (2.16) [22] :

$$E = 2\alpha U/r_0^3 \quad (2.16)$$

La théorie de Mackenzie part du principe qu'on peut remplacer l'énergie volumique de Madelung par un produit faisant intervenir l'énergie de dissociation volumique, G_t , et un terme relatif à l'empilement, V_t , de telle sorte que (2.17) :

$$E = 2G_t V_t \quad (2.17)$$

On calcule alors G_t telle que (2.18) :

$$G_t = \sum_i G_i x_i = \sum_i U_i \rho_i x_i / M_i \quad (2.18)$$

Où x_i , ρ_i , U_i et M_i sont respectivement les proportions massiques du composé i , sa densité, son énergie de dissociation molaire et sa masse molaire. Le calcul du terme V_t vaut (2.19) :

$$V_t = \frac{\rho}{M} \sum x_i V_i \quad (2.19)$$

$$\text{Avec } V_i = \frac{4}{3} \pi N_a (x r_A^3 + y r_B^3) \quad (2.20)$$

Où ρ et M sont respectivement la masse volumique et la masse molaire du verre, r_A et r_B sont les rayons ioniques des atomes A et B d'un composé $A_x B_y$. Le module d'Young, E , vaut alors (2.21) :

$$E = (2\rho/M) \sum_i V_i x_i \sum_i G_i x_i \quad (2.21)$$

Où les rayons ioniques ont été pris à partir des valeurs de R.D. Shannon [23]. Les masses molaires et rayons utilisés pour le calcul de V_i et G_i , ainsi que les valeurs calculées de V_i et G_i , sont reportées dans le *Tableau 2.3*.

Tableau 2.3 : Valeurs utilisées pour calculer les module d'Young d'après le modèle de Makishima & Mackenzie [1].

Composé	V_i (pm ³)	G_i (kJ.cm ⁻³)	M_{cation} (g.cm ⁻³)	r_{cation} (pm)
Si	14,02	62,76	60,08	40
Ti	14,64	86,61	79,87	67
Ba	13,13	40,58	153,33	135

Le rayon atomique de l'oxygène est pris à 135 pm. Les valeurs calculées pour V_i et G_i sont similaires à celles obtenues par A. Makishima et J.D. Mackenzie [1]. Dans cette approche permettant d'obtenir des valeurs de module d'élasticité théoriquement il est nécessaire de connaître la densité du verre (2.21).

Les masses volumiques des différents verres ont été obtenues en utilisant le principe d'Archimède, par double pesée. Le densimètre utilisé est un EX124 OHAUS densimeter. L'échantillon est pesé une première fois dans l'air, M_{air} , puis dans un autre fluide, M_{eau} (ici de l'eau distillée). La masse volumique ρ de l'échantillon se calcule d'après la relation (2.22) :

$$\rho = \rho_{\text{eau}} \frac{M_{\text{air}}}{M_{\text{air}} - M_{\text{eau}}} \quad (2.22)$$

La température est un paramètre important car la masse volumique de l'eau en dépend. Il est donc important de faire attention à mesurer la température de l'eau avant toute mesure de densité, l'appareil prend alors en compte cette température pour ajuster la densité de l'eau. Il faut également éviter la présence de bulles qui fausserait la mesure. La précision de l'appareil est estimée à $\pm 0.01 \text{ g.cm}^{-3}$. Une campagne de répétabilité a été effectuée sur 7 échantillons de verres de nuances différentes, 10 mesures furent effectuées pour chaque échantillon.

L'écart-type a été calculé pour chaque série de mesures. L'écart-type moyen est de $0,0024 \text{ g.cm}^{-3}$. Les masses volumiques sont données dans la *Figure 2.17* en fonction de la teneur en TiO₂.

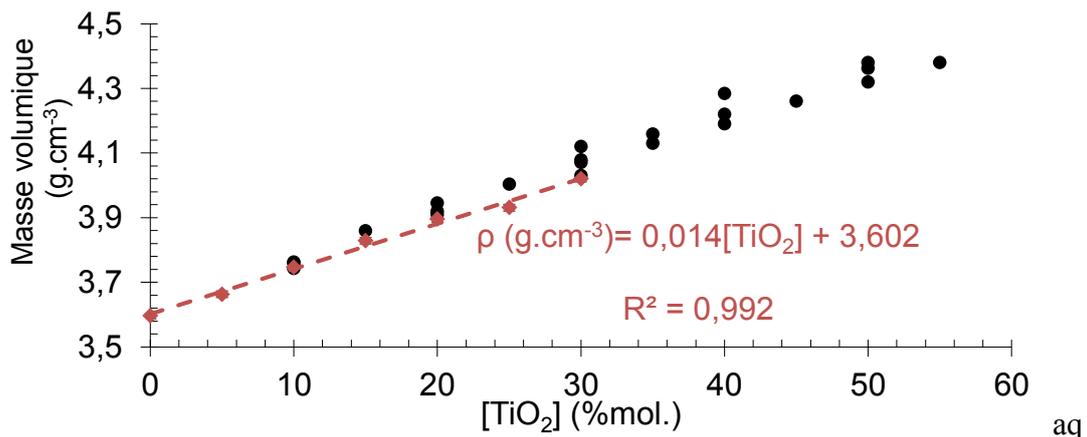


Figure 2.17 : Masses volumiques mesurées par méthode d'Archimède pour les différents verres (rouge) et comparées à des valeurs de la littérature (points noir) [2] [3] [5] [24] [25].

Les masses volumiques mesurées sont proches de celles de la littérature. L'addition d'oxyde de titane augmente la densité en accord avec la loi des mélanges, la masse volumique de TiO₂ ($4,23 \text{ g.cm}^{-3}$) étant plus importante que celle de la SiO₂ ($2,65 \text{ g.cm}^{-3}$). Avec ces valeurs de masse volumique il est possible de calculer le module d'Young d'après l'équation d'A. Makishima et J.D. Mackenzie (2.21).

Le module d'élasticité isostatique peut être également obtenu en le calculant d'après la densité d'énergie élastique volumique, en suivant la première règle de E. Grüneisen [26] (2.23) :

$$K = mnU_0/(9V_0) \quad (2.23)$$

Où U_0 est l'énergie molaire, V_0 le volume molaire à l'équilibre et m et n des exposants de la loi puissance (Type Lennard-Jones [27]) décrivant respectivement le terme attractif et répulsif du potentiel interatomique. Ainsi, le module d'élasticité isostatique renseigne directement sur l'énergie élastique volumique au sein du verre, ce qui en fait un paramètre important pour la description structurale d'un matériau vitreux. Les termes m et n ne sont pas connus car ils dépendent du type de liaisons, de leur quantité et des atomes en présence. De cette équation (2.23), A. Makishima et J.D.

Mackenzie montrent qu'il est possible, en appliquant un coefficient correctif, d'obtenir la formule suivante pour calculer K , en fonction du module d'Young, E (2.24) [26] :

$$K = 1,2V_t E \quad (2.24)$$

Les valeurs de module d'Young et de module d'élasticité isostatique obtenues par USE et par la méthode de Makishima et Mackenzie sont reportées sur la *Figure 2.18*.

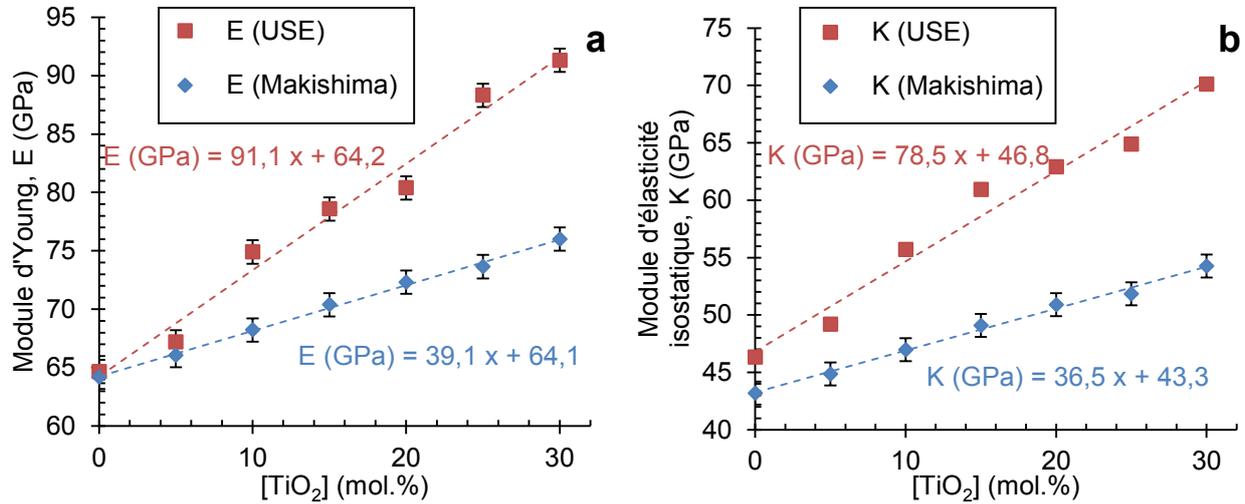


Figure 2.18 : Module d'Young, E , (a) et module d'élasticité isostatique, K , (b) calculés avec le modèle de A. Makishima et J.D. Mackenzie [1] et comparés avec les valeurs obtenues par USE, pour les différents verres. Les lignes pointillées sont des régressions linéaires.

Le modèle sous-estime les modules d'élasticité d'autant plus que la quantité de TiO₂ est importante, jusqu'à ≈ 20 % d'écart pour le module d'Young lorsque $x = 0,3$. Pour le verre $0,3\text{BaO} - 0,7\text{SiO}_2$ ($x = 0$), le modèle décrit parfaitement le module d'Young mesuré, et un léger écart existe avec le module d'élasticité isostatique.

L'approche d'A. Makishima et J.D. Mackenzie ne prend pas en compte les différentes valences possibles des espèces dans le verre. Si l'hypothèse faite que l'empilement atomique des composés du verre est similaire à celui des oxydes qui leur correspondent peut dans certains cas fonctionner (ici dans le cas du verre sans titane) ce n'est pas systématiquement valable. Certaines espèces peuvent avoir un comportement différent dans le verre et dans le cristal correspondant, c'est le cas ici de TiO₂. De plus, à chaque espèce peut correspondre plusieurs phases cristalline (dans le cas de TiO₂ : anatase, rutile, brookite, TiO₂ α , TiO₂ β), qui sont d'autant de valeurs possibles de V_i et G_i à renseigner dans l'équation (2.21).

Le module d'Young et le module d'élasticité isostatique sont tous deux linéairement croissant avec l'augmentation de la quantité molaire de TiO₂. Comme dit précédemment, le module d'élasticité isostatique renseigne directement sur l'énergie élastique volumique au sein du verre. Toutefois, il est difficile de renseigner précisément les valeurs de m et n dans l'équation (2.23). En revanche, il est possible de calculer la densité volumique d'énergie $\langle U_0 \rangle / \langle V_0 \rangle$ qui peut donner l'évolution de K à un coefficient près. Pour un verre à plusieurs composants la densité volumique d'énergie peut être obtenue soit en passant par la densité du verre (2.25), soit en passant par la densité de chacun de ses constituants (2.26), d'après une table thermochimique.

$$\langle U_0 \rangle / \langle V_0 \rangle = \sum f_i \Delta H_{ai} / (\sum f_i M_i / \rho) \quad (2.25)$$

Où ρ est la densité du verre, et f_i et M_i et ΔH_{ai} sont la fraction molaire, la masse molaire, et l'enthalpie de dissociation pour le constituant $i^{\text{ème}}$. Pour un constituant i , $A_x B_y$, en suivant un cycle de Born-Haber on peut calculer l'énergie de dissociation, ΔH_{ai} (2.26) :

$$\Delta H_{ai} = x\Delta H_f^0(A, g) + y\Delta H_f^0(B, g) - \Delta H_f^0(A_xB_y) \quad (2.26)$$

Où $\Delta H_f^0(A, g)$ est l'enthalpie standard de formation du cation (A), $\Delta H_f^0(B, g)$ l'enthalpie standard de formation de l'anion (B), et x et y sont les quantités des éléments A and B dans le composé du verre, respectivement. L'enthalpie standard de formation d'un cation est égale à l'enthalpie de sublimation alors que pour un anion gazeux dans son état standard, l'énergie de dissociation molaire de la molécule de gaz doit être prise en compte. On peut calculer $\langle U_0 \rangle$, telle que (2.27) :

$$\langle U_0 \rangle = \sum f_i \Delta H_{ai} \quad (2.27)$$

L'énergie de dissociation moyenne, $\langle U_0 \rangle$, donne une estimation de la quantité d'énergie structurale du matériau. Celle-ci augmente avec Tg (Figure 2.19).

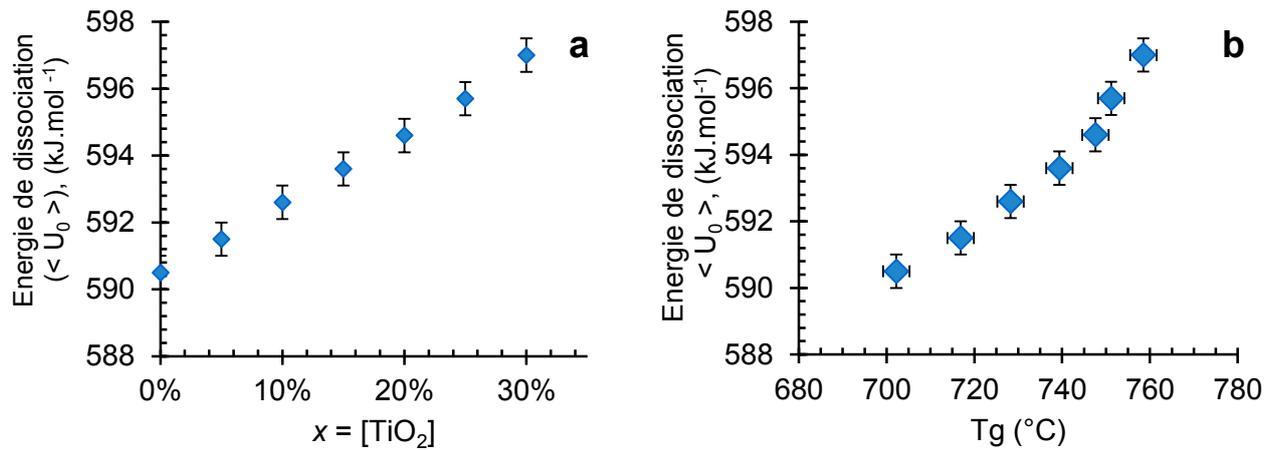


Figure 2.19 : Energie de dissociation moyenne en fonction de la proportion molaire de TiO_2 (a) et en fonction de la T_g obtenue par mesure de viscosité (§ 2.4.3) (b), pour les différents verres.

Dans le cas où la densité du verre n'est pas connue, on peut utiliser l'équation (2.28) :

$$\langle U_0 \rangle / \langle V_0 \rangle = \sum f_i \Delta H_{ai} / (\sum f_i M_i / \rho_i) \quad (2.28)$$

Où ρ_i est la densité du $i^{\text{ème}}$ constituant. Les résultats d'estimation de la densité volumique d'énergie par ces deux équations (2.25 ; 2.28) sont donnés sur la Figure 2.20.

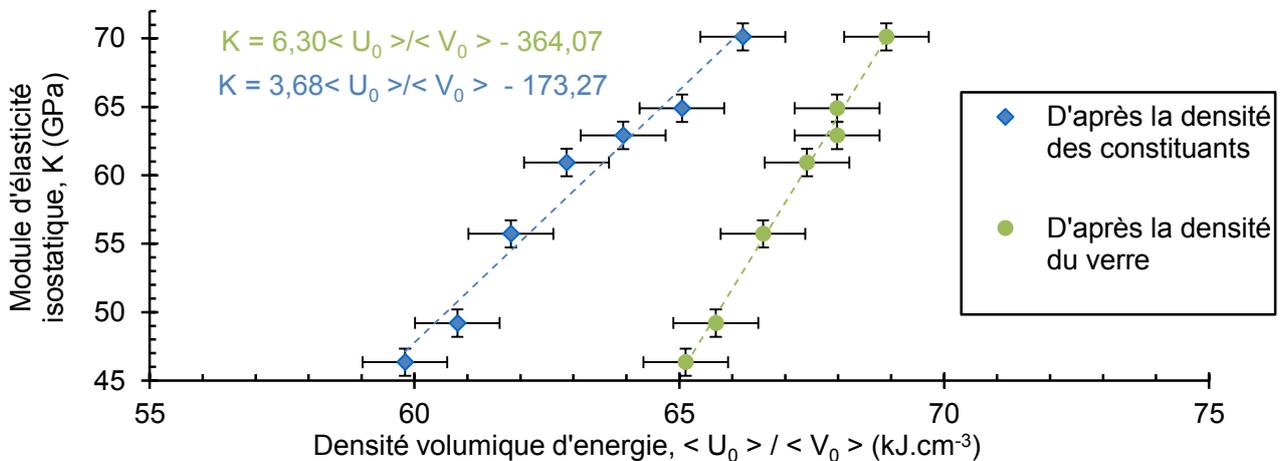


Figure 2.20 : Module d'élasticité isostatique, K , en fonction de $\langle U_0 \rangle / \langle V_0 \rangle$, calculé soit d'après la densité des constituants du verre (2.28), soit d'après la densité du verre (2.25), pour les différents verres.

La différence observée entre les deux séries est attribuée au fait que la densité d'empilement atomique est plus grande dans le verre que dans les oxydes parents. Le plus étonnant est de voir que les pentes de ces deux courbes sont différentes, ce qui signifie que plus on augmente la quantité de TiO_2 dans le verre, plus la densité d'empilement de celui-ci se rapprochera de celle du cristal. On peut d'ailleurs déterminer une composition fictive pour laquelle ces deux courbes se croisent et où la densité d'empilement sera la même dans le verre et dans le cristal. D'après les équations des droites (*Figure 2.20*), celle-ci aurait un module d'élasticité isostatique de 94,7 GPa. Si l'on considère l'équation de la *Figure 2.18* issue de la régression linéaire de K avec la proportion molaire de TiO_2 , x , on trouve alors que pour obtenir $K = 94,7$ GPa il faudrait avoir $x = 0,61$, ce qui correspond au verre théorique $0,30 \text{ BaO} - 0,61 \text{ TiO}_2 - 0,09 \text{ SiO}_2$ soit un verre avec une très faible quantité de silice. D'après [2] un tel verre est irréalisable en pratique (car en dehors du domaine vitrifiable). La densité d'empilement atomique, C_g , est définie comme (2.29), mais peut également être calculée d'après la densité des constituants du verre (2.30) :

$$C_g = \sum f_i V_i / [(\sum f_i M_i) / \rho] \quad (2.29)$$

$$C_g = \sum f_i V_i / [\sum f_i M_i / \rho_i] \quad (2.30)$$

Sur la *Figure 2.21* sont représentées les densités d'empilement atomiques calculées d'après les équations (2.29 ; 2.30), en fonction de la teneur en TiO_2 .

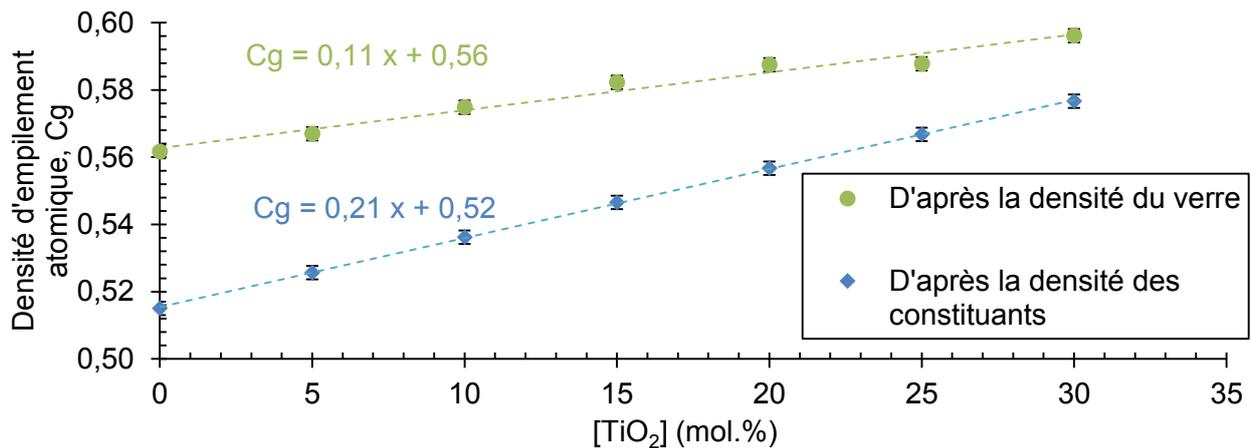


Figure 2.21 : Densité d'empilement atomique, C_g , calculée pour les différents verres d'après (2.29 ; 2.30).

C_g augmente avec la quantité de TiO_2 ce qui concorde avec l'augmentation du coefficient de Poisson (*Figure 2.22*). Sur la *Figure 2.20*, le ratio $\langle U_0 \rangle / \langle V_0 \rangle$ augmente avec la quantité de TiO_2 , de $65,1 \text{ kJ.cm}^{-3}$ pour le verre sans titane jusqu'à $68,9 \text{ kJ.cm}^{-3}$ pour celui avec 30 mol.% de TiO_2 (calculé d'après la densité du verre), ce qui suggère que le Ti change drastiquement la structure du réseau atomique. Ces valeurs sont bien au-delà de ce qu'on pourrait penser en faisant le calcul d'après la densité d'énergie obtenue pour chaque constituant, (respectivement $59,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $66,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour $x = 0$ et $x = 0,3$).

C'est d'autant plus remarquable que l'énergie de dissociation pour TiO_2 ($\approx 667 \text{ kJ.mol}^{-1}$) est plus faible que pour SiO_2 ($\approx 800 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [28]. C'est une preuve que le titane resserre le réseau vitreux en dépit du fait d'une augmentation du degré de réticulation du réseau (*Tableau 2.2*). La densité d'énergie volumique est en effet bien plus élevée lorsqu'elle est calculée directement d'après les valeurs expérimentales (densité du verre) que lorsqu'elle est d'après les densités des différents oxydes qui le constituent. Toutefois, on remarque sur la *Figure 2.21* que les évolutions de la densité d'empilement atomique calculées d'après les densités expérimentales des verres ou d'après la densité de leurs constituants convergent vers un verre fictif ayant une C_g de 0,60.

A l'échelle microscopique, la densité d'empilement atomique, combinée à la présence de liaisons faibles entre le barium et l'oxygène, rend la résistance au cisaillement faible et mène à un coefficient de Poisson élevé (0,271 à 0,282) en comparaison avec la silice amorphe (0,17) ou le verre silico-sodo-calcique (0,24) (Figure 2.22).

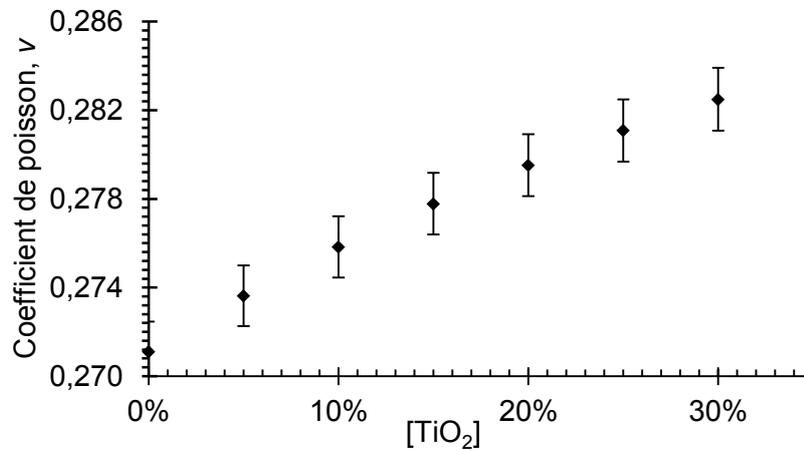


Figure 2.22 : Coefficient de Poisson, ν , obtenu par USE en fonction de la proportion molaire de TiO₂.

Le coefficient de Poisson augmente nettement avec l'ajout de titane au sein du verre, une autre preuve que ce dernier resserre le réseau vitreux. Le Tableau 2.4, résume l'évolution des paramètres obtenus expérimentalement dans cette partie.

Tableau 2.4 : Modules d'élasticité à température et pression ambiante mesurés par USE, masse volumique et C_g (d'après la densité expérimentale), pour les différents verres.

TiO ₂ (mol.%)	E (GPa)	μ (GPa)	K (GPa)	ν	ρ (g.cm ⁻³)	C _g
	± 0,03	± 0,02	± 0,04	± 0,002	± 0,02	
0	64,7	25,5	46,3	0,271	3,60	0,562
5	67,2	26,4	49,2	0,274	3,66	0,572
10	74,9	29,3	55,7	0,276	3,75	0,585
15	78,6	30,6	60,9	0,278	3,83	0,598
20	81,4	31,7	62,9	0,280	3,90	0,608
25	88,3	34,7	64,9	0,281	3,93	0,614
30	91,3	35,6	70,1	0,282	4,02	0,627

2.3.2. Indentation

L'indentation est une technique utilisée pour tester le comportement élasto-plastique des matériaux. Cette technique permet de mesurer la dureté (§ 1.2.3) et de rendre compte de l'endommagement sous chargement ponctuel d'un matériau.

Les premières études d'indentation sur des verres datent des années 50 [29]. L'indentation consiste à marquer la surface d'une éprouvette en appliquant une charge à l'aide d'un indenteur. Dans le cas de l'indentation Vickers, utilisée ici, l'indenteur est une pyramide à base carrée en diamant. Deux appareils ont été utilisés, un Fisherscope H100C et un Matsuzawa hardness tester VMT-7S possédant tous deux un indenteur Vickers à base carrée d'angle entre les faces opposées de 136° et pouvant atteindre des forces respectives de (50 mN – 1 N) et (3 N – 196 N).

Lorsque la charge est faible (quelques mN sur du verre silico-sodo-calcique), une déformation plastique apparaît à la surface du verre et aucune fissure n'est présente. Lorsque la charge est plus importante, des fissures apparaissent, puis des éclats. L'étude de ces fissures peut nous renseigner sur le comportement mécanique du verre. Les différents types de fissures pouvant apparaître sont :

- Fissures radiales de Palmqvist [30] parallèles à l'axe de chargement et partant des coins de la pyramide. Ces fissures restent généralement à la surface.

- Fissures médianes pouvant se propager parallèlement à l'axe de chargement et pouvant apparaître sous la zone de déformation plastique.

Ces fissures mènent à l'apparition de cercles en forme de demi-cercle ou « half penny » lorsque ces deux types de fissures se joignent.

- Fissures latérales pouvant apparaître sous la zone de déformation et se propageant parallèlement à la surface, de forme circulaire.

L'apparition ou non de ces différents types de fissures dépend de nombreux paramètres tels que le matériau, l'environnement, l'indenteur et la force appliquée. Un schéma d'une empreinte d'indentation Vickers dans le cas de fissures radiales de Palmqvist [30] et de fissures médianes « half penny » [31] est représenté sur la *Figure 2.23*.

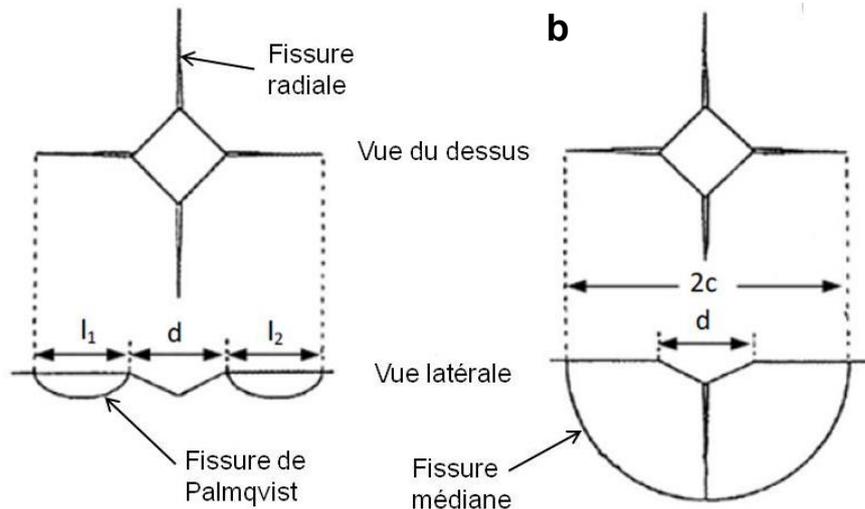


Figure 2.23 : Schéma d'une empreinte d'indentation, fissures radiales de Palmqvist [30] (a) et fissures médianes « half penny » [31] (b).

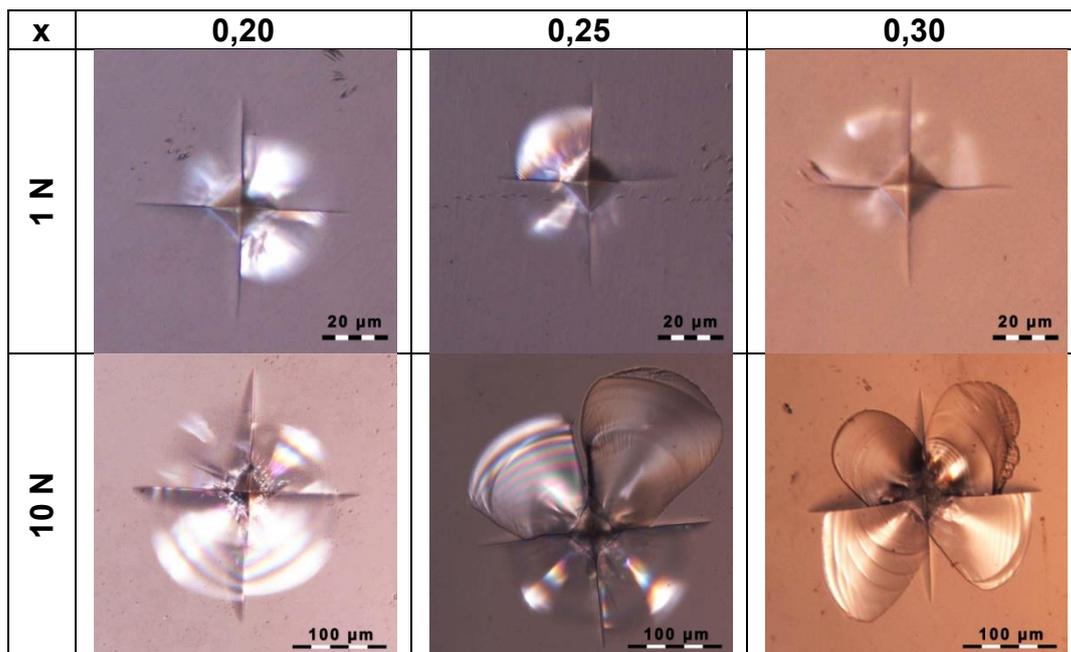
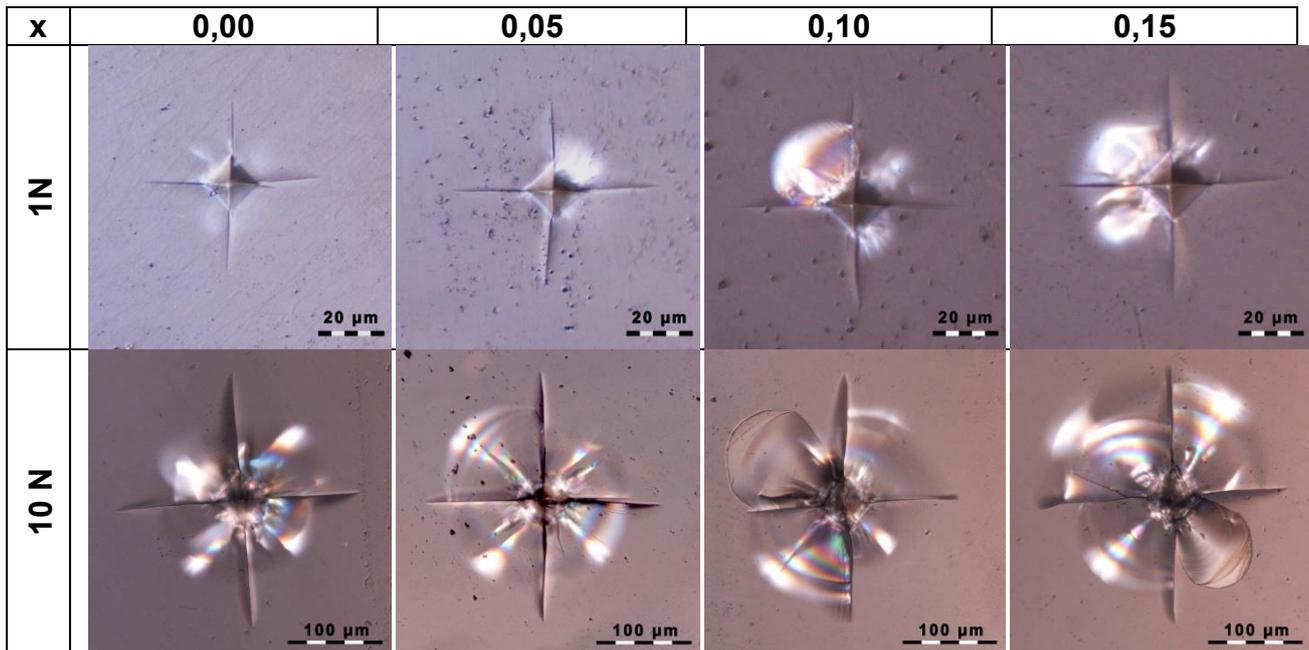
L'ensemble des verres a été étudié par indentation. Les éprouvettes indentées furent polies à 1 μm . Les empreintes réalisées le furent respectivement avec une charge de 1 N et 9,807 N (≈ 10 N) respectivement avec le Fisherscope et le Matsuzawa. Le temps de palier à la force maximum est de 20 secondes, la vitesse de montée en charge est similaire entre le chargement et le déchargement (40 mN/seconde).

La dureté Meyer est calculée en se basant sur les mesures de la demi-longueur de la diagonale moyenne de l'empreinte, $a = d/2$, respectivement données par les équations (2.31) :

$$H_M = \frac{P}{2a^2} \quad (2.31)$$

Où P est la force maximale appliquée. Pour chaque composition vitreuse, 2 séries de 5 indentations ont été effectuées. Les empreintes ont ensuite été observées au microscope optique et la longueur des fissures radiales, c , ainsi que la demi-longueur de l'empreinte, a , ont été mesurées. Des clichés des empreintes sont reportés dans le *Tableau 2.5*.

Tableau 2.5 : Clichés obtenus par microscopie optique d'empreintes d'indentation sous charge de 1 N et 9,807 N en fonction de la teneur en $x = [TiO_2]$.



Lors d'une série d'indentation, une distance minimale entre les empreintes de $3d$ doit être respectée afin que les fissures ne se « gênent » pas. Il est possible que les fissures continuent de croître après les indentations [32]. La mesure de la taille des fissures peut donc être faussée si elle est faite trop tardivement après l'indentation. La taille des empreintes a été mesurée juste après l'indentation et 24 heures plus tard afin de voir si ce phénomène avait lieu. La taille des fissures était inchangée ce qui signifie que les fissures n'ont pas continué de croître. Les dimensions des empreintes mesurées sur tous les verres ont tout de même été mesurées moins de 4 heures après les indentations.

La dureté est calculée en utilisant les valeurs moyennes des demi-longueurs mesurées sur une série, a_{moy} , pour chaque nuance (d'après l'équation 2.31). Les valeurs de dureté obtenues sont données sur la *Figure 2.24*.

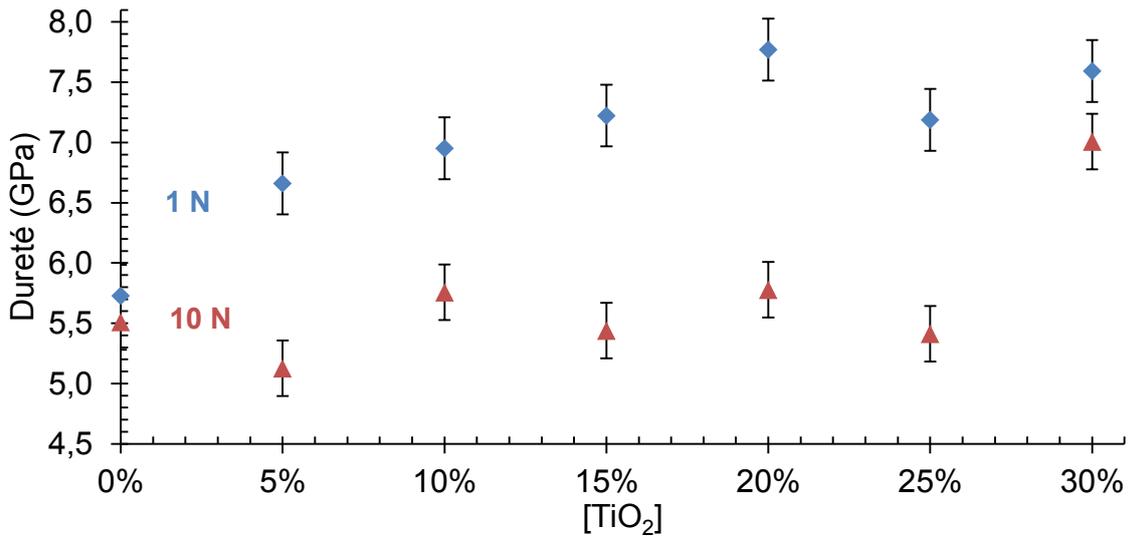


Figure 2.24 : Dureté pour les différents verres à 1 et 10 N, calculée d'après (2.31).

On remarque que la dureté est plus importante pour les indentations à 1 N. Cet effet est connu sous le nom d'Indentation Size Effect [33], lorsque les charges sont faibles le calcul de dureté peut être faussé par la mesure des fissures, ce qui entraîne sa surestimation. En effet, l'erreur de mesure est plus importante dans le cas de fissures de petites tailles. On peut donc accorder ici plus de crédibilité aux valeurs de duretés obtenues à 10 N. La dureté de ces verres varie de 5,1 à 7,0 GPa. Ce sont des valeurs attendues pour des verres silicatés. Par exemple les verres silico-sodo-calciques et verres de silices ont des duretés respectives de 6,3 et 8,7 GPa [34]. Les résultats montrent une dépendance de la dureté avec le ratio Si/Ti et notamment lorsque la quantité de titane est élevée (30 %). La dureté est liée à la densité d'empilement atomique, C_g , qui augmente fortement avec l'ajout de TiO₂ dans la composition du verre (Figure 2.21). Lors des indentations à 1 N, les évolutions de la charge et du déplacement furent enregistrées et reportées sur la Figure 2.25.

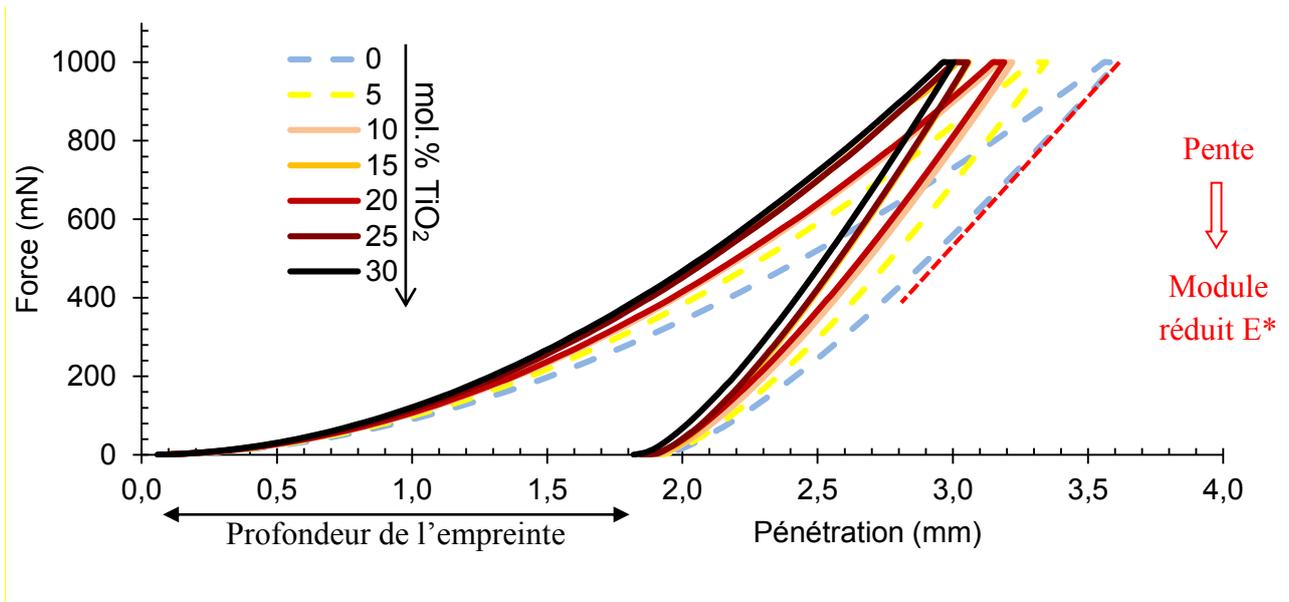


Figure 2.25 : Courbes d'indentation des différents verres (à 1 N), la tangente en pointillée rouge indique la pente pour la mesure du module réduit E^* (pour le verre $0,30BaO - 0,70SiO_2$).

La profondeur d'empreinte après décharge est sensiblement la même pour toutes les compositions. En revanche, la profondeur maximale atteinte lors du palier de charge à 1 N est sensiblement différente selon la composition du verre. Il est possible de calculer le module d'élasticité

réduit, E^* , d'après ces courbes d'indentation. On calcule le module réduit E^* tel que la tangente à la courbe aux premiers instants du déchargement (détails sur la *Figure 2.25*), en prenant en compte l'aire de l'empreinte. On peut alors obtenir le module d'Young en connaissant les coefficients de Poisson du matériau, ν , de l'indenteur, ν_i , et le module d'Young de l'indenteur E_i (2.33) :

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu^2}{E} \quad (2.32)$$

Les valeurs de module d'Young obtenues ainsi sont reportées dans la *Figure 2.52* et seront discutées plus loin. Les mesures des tailles de fissures des empreintes d'indentation peuvent également permettre d'estimer la résistance à la fissuration du verre, la ténacité (§ 1.2.1).

2.3.3. Détermination du type de fissure et calcul de ténacité

Par indentation

Le ratio c/a calculé d'après les mesures d'empreintes d'indentation permet de calculer la ténacité du verre, K_{IC} . Il convient alors de déterminer si les fissures sont du type Palmqvist ou « half penny ».

- Lorsque le ratio c/a est supérieur à 2,5 les fissures sont généralement de type « half penny » et alors K_{IC} est calculé en utilisant la formulation d'G.R. Anstis (2.33) [31] :

$$K_{IC} = \alpha \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (2.33)$$

Où α est un coefficient tel que (2.34) :

$$\alpha = \frac{0,0352}{1-\nu} (\cot \psi)^{2/3} \quad (2.34)$$

Où ψ est l'angle conique de la pyramide Vickers, soit 70,3°, donc $\alpha = 0,019$.

- Lorsque c/a est inférieur à 2,5 apparaissent généralement des fissures radiales de Palmqvist et alors il est possible de calculer K_{IC} d'après la formule de K. Niihara (2.35) [35] :

$$K_{IC} = 0,035 \frac{H_V \sqrt{a}}{\Phi} \left(\frac{E\Phi}{H_V} \right)^{2/5} \left(\frac{l}{a} \right)^{-1/2} \quad (2.35)$$

Où l est la longueur des fissures radiales et Φ un facteur de contrainte égale à 3 lorsqu'un indenteur type Vickers est utilisé, H_V la dureté Vickers. Pour chaque empreinte, on calcule c_{moy} et a_{moy} , étant pris comme les moyennes respectives des 4 longueurs de fissures radiales et 2 diagonales de l'empreinte. Une fois que le rapport c_{moy}/a_{moy} est calculé pour chaque empreinte (5 par force et par verre), on calcule la moyenne de ce rapport, représenté sur la *Figure 2.26* en fonction de la composition du verre.

La force de l'indentation joue un rôle majeur sur le rapport c/a . Celui-ci croit lors de l'augmentation de la taille de l'empreinte (donc de la charge). La mesure des fissures peut en effet être plus difficile si celle-ci sont petites, c'est-à-dire si la charge est trop faible. Il est donc recommandé d'effectuer les calculs de ténacité pour des indentations effectuées sous charges importantes, sans toutefois qu'apparaissent des fissures latérales [32].

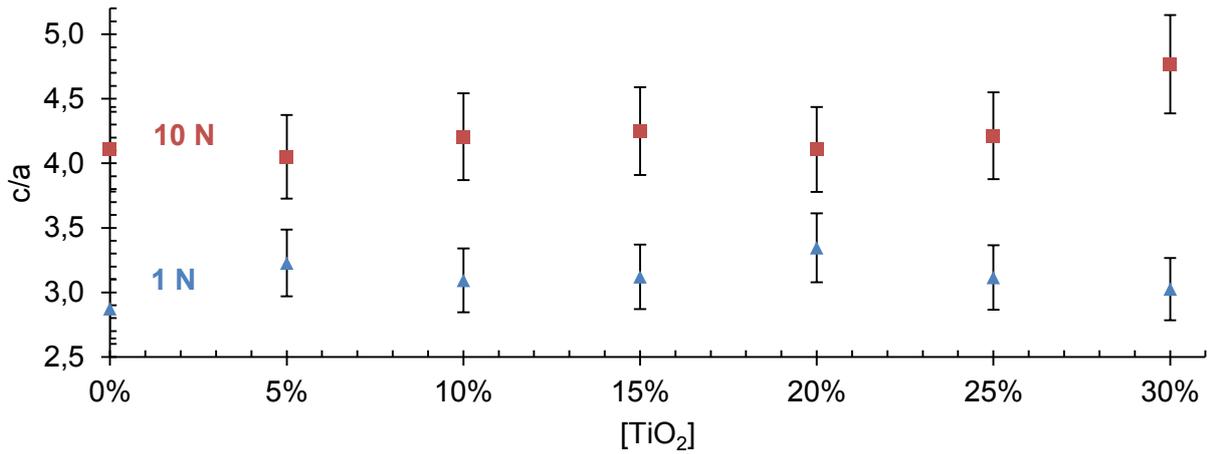


Figure 2.26 : Evolution de la moyenne du rapport c/a en fonction de la charge pour les différents verres.

Pour les verres étudiés ici, des fissures latérales apparaissent parfois à 10 N (Tableau 2.5), Une charge supérieure à 10 N serait donc excessive et l'apparition de fissures latérales serait systématique. La grande dispersion des résultats est également un problème récurrent lors de campagnes d'indentation c'est pourquoi il est important d'effectuer de grandes séries pour réduire les erreurs de mesures. Ici 5 empreintes ont été effectuées par série.

Le ratio c/a est toujours supérieur à 2,5 ce qui indiquerait que les fissures sont du type « half penny » et qu'il faudrait alors utiliser l'équation d'Anstis pour calculer la ténacité. Toutefois, cette remarque est à prendre avec précautions [35] [36]. Il est en effet possible d'avoir des fissures de type Palmqvist même lorsque $c/a > 2,5$. La composition jouerait un rôle important dans la transition du type de fissure, ainsi les matériaux disposant d'un rapport E/H et ν similaires auraient tendance à avoir une transition similaire. Les verres étudiés ici ont un rapport E/H allant de 10,1 à 12,3 et un coefficient de Poisson entre 0,271 et 0,278 ce qui est proche des verres de la littérature montrant des fissures de type Palmqvist alors que $c/a > 2,5$ [35]. L'équation de Niihara a donc aussi été utilisée. Sur la Figure 2.27 sont reportées les valeurs de ténacité calculées pour les différentes compositions, d'après les mesures de c/a à 1 N et 10 N en utilisant les relations d'Anstis (2.33) et de Niihara (2.35).

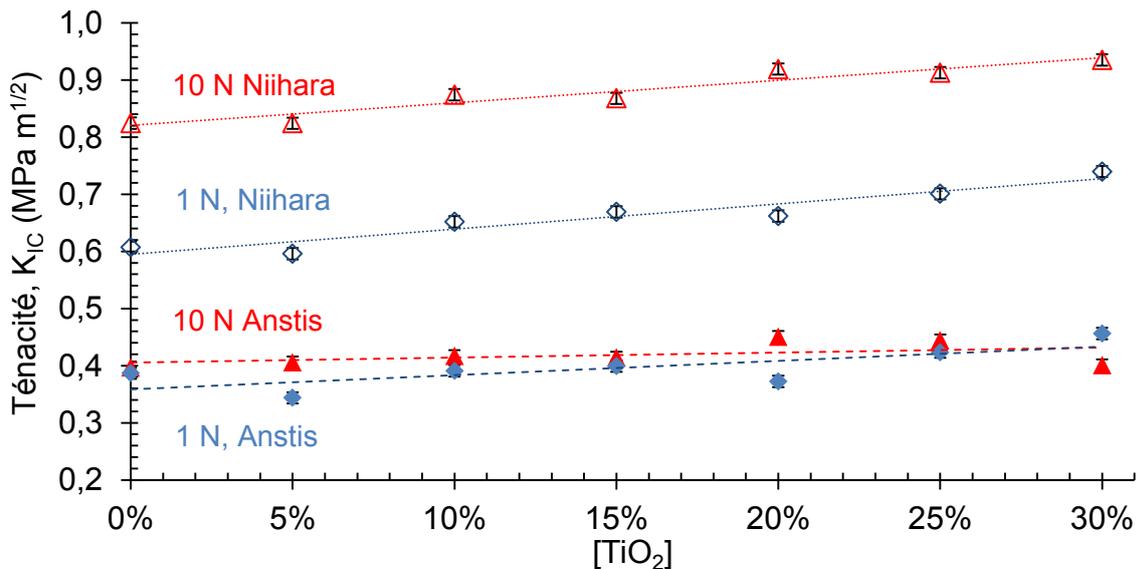


Figure 2.27 : Valeurs de ténacité pour les différents verres à 1 et 10 N calculées d'après les équations d'Anstis (marqueurs pleins) et de Niihara (marqueurs vides), les pointillées sont des régressions linéaires.

Malgré le grand écart entre les deux calculs, la ténacité est toujours croissante avec l'ajout de TiO₂. Afin de déterminer le type de fissure « half penny » ou Palmqvist une méthode consiste à polir une empreinte d'indentation et de l'observer aux différents stades du polissage, afin de voir l'évolution de la forme des fissures avec la profondeur. La *Figure 2.28* présente des empreintes d'indentation de 10 N sur un verre ($x = 0,20$) qui ont été réduites à différentes profondeurs par polissage au papier SiC de grains de 3 μm .

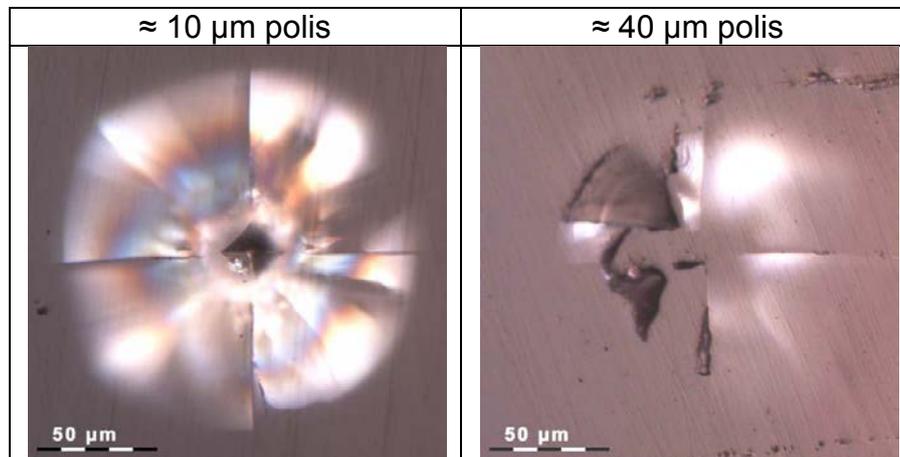


Figure 2.28 : Photographies d'empreintes d'indentation de 3 N sur le verre $x = 0,20$ poli.

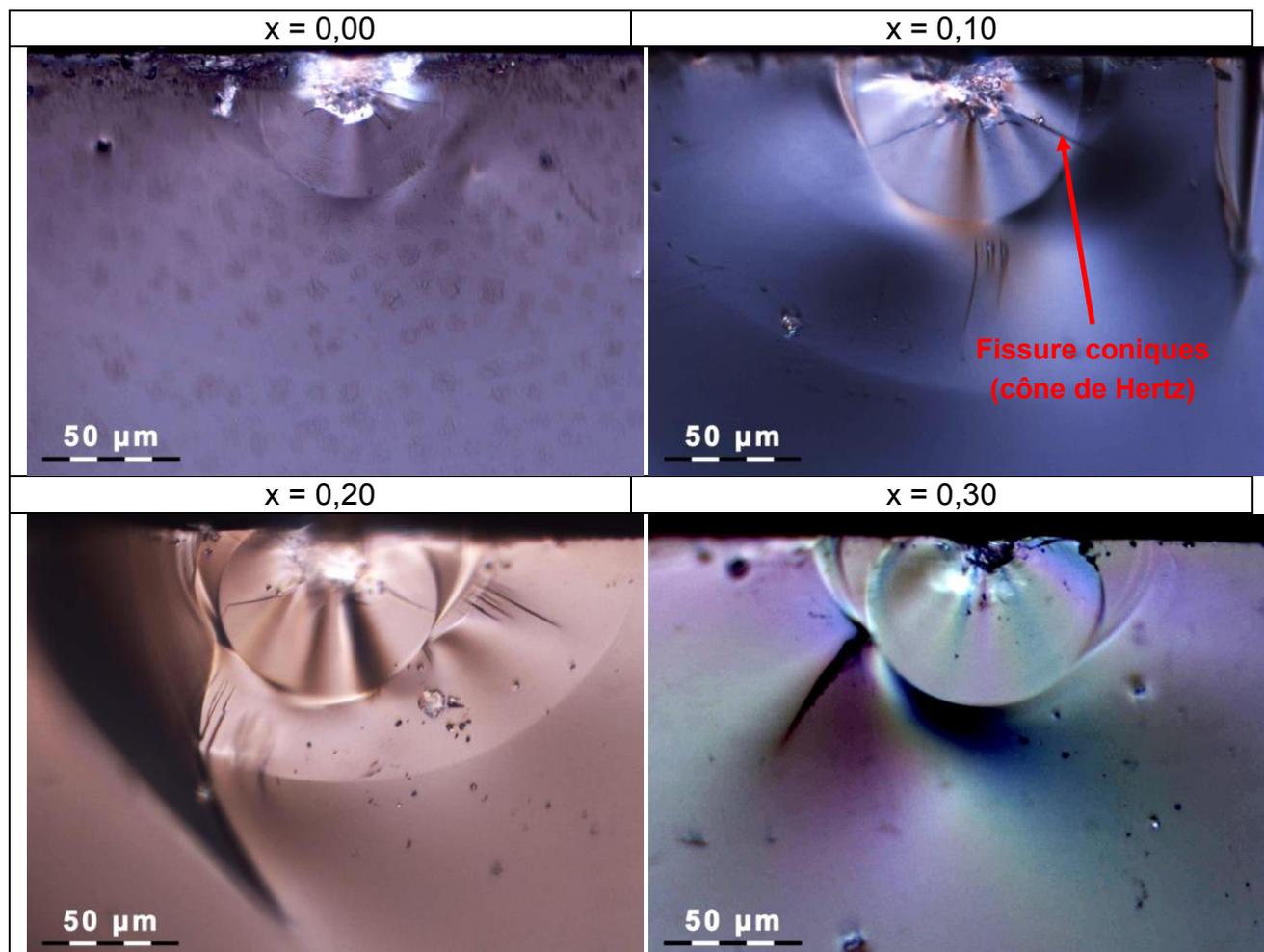


Figure 2.29 : Photographies prises au microscope optique, sous lumière polarisée, de la tranche d'empreintes d'indentation pour une charge de 3 N sur les verres $x = 0,00$; $0,10$; $0,20$; $0,30$.

Ces images (*Figure 2.28*) pourraient laisser penser qu'il s'agit de fissures de type Palmqvist, c'est-à-dire des fissures radiales déconnectées des coins de l'empreinte pyramidale de l'indent. Ceci est d'autant plus flagrant pour la photographie prise à 40 μm de réduction, où l'on voit clairement que l'empreinte a disparu et que pourtant il subsiste les fissures radiales disjointes. Les fissures furent également observées latéralement, c'est-à-dire que les éprouvettes indentées ont été rompues le long d'une ligne d'empreintes d'indentation afin de pouvoir observer les allures de celles-ci sous la surface (*Figure 2.29*).

Plusieurs paramètres ne sont pas pris en compte dans ce type d'approche. Par exemple, il est bien connu que le verre se densifie lorsqu'un chargement important est appliqué [29] [37]. Il fut d'ailleurs démontré qu'un verre avec un plus faible coefficient de Poisson présentait un maximum de densification plus important [38].

Nous avons déjà montré que le titane augmentait le coefficient de Poisson (*Figure 2.22*). On peut donc s'attendre à avoir une densification plus importante dans le cas des verres avec $x = [\text{TiO}_2]$ plus faible. On peut estimer cette densification de 30 % à 10 % pour ce type de verre compte tenu de la valeur du coefficient de Poisson (0,271 à 0,282).

Des auteurs ont déjà fait remarquer qu'une plus forte densification amène à surestimer la ténacité du verre [39]. On peut donc s'attendre à ce que les valeurs pour les verres à faible quantité de TiO_2 soient surestimées.

On remarque également sur la *Figure 2.29* la présence de fissures coniques typiques de contacts de Hertz et pouvant fausser davantage les mesures.

A priori, compte tenu du système de fissuration, on serait tenté de déterminer la ténacité avec l'équation proposée par Anstis. Cependant, aucune des équations proposées (Anstis [31], Niihara [35] et Rawlings et Ponton [32]) ne conviennent car dans aucun des cas la densification de la matière sous l'indenteur ou bien la formation de bourrelets n'est prise en compte. En conséquence, les équations d'indentation qui sont proposées dans la littérature ne semblent pas adaptées au cas de ces matériaux vitreux. Une autre méthode permet de calculer la ténacité, la méthode Single Edge Precracked-Beam (SEPB) [40].

Par Single Edge Precracked Beam

La méthode SEPB consiste à initier une fissure dans une éprouvette et à mesurer son déplacement en fonction de la force appliquée en flexion trois points. Les éprouvettes rectangulaires ont pour dimensions $3 \times 4 \times 20 \text{ mm}^3$, leurs surfaces sont polies à $1 \mu\text{m}$ afin de pouvoir observer correctement l'évolution de la fissure à travers le matériau transparent. Les arrêtes sont émoussées afin d'éviter d'éventuels défauts pouvant conduire à l'apparition de fissures parasites. Pour 4 verres ($x = 0,00 ; 0,10 ; 0,20 ; 0,30$) 4 éprouvettes ont été préparées (*Figure 2.30*).

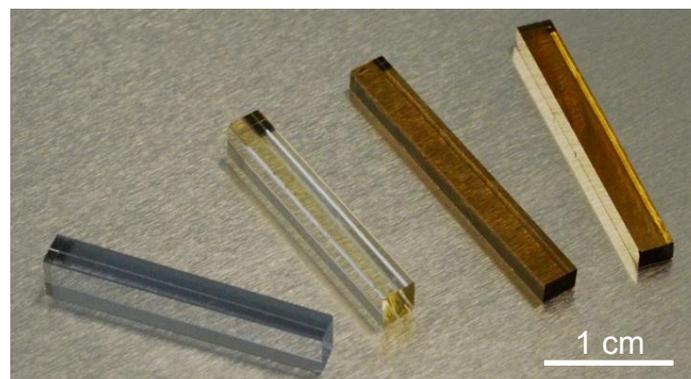


Figure 2.30 : Eprouvettes préparées pour la méthode SEPB (de gauche à droite, $x = 0,00 ; 0,10 ; 0,20 ; 0,30$).

Pour introduire une pré-fissure « pre-crack » deux techniques sont couramment utilisées :

- La première consiste à rayer le verre avec une scie diamantée.
- La deuxième, celle utilisée ici, consiste à réaliser une série d’empreintes d’indentation le long d’une ligne d’un bout à l’autre d’une des surfaces de l’éprouvette.

Les empreintes d’indentation sont réalisées avec le Matsuzawa avec une force de 2,942 N (≈ 3 N) et sont séparées d’une distance de 0,3 mm. Une fois indentée, l’éprouvette est disposée dans un dispositif pont-enclume « bridge-anvil ». Ce montage a pour but d’initier la pré-fissure à partir de la ligne d’empreintes d’indentation. Une fois la pré-fissure initiée, l’éprouvette est cassée par flexion 3 points et la force appliquée lors de la rupture est mesurée (*Figure 2.33*).

Une caméra est utilisée pour filmer à travers l’éprouvette transparente afin de mesurer la longueur de la pré-fissure in-situ (*Figure 2.32 (a)*). Lorsque l’éprouvette n’est pas suffisamment transparente, il peut être difficile de voir la pré-fissure à travers celle-ci (c’est le cas des verres $x = 0,20$ et $x = 0,30$). Dans ce cas la taille de la pré-fissure est mesurée après rupture de l’éprouvette (*Figure 2.32 (b)*). La fissure n’étant pas parfaitement rectiligne, sa longueur est prise comme la moyenne de 3 mesures le long de celle-ci.

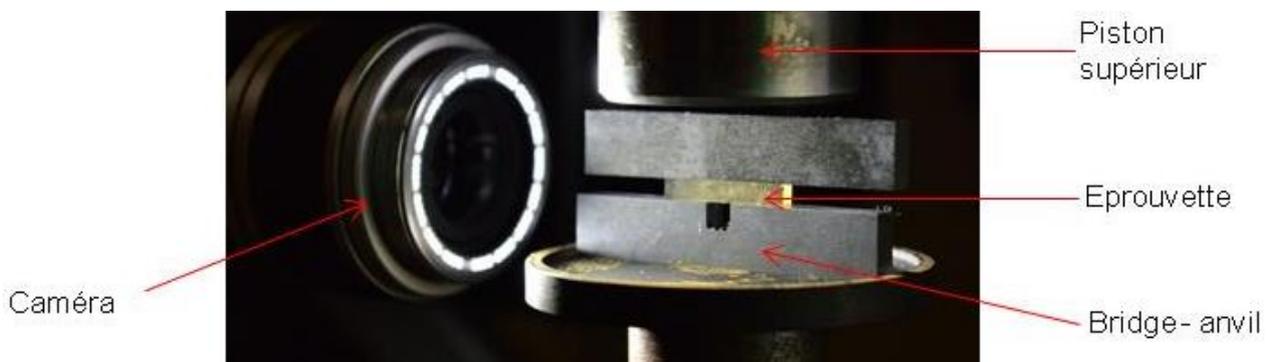


Figure 2.31 : Photographie du dispositif pont-enclume pour la méthode SEP.

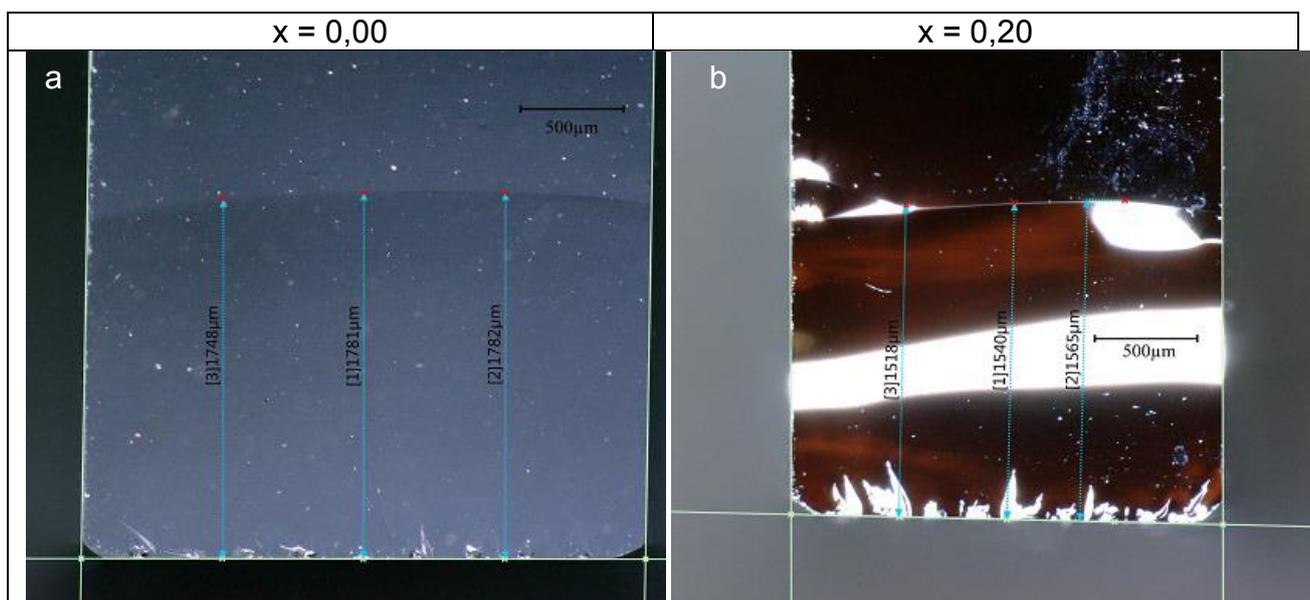


Figure 2.32 : Vue transversale de l’éprouvette pour la mesure de la pré-fissure (avant (a) pour $x = 0,00$) et après (b) pour $x = 0,20$) rupture).

Les éprouvettes ainsi préparées furent ensuite soumises à un essai de flexion 3 points de 20 mm de large. L’appareil est piloté en déplacement, la vitesse imposée est de 0,02 mm/s. Durant ces essais, la charge, P , et le déplacement, u , sont mesurés. La contrainte à rupture, définie comme la contrainte

maximale atteinte lors d'un essai, est calculée. Des exemples de ces courbes charge déplacement sont reportés pour les 4 différents verres sur la *Figure 2.34*. L'humidité de l'air ambiant fut également mesurée pendant les essais. On calcule alors K_{IC} en utilisant l'équation de J.E. Srawley (2.36) [41].

$$K_{IC} = \frac{3SP}{2BW^2} a^{0.5} F(\alpha) \quad (2.36)$$

$$\alpha = \frac{a}{W} \quad (2.37)$$

$$F(\alpha) = \frac{1.99 - \alpha(1-\alpha)(2.15 - 3.93\alpha + 2.7\alpha^2)}{(1+2\alpha)(1-\alpha)^{1.5}} \quad (2.38)$$

Où S est la distance entre les appuis inférieurs (20 mm), a la longueur de la pré-fissure, α la longueur de la pré-fissure normalisée, W la hauteur de l'éprouvette (c'est-à-dire la longueur maximale de la fissure), B la largeur de l'éprouvette et P la charge appliquée lors de la rupture de l'éprouvette.

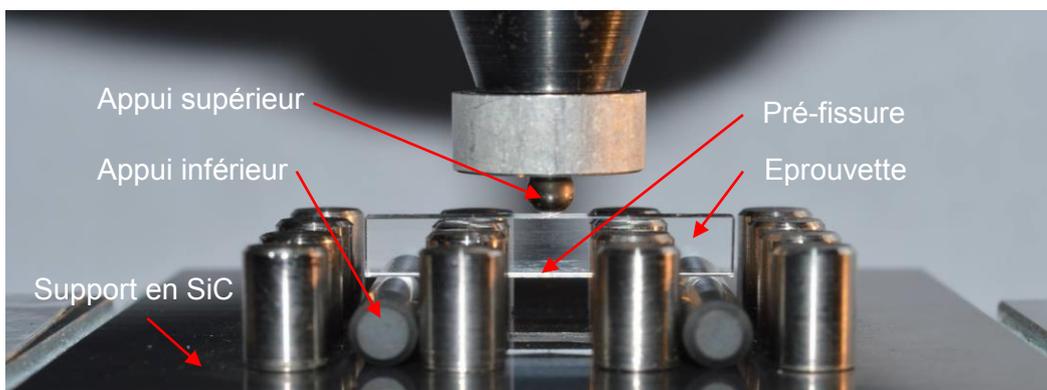


Figure 2.33 : Montage de flexion 3 points pour méthode SEPB (ici avec un verre silico-sodocalcique).

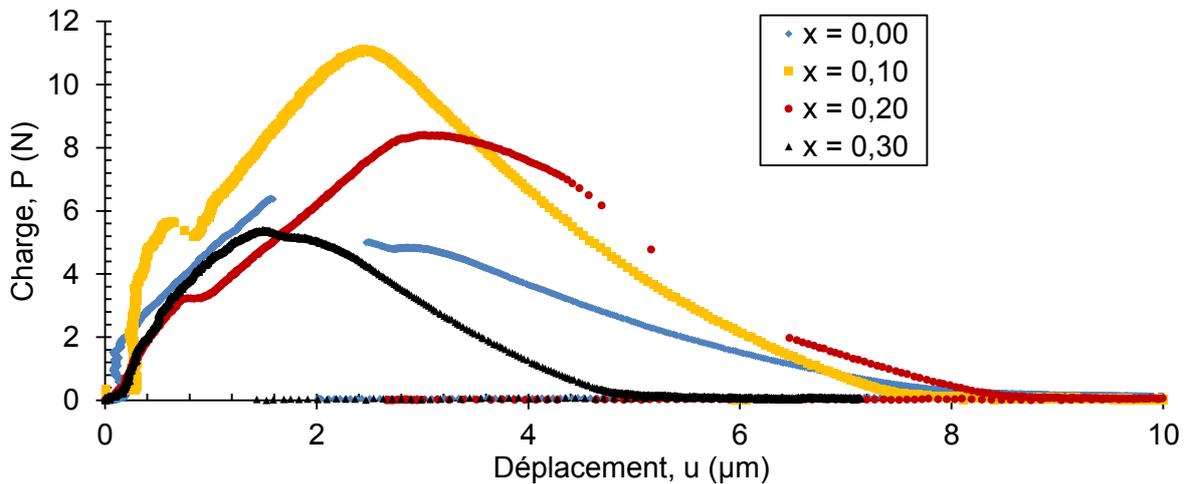


Figure 2.34 : Courbe charge-déplacement pour des essais de rupture sur les différents verres (pour méthode SEPB).

Il est possible également de calculer l'énergie fournie au système correspondant au travail de la force en mesurant l'aire sous la courbe charge-déplacement (*Figure 2.34*). Cette énergie est fournie entièrement à l'éprouvette et dissipée sous forme d'énergie de surface, γ lors de la rupture. Si bien qu'il est possible d'écrire (2.39) :

$$\int_0^{u_{\max}} P du = 2\gamma S_r \quad (2.39)$$

Où S_r est la surface de rupture, c'est-à-dire la surface transversale de l'éprouvette moins la surface de la pré-fissure, $S_r = B(W-a_{moy})$. Le terme 2 (équation 2.39) vient du fait que deux surfaces de rupture sont prises en compte. Une fois l'énergie de surface calculée ainsi, γ , l'équation de J. Nakayama [42] permet alors de calculer la ténacité, connaissant le module d'Young du matériau (2.40) :

$$K_{IC} = \sqrt{2\gamma E} \quad (2.40)$$

La ténacité, calculée d'après l'équation (2.38) et l'humidité de l'air ambiant sont représentés sur la *Figure 2.35* pour l'ensemble des essais. Pour chaque verre, la moyenne arithmétique de la ténacité est calculée et comparée aux ténacités obtenues par indentation, en utilisant l'équation d'Anstis adaptée aux fissures de type « half penny » (*Figure 2.36*).

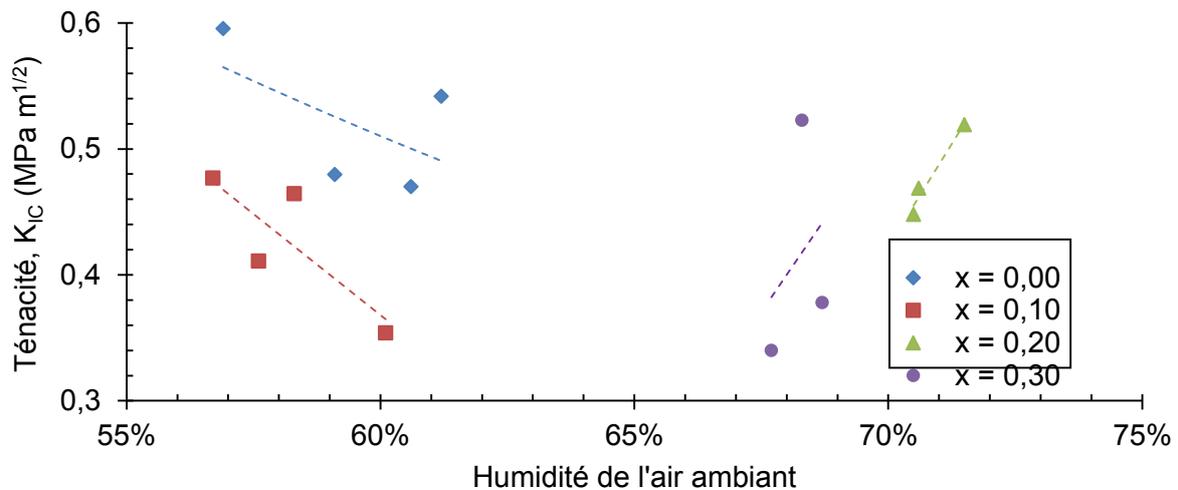


Figure 2.35 : Valeurs de ténacité obtenues par SEPB pour l'ensemble des essais, en fonction de l'humidité de l'air ambiant. Les lignes pointillées sont des guides pour les yeux.

L'effet de l'humidité sur la ténacité a déjà intéressé plusieurs auteurs [43] [44]. Les valeurs de ténacité obtenues ici par la méthode SEPB sont très dispersées et il est difficile de percevoir une évolution flagrante avec l'humidité de l'air ambiant. Les valeurs de ténacité obtenues par les méthodes d'Anstis (2.33), Srawley (2.36) et Nakayama (2.39) sont reportées sur la *Figure 2.36*.

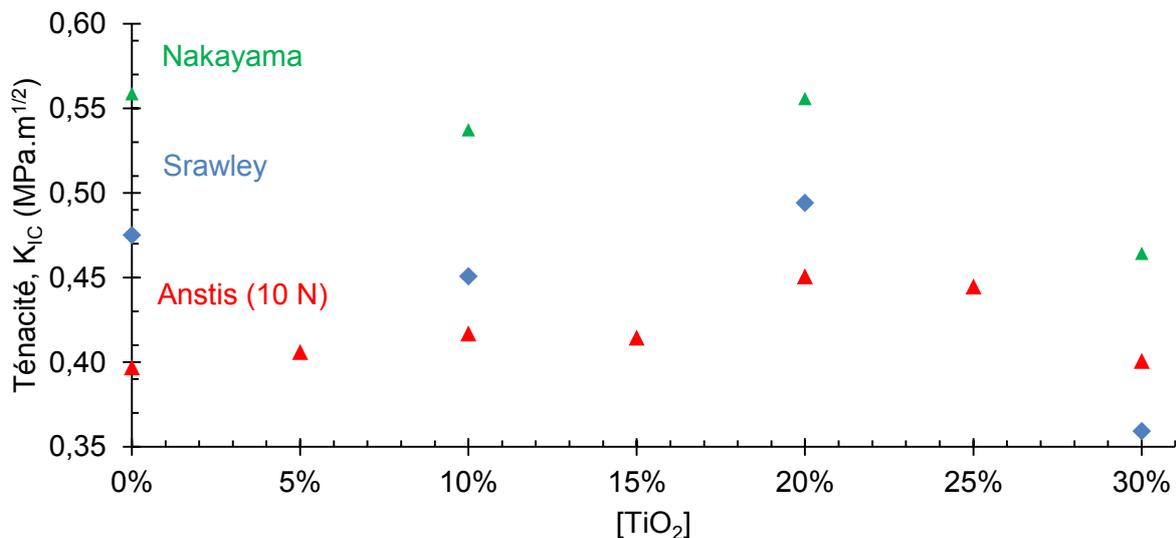


Figure 2.36 : Comparaison des valeurs de ténacité moyenne obtenues, par l'équation de Nakayama (2.39), de Srawley (2.36) et par indentation avec l'équation d'Anstis (2.33), en fonction de la teneur en dioxyde de TiO₂.

Les valeurs de ténacité pour les différentes compositions sont très différentes entre les trois méthodes utilisées. Comme vu précédemment, le calcul de K_{IC} d'après l'observation de la taille des fissures est faussé, quel que soit l'équation utilisée (Anstis ou Niihara), on accordera donc plus de confiance aux résultats obtenus d'après la méthode SEPB. En revanche, bien que les tendances soient conservées, il existe un écart entre les calculs de K_{IC} d'après les méthodes de Srawley et Nakayama. Le K_{IC} obtenu par la méthode de Nakayama est de 9 % plus élevé que par la méthode de Srawley.

Dans les deux cas, c'est le nombre d'essais qui permet de réduire les incertitudes sur les valeurs de ténacité obtenues expérimentalement. Les facteurs affectant la précision des mesures sont très nombreux et peu quantifiables, l'homogénéité du verre, l'humidité de l'air ambiant, etc... Il faut donc bien se rendre compte que les valeurs obtenues permettent avant tout de donner une idée de la résistance à la fissuration de ces verres et de son évolution avec la teneur en titane. On peut donc estimer que celle-ci varie entre 0,55 et 0,40 avec une tendance à la décroissance lorsque Si est substitué par Ti. Ces valeurs sont basses pour un verre, un verre silico-sodo-calcique a typiquement des valeurs comprises entre 0,72 – 0,82, un aluminosilicate entre 0,85 – 0,96 et 0,74 - 0,81 pour la silice vitreuse [45] [46].

Il est communément admis qu'un matériau avec une plus grande dureté rompra sous une charge plus faible, c'est-à-dire aura une ténacité plus faible. Ainsi, la silice vitreuse [47] [39] [48], les borosilicates [49] [50] et alumino-silicates [39] [49] voient leur ténacité diminuer lorsque la dureté augmente. Il existe cependant également des exemples de tendances contraires dans le cas de verres de phosphates [51] ou de certains verres bore-plomb [52].

2.4. Comportement en température

Dans cette partie, nous nous intéressons aux propriétés mécaniques à plus haute température, et verrons comment celle-ci peuvent apporter des informations sur la structure de ces matériaux.

2.4.1. Dilatation thermique

Un dilatomètre est un appareil qui permet de mesurer le coefficient de dilatation thermique (CTE, Coefficient of Thermal Expansion) d'un matériau. Le dilatomètre utilisé est un LINSEIS L75 Vertical dilatometer. Un échantillon de dimensions $4 \times 4 \times 15 \text{ mm}^3$ est disposé sur un support en alumine dans un four électrique haute température. Alors que l'échantillon est chauffé à $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, une sonde en alumine appuyée sur le sommet de celui-ci avec une force de 250 mN. Une éprouvette standardisée et calibrée ayant les mêmes dimensions que l'échantillon subit un traitement thermique similaire, on obtient ainsi Δl_{ref} , la déformation de la référence. Il est ainsi possible de calculer la déformation de l'éprouvette Δl précisément avec la température en se basant sur le déplacement mesuré Δl_{tot} , Δl_{ref} et le déplacement correspondant aux valeurs de la littérature, Δl_{lit} (2.41) :

$$\Delta l_{\text{tot}} = \Delta l - \Delta l_{\text{ref}} + \Delta l_{\text{lit}} \quad (2.41)$$

Le coefficient de dilatation thermique linéaire, α_L , sur une plage de température ΔT vaut (2.42)

:

$$\alpha_L = \frac{\Delta l}{l_0 \Delta T} \quad (2.42)$$

Où l_0 est la hauteur initiale de l'échantillon. Dans le cas d'un matériau isotrope, ce qui est le cas pour un verre, le coefficient de dilatation volumique, α_V , vaut (2.43) :

$$\alpha_V = 3 \alpha_L \quad (2.43)$$

La précision des mesures est de 1 %. Le CTE est calculé sur plusieurs intervalles de température (100 – 300 °C et 300 – 700 °C). L'essai de dilatométrie permet également de déterminer le domaine de transition vitreuse puisque, comme vu au paragraphe (§ 1.1.3), la variation des variables extensives thermodynamiques telles que l'entropie ou le volume montrent une rupture de pente à la transition vitreuse. La T_g est alors déterminée comme l'intersection des tangentes avant et après le changement de pente (*Figure 2.37*).

Il est également possible de mesurer le point de ramollissement dilatométrique (Softening point). Ce point est repéré comme la température, T_{ds}, à laquelle la courbe s'inverse (*Figure 2.37*). On considère que la viscosité à cette température est de 10¹⁰ Pa.s toutefois celle-ci dépend également du chargement et de la vitesse de chauffe. Des essais de dilatométrie ont été réalisés sur l'ensemble des nuances. Le déplacement mesuré par l'appareil lors de la montée en température (10 °C/min) est donné pour les différents verres sur la *Figure 2.38*.

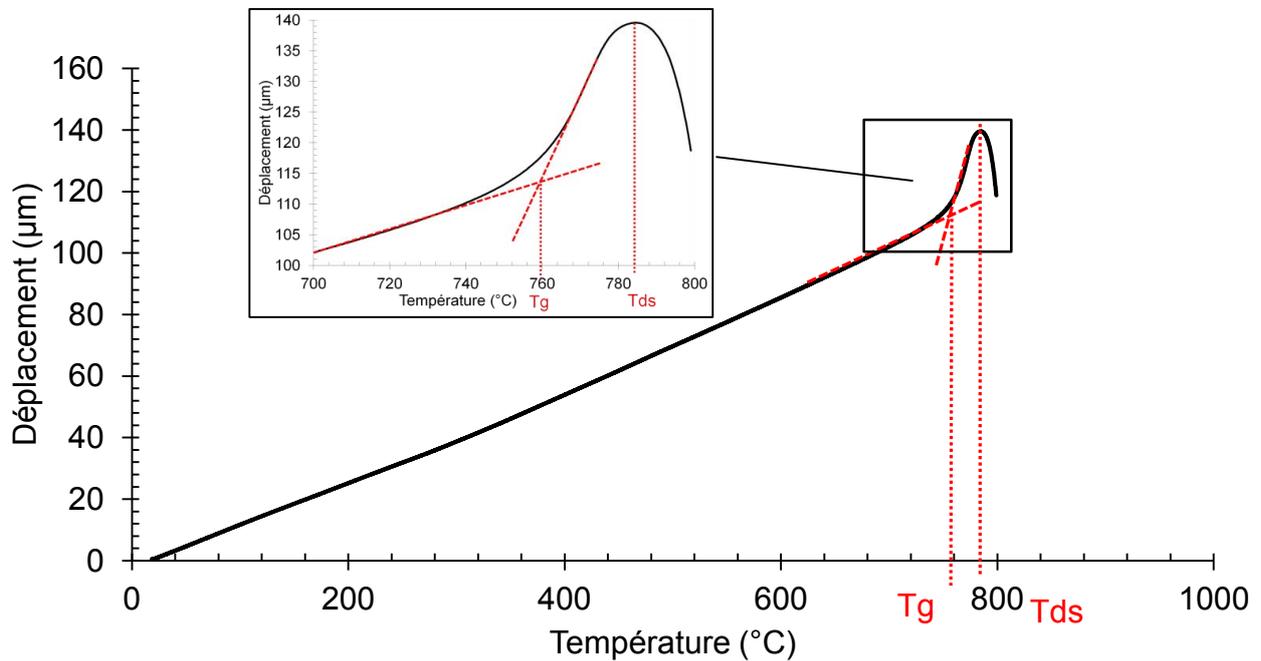


Figure 2.37 : Courbe de dilatométrie typique d'un verre (ici 0,30BaO – 0,30TiO₂ – 0,40SiO₂).

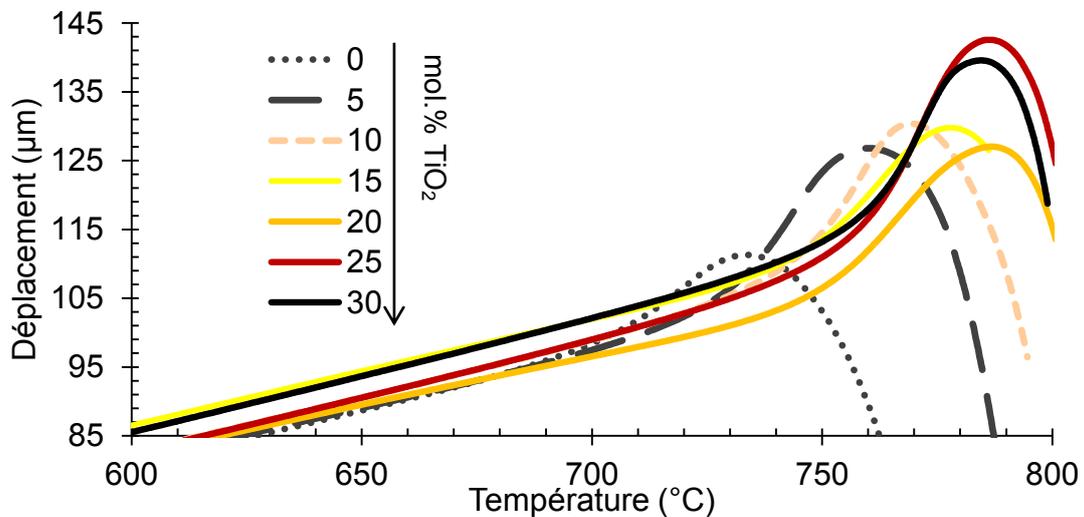


Figure 2.38 : Analyses dilatométriques d'éprouvettes de 15 mm de longueur pour les différents verres.

L'analyse de ces courbes (*Figure 2.38*) indique que le CTE des différents verres est très proche. On remarque tout de même une légère augmentation de celui-ci lorsque la quantité de TiO_2 est plus importante dans le verre. Cette dernière observation est plus flagrante sur la *Figure 2.39*, sur laquelle est représenté le CTE pour les différents verres en fonction de la teneur en TiO_2 .

Les valeurs de T_g et CTE déterminés sur les intervalles de températures $100 - 300\text{ }^\circ\text{C}$ et $300 - 700\text{ }^\circ\text{C}$ sont donnés dans le *Tableau 2.6*. Le changement de pente à la température de transition vitreuse est important et est typique d'un verre ayant été recuit.

Tableau 2.6 : Bilans des données obtenues par dilatométrie sur les différents verres.

TiO ₂ (Mol.%)	T _{gDilato} (°C)	T _{ds} (°C)	α_L (100 – 300 °C) (10 ⁻⁶ .K ⁻¹)	α_L (300 – 700 °C) (10 ⁻⁶ .K ⁻¹)
	± 4 °C	± 4 °C	± 0,10	± 0,12
0	701	733	8,76	10,10
5	727	761	8,73	9,92
10	742	769	8,77	10,20
15	745	778	9,32	10,30
20	748	786	8,81	9,77
25	755	787	8,81	10,20
30	757	785	9,00	10,50

On peut lier le CTE à l'énergie de liaison des atomes d'un matériau [53]. La *Figure 2.39* représente le puits de potentiel énergie-distance entre deux atomes. Si la distance interatomique est grande et que le puits de potentiel est peu profond avec une pente douce (cas d'un CTE fort) alors un apport d'énergie $\Delta E'$ (une augmentation de la température du matériau) entraînera une forte séparation entre les deux atomes $\Delta l'$. Dans le cas d'une pente plus abrupte et un puits plus profond (cas d'un CTE faible), un même apport d'énergie $\Delta E = \Delta E'$ entraînera une distance de séparation plus faible, $\Delta l < \Delta l'$.

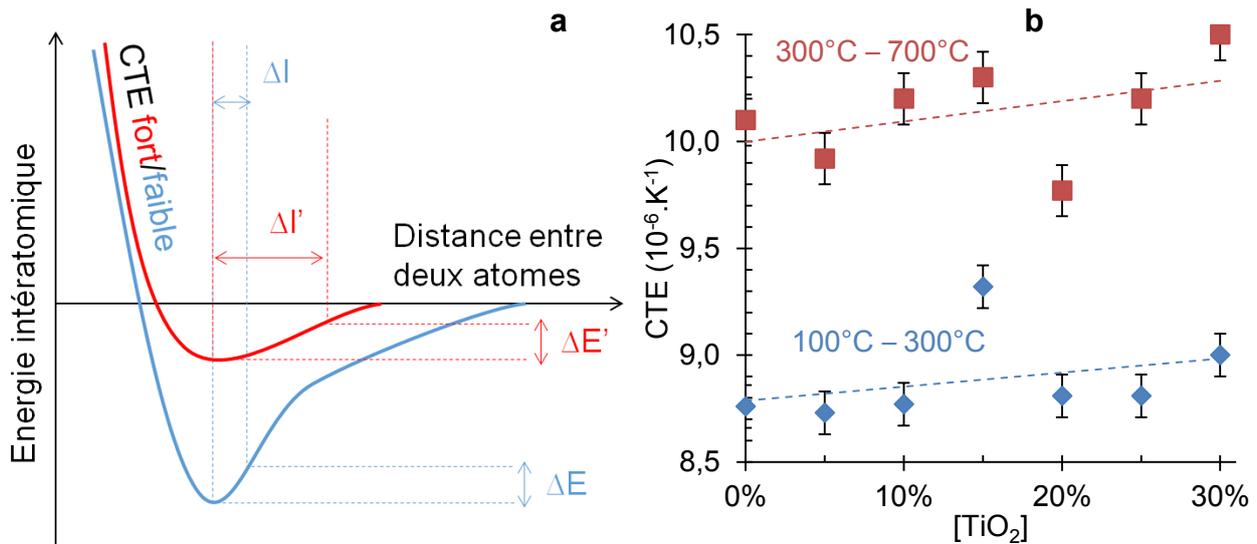


Figure 2.39 : Energie interatomique de séparation entre deux atomes en fonction de la distance les séparant. Un matériau avec une courbe plus escarpée (bleue) possède un CTE plus faible (a). CTE pour les différents verres en fonction de la teneur en TiO_2 , les lignes pointillées sont des régressions linéaires (b).

Le CTE est donc une indication de l'énergie de liaison des atomes du matériau, lorsqu'un matériau possède des énergies de liaisons faibles entre les atomes qui le constituent, une augmentation de la température induit une augmentation de la distance entre les atomes de sa structure plus importante, c'est-à-dire que son CTE est plus fort. Ici, le CTE est globalement croissant avec la substitution de Si par Ti (*Figure 2.38*).

La densité de liaison n'a pas d'influence sur le CTE, c'est la force des liaisons qui influe sur celui-ci. La Ti-O est plus faible que la liaison Si-O, les énergies de dissociation pour TiO₂ et SiO₂ sont respectivement 667 kJ.mol⁻¹ et 800 kJ.mol⁻¹ [28]. Il n'est donc pas étonnant de voir le CTE augmenter avec la teneur en TiO₂, et ce malgré l'augmentation de la densité volumique d'énergie (*Figure 2.20*).

2.4.2. Elasticité en température

Les propriétés élastiques d'un matériau dépendent du type de liaisons, de sa structure atomique et de sa composition. L'amortissement élastique fait référence à la capacité d'un matériau à dissiper de l'énergie à travers la mobilité de ces espèces (défauts compris). La technique IET (Impulse Excitation Technique) aussi dite RFDA (Resonance Frequency and Damping Analysis) consiste à analyser la vibration d'une éprouvette soumise à une impulsion mécanique (*Figure 2.40*). L'énergie cinétique du projectile est dissipée sous forme de vibration dans l'éprouvette. Cette vibration est enregistrée par un microphone. Le signal est amplifié, adapté et analysé. Le spectre de vibration, et en particulier ses fréquences de résonance, dépendent alors des propriétés élastiques du matériau, de sa géométrie et de sa densité

Le dispositif (*Figure 2.40*) est placé dans un four électrique pouvant monter jusqu'à 1100 °C afin d'acquérir les propriétés élastiques du matériau en température. Plusieurs morphologies d'éprouvettes sont possibles. Les éprouvettes sont ici en forme de parallélépipède rectangle car plus faciles à façonner ainsi, leurs dimensions sont de 52x12x2 mm³. L'éprouvette doit être la plus mécaniquement libre possible pour vibrer et est donc suspendue en l'air par des fils en platine (90 %) – rhodium (10 %) de 0,1 mm de diamètre. Les intersections de ces fils sont situées aux nœuds de vibration en torsion, permettant ainsi d'éviter qu'ils affaiblissent la vibration et perturbent la mesure. Le microphone enregistre le signal à une fréquence de 250 kHz et est situé à l'extrémité d'un tube en alumine, dont l'autre extrémité est proche de l'éprouvette (≈ 1 cm).

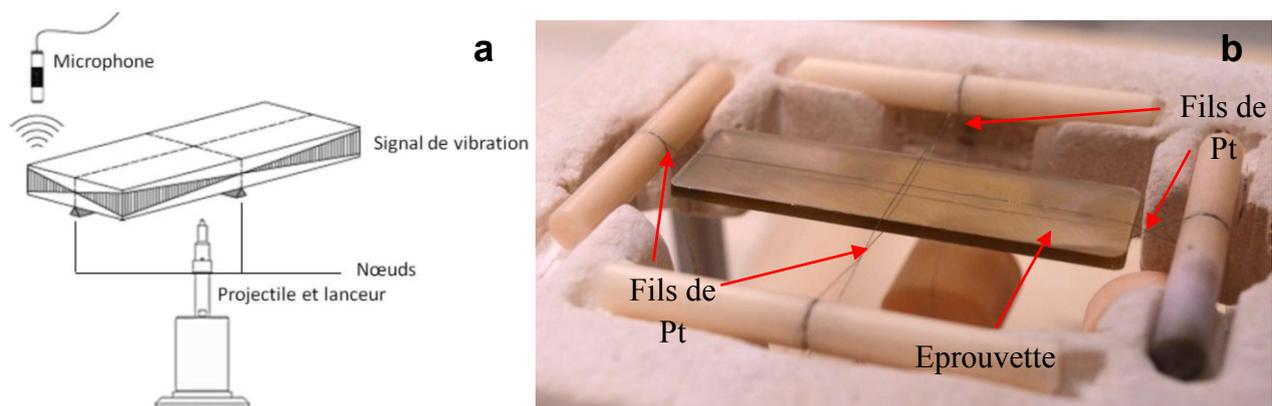


Figure 2.40 : Schéma (a) et photographie (b) du dispositif RFDA en température.

Pour chaque spectre acoustique enregistré par le microphone on effectue une Transformation de Fourier Rapide (FFT, Fast Fourier Transformation) afin d'obtenir les fréquences caractéristiques présentes dans le spectre acoustique. Ces fréquences correspondent aux différents modes de vibration de l'échantillon (*Figure 2.41*). Il est ensuite possible de calculer les propriétés élastiques d'un matériau, selon le mode de vibration [54] (2.44 ; 2.45).

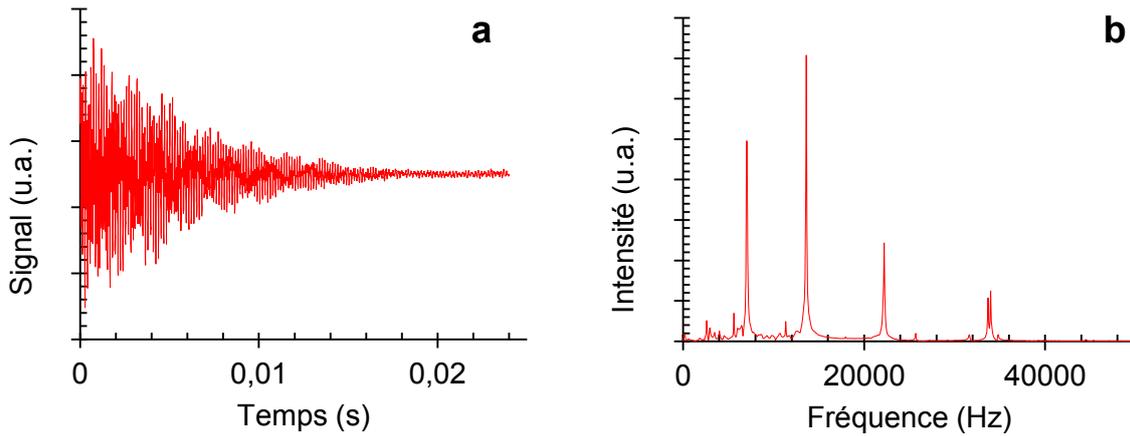


Figure 2.41 : Exemple de signal brut (a) puis traité par FFT (b).

En flexion (2.44) :
$$E = 0,9465 \left(\frac{m \cdot f_f^2}{b} \right) \left(\frac{L^3}{t^3} \right) T_1 \quad (2.44)$$

Où E est le module d'Young (en Pa), m est la masse de l'éprouvette (en g), b, L et t sont respectivement la largeur, longueur et épaisseur de l'éprouvette (en mm), f_f est la première fréquence de résonance en flexion (en Hz), T_1 est un facteur de correction dépendant du coefficient de Poisson et de la longueur de l'éprouvette (ici $T_1 \approx 1,022$).

En torsion (2.45) :
$$\mu = \frac{4Lmf_t^2}{bt} \frac{A'}{1+A} \quad (2.45)$$

Où μ est le module de cisaillement (en Pa), f_t est la fréquence de résonance fondamentale en torsion (en Hz), A et A' sont des facteurs de correction dépendant du ratio épaisseur/largeur (ici $A = 0,013$; $A' = 8,04$). La principale source d'erreur provient de la mesure des dimensions de l'échantillon. La précision sur la mesure des fréquences étant de 1 Hz, cela n'affecte pas le calcul des modules. L'erreur de mesure sur la température est d'environ 6 °C.

Il est à noter que les dimensions centimétriques de l'échantillon ne garantissent pas l'homogénéité thermique de celui-ci, en particulier lors d'une montée/descente en température. La dépendance thermique des modules d'élasticité est illustrée dans le cas du module de cisaillement, μ , sur la Figure 2.42.

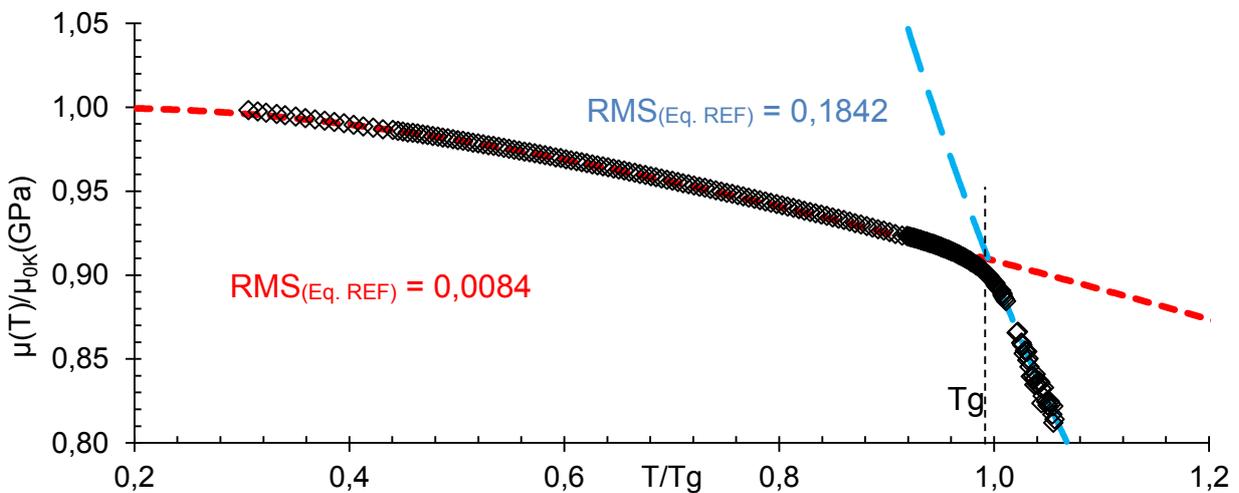


Figure 2.42 : μ/μ_{0K} en fonction de T/T_g pour le verre $0,3BaO - 0,7SiO_2$, modélisé en utilisant l'équation (2.46) pour $T < T_g$ (ligne rouge) et (2.47) pour $T > T_g$ (ligne bleue).

Une description des valeurs expérimentales est obtenue à partir du modèle de J.B. Wachtman [55] (2.48) :

$$\mu = \mu_{0K} - B \exp(-T_0/T) \quad (2.46)$$

Où μ_{0K} est le module de cisaillement à 0 K et B et T_0 sont des constantes. En accord avec le second principe de la thermodynamique, la dérivée première du module de cisaillement avec la température devrait être nulle à 0 K. A plus haute température ($T > T_g$) une approche asymptotique à l'axe de température est attendue puisque la résistance du liquide au cisaillement devient de plus en plus faible.

A l'aide d'une loi de puissance (2.47) il est possible d'obtenir une modélisation très convenable de la dépendance du module de cisaillement au-delà de T_g [56].

$$\mu = \mu_{Tg} (Tg/T)^\alpha \quad (2.47)$$

Où μ_{Tg} est le module de cisaillement à la température de transition vitreuse obtenue comme étant l'intersection entre les courbes décrivant le comportement du module de cisaillement dans l'état vitreux (2.46) et l'état liquide (2.47) et α une constante nommée indice de ramollissement élastique. La Figure 2.43 montre l'évolution du module de cisaillement normalisé en fonction de la température, pour tous les verres.

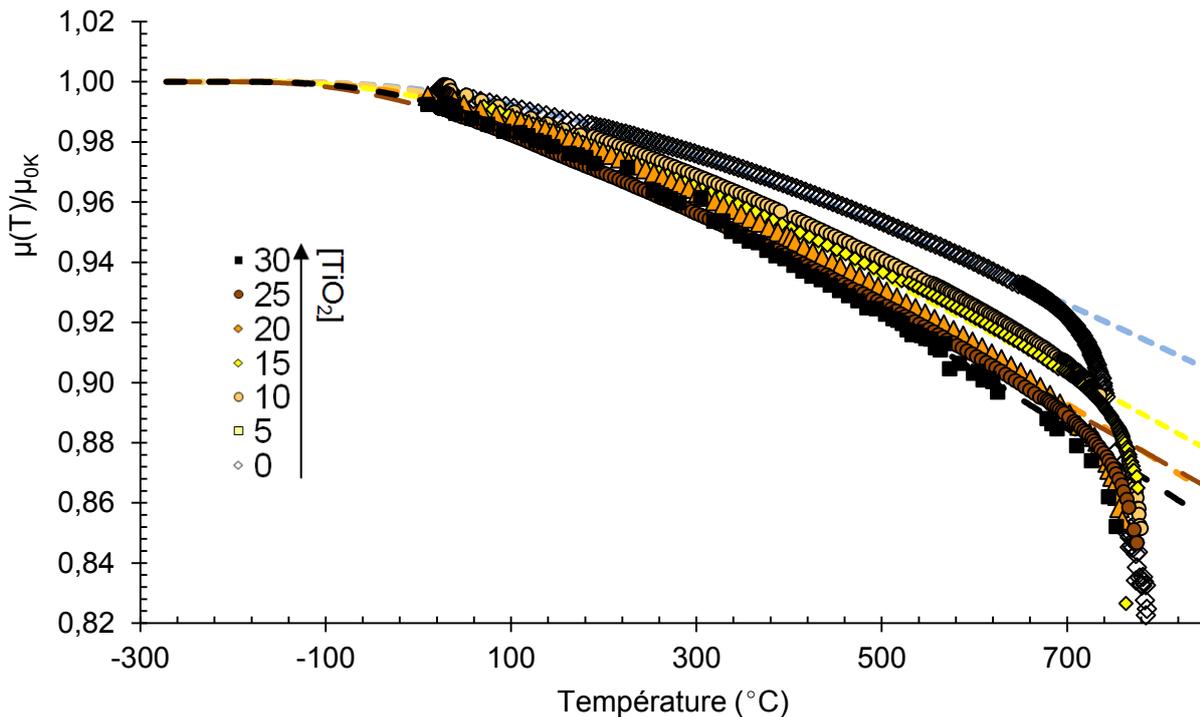


Figure 2.43 : μ/μ_0 en température, mesuré avec par RFDA pour tous les verres. Les lignes pointillées sont obtenues par modélisation en utilisant l'équation de J.B. Wachtman (2.46).

On peut observer que la sensibilité à la température des verres augmente avec l'augmentation de la concentration molaire de TiO₂, aussi bien dans l'état vitreux que liquide, comme le montre l'augmentation des coefficients B et α dans équations (2.46) et (2.47). Ce résultat concorde avec le fait que le coefficient de Poisson augmente avec la teneur en TiO₂ à température ambiante (Figure 2.22). Ceci reflète l'augmentation de la capacité du verre à se déformer par cisaillement plutôt que par changement de volume, lorsque que le titane rentre dans le réseau vitreux. Pour rappel, $\alpha \approx 0,07$ pour a-SiO₂, $\alpha \approx 0,98$ pour un verre silico-sodo-calcique standard, α peut dépasser 2 pour des verres

à base de métaux précieux et jusqu'à 9 pour a-Se [56]. Dans le cas présent, α va de 1,60 ($x = 0$) à 4,60 ($x = 0,3$). Le *Tableau 2.7* donne le bilan des données mesurées, calculées et les paramètres obtenus depuis les équations (2.46) et (2.47). Les écarts quadratiques moyens (Root-Mean-Square (RMS) error) sont calculés respectivement sur les intervalles $25\text{ °C} - (T_{g\text{RFDA}} - 70\text{ °C})$ et $(T_{g\text{RFDA}} + 20\text{ °C}) - (T_{g\text{RFDA}} + 70\text{ °C})$ pour le modèle de Wachtman et pour la loi puissance. Ils sont également rapportés sur le *Tableau 2.7*.

Tableau 2.7 : Données numériques obtenues d'après les mesures d'élasticité en température pour l'ensemble des verres étudiés (RMS = Root Mean Square).

TiO ₂ (Mol.%)	μ_{0K} (GPa)	μ_{RT} (GPa)	μ (T _{gRFDA}) (GPa)	$d[\mu(Tg^-)]/dT$ *10 ⁻³	$d[\mu(Tg^+)]/dT$ *10 ⁻³	T ₀	B*10 ⁻³	α	RMS (Wachtman)	RMS (Power law)
0	25,3	25,4	22,8	-4,4	-32,9	829	5,5	1,60	0,008	0,184
5	27,2	27,1	24,1	-5,1	-61,6	748	5,8	2,29	0,080	0,175
10	30,7	30,6	26,9	-5,6	-79,8	617	6,5	3,50	0,014	0,325
15	31,5	31,5	27,7	-5,6	-107,6	659	6,5	4,22	0,116	0,586
20	32,9	32,6	28,0	-6,9	-111,5	654	8,2	4,35	0,031	0,507
25	34,1	34,1	29,3	-6,8	-116,1	767	7,4	4,40	0,509	0,364
30	37,0	36,8	31,6	-8,8	-142,3	767	9,6	4,60	0,259	0,870

2.4.3. Viscosité

Dans cette partie, la viscosité (§ 1.2.4) du verre a été étudiée dans l'intervalle $10^{14} - 10^8$ Pa.s. L'essai de fluage mécanique consiste à appliquer une contrainte constante à un matériau en traction ou en compression à une température stable et à enregistrer respectivement son allongement ou sa réduction en fonction du temps. La hauteur de l'éprouvette à l'instant t est mesurée puis on en déduit la déformation vraie (2.48) :

$$\varepsilon(t) = \ln(l(t)/l_0) \quad (2.48)$$

Où l(t) et l₀ sont la hauteur à l'instant t et la hauteur initiale de l'éprouvette. La courbe ainsi obtenue, pour un matériau classique et lorsque la température est supérieure à 0,3 T_m, est composée de plusieurs stades (*Figure 2.44*).

- Au moment initial, une déformation purement élastique est présente (2.49).

$$\varepsilon_0 = \sigma/E \quad (2.49)$$

Où σ représente la contrainte et E le module d'Young.

- Le premier stade est le fluage primaire, aussi dit transitoire, pendant lequel la vitesse de fluage (ou vitesse de déformation) diminue avec le temps, ce qui correspond à une augmentation de la résistance à l'écoulement du matériau, ou encore à une consolidation. Pendant ce stade, la déformation suit une loi viscoélastique du type (2.50) :

$$\varepsilon_{\text{anel}}(t) = \varepsilon_{\text{anel}}^{\infty} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (2.50)$$

Où $\varepsilon_{anel}^{\infty}$ et une constante et τ représente le temps de retard.

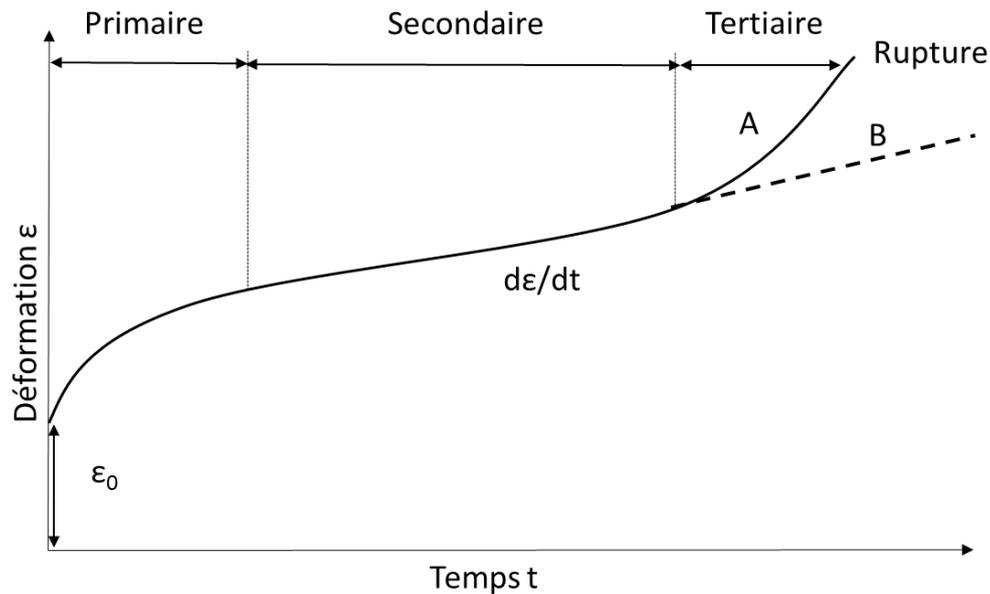


Figure 2.44 : Courbe de fluage classique présentant les trois stades du fluage. La courbe A correspond à un essai sous charge constante et B à un essai sous contrainte constante [57].

- Le fluage secondaire, ou stationnaire, ou quasi-visqueux, pendant lequel la vitesse de déformation est constante avec le temps. C'est la pente donnée par le stage secondaire qui permet d'accéder à la viscosité. Elle permet d'accéder à la vitesse de déformation vraie via l'équation (2.51).

$$\dot{\varepsilon}(t) = \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (2.51)$$

En supposant que l'écoulement du matériau est de type Newtonien (relation de proportionnalité entre la contrainte σ et $\dot{\varepsilon}$) on peut utiliser la loi de Newton dans le cas de la compression (2.52).

$$\sigma = \lambda \dot{\varepsilon} \quad (2.52)$$

Où σ est la contrainte uniaxiale et λ le coefficient de F.T. Trouton [58]. Ce coefficient, aussi nommé « coefficient of viscous traction », vaut (2.53) :

$$\lambda = 3\eta \quad (2.53)$$

Où η est la viscosité dynamique est vaut (2.54) :

$$\eta = \frac{\sigma}{3\dot{\varepsilon}} \quad (2.54)$$

- Le fluage tertiaire, pendant lequel la vitesse de déformation croît jusqu'à la rupture, un phénomène de striction peut apparaître au cours de ce stade en traction. Tout comme pour le fluage primaire, on peut appliquer une loi puissance à l'augmentation de la vitesse de déformation (2.55) :

$$\varepsilon_t = Bt^m \quad (2.55)$$

Où B et m sont des constantes positives.

L'appareil utilisé est une machine de fluage mécanique à charge constante (*Figure 2.45* et *Figure 2.46*) permettant une mesure différentielle de l'écrasement de l'éprouvette. Cet appareil est constitué de deux fours pouvant monter jusqu'à 500 °C et 1500 °C auxquels est associé un système de balancier permettant d'appliquer un effort en traction ou compression. Le four utilisé ici est le four haute température et les essais sont réalisés en compression.

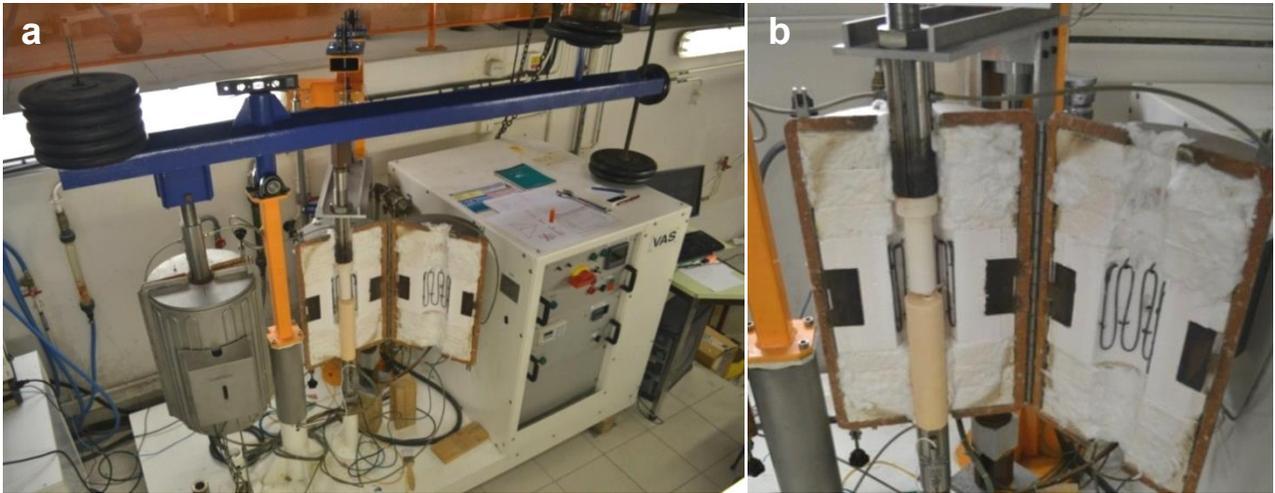


Figure 2.45 : Photographies de la machine de fluage à charge constante (a) et de l'intérieur du four haute température (b).

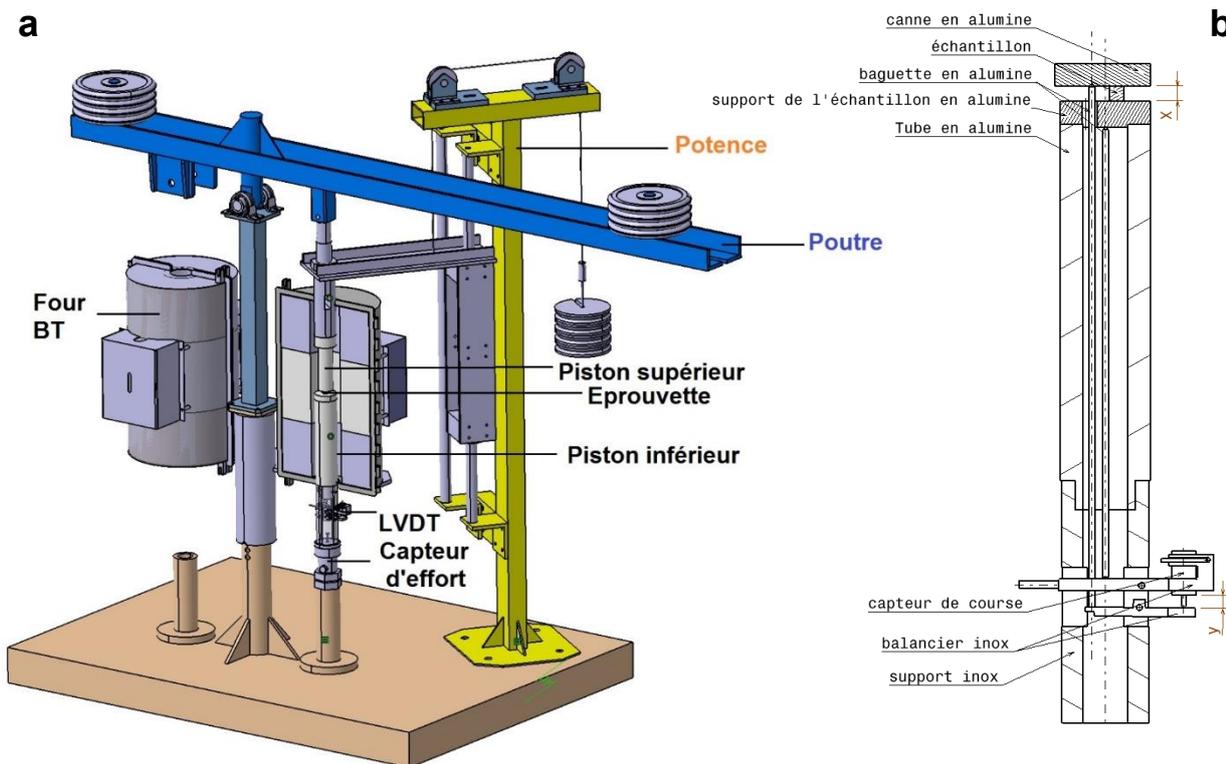


Figure 2.46 : Représentation 3D isométrique de l'appareil de fluage à charge constante (a), Vue en coupe de la partie basse de la machine de fluage, système LVDT (b) [59].

La charge est transmise au piston supérieur par deux roulements à billes et est mesurée par un capteur d'effort FN3050 measurement specialities™ se situant sous le piston inférieur. Les deux pistons sont en alumine dense, deux disques d'alumine dense de 1,8 mm d'épaisseur sont disposés au-dessous et au-dessus de l'éprouvette afin de protéger les pistons.

La mesure de déplacement est effectuée par un capteur de course (Linear Variable Differential Transformer, LVDT) SX 12 C/K/W Sensorex disposé sous le piston inférieur, creux et immobile, auquel sont associées deux baguettes en alumine dense étant en contact l'une avec le dessous du socle du piston inférieur et l'autre avec le piston supérieur (*Figure 2.46 (b)*)

Le four électrique possède des éléments chauffants en super Kanthal (MoSi₂) et est réglé en température par un boîtier Eurotherm. Deux thermocouples sont utilisés, le premier, servant à la régulation, est situé à une distance d'environ 3 cm de l'échantillon et au niveau des éléments chauffants, le deuxième, suspendu dans l'air à 1 cm de l'éprouvette, offre une mesure plus fidèle de la température de celle-ci. Les éprouvettes sont des hexaèdres de petites dimensions ($\approx 7 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$). Des congés sont systématiquement réalisés sur l'ensemble des arêtes afin d'éviter les discontinuités thermiques lors de l'essai et les rayures lors du polissage. Les 6 faces des éprouvettes sont polies à 1 μm . Lors de l'écrasement d'une éprouvette, celle-ci subit l'effet « tonneau » (*Figure 2.47*). Ce phénomène est le résultat des frottements entre les surfaces horizontales de l'éprouvette et les pistons. Ils peuvent être diminués en pulvérisant du nitrure de bore sur ces surfaces (ce qui a été fait ici).



Figure 2.47 : Eprouvette avant (a) et après (b) essai de fluage.

Une campagne d'essais préliminaires fut réalisée sur du verre silico-sodo-calcique afin d'étalonner l'appareil. Les erreurs de mesures sur le déplacement, la force, la température et les dimensions de l'échantillon sont respectivement de 1 μm , 0,5 N, 3 °C et 50 μm . Les essais de fluage furent effectués sous une contrainte d'environ 10 MPa et pour une température entre 0,9 and 1,2T_g. La déformation vraie est alors calculée comme (2.56) :

$$\varepsilon = \int_{h_0}^h (1/l) dl = \ln(l/l_0) \quad (2.56)$$

Où la vitesse de déformation vraie, $\dot{\varepsilon}$, à une température spécifique vaut $\dot{\varepsilon} = \dot{l}/l$. Durant premier stade, le fluage primaire, la vitesse de déformation ne cesse de diminuer. Plus basse est la température, plus long est ce stade. Le coefficient de viscosité, η , est obtenu depuis la vitesse de déformation vraie, $\dot{\varepsilon}$, atteinte lorsque le temps de maintien à une température donnée vaut plusieurs fois le temps caractéristique, τ , associé au premier stade du fluage.

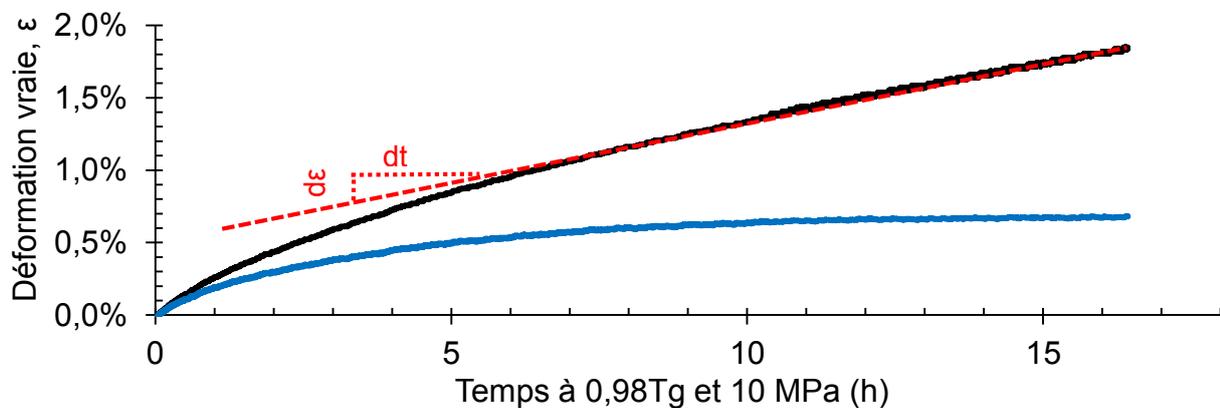


Figure 2.48 : Mesures obtenues par fluage à 0,98T_g sous 10 MPa avec le verre 0,3BaO – 0,2TiO₂ – 0,5SiO₂ (x = 0,20). Déformation vraie (noire) décomposée en la partie anélastique (bleue) et la vitesse de déformation constante (rouge). (Ici la déformation élastique a été soustraite).

Une courbe typique obtenue par cet instrument est donnée sur la *Figure 2.48*. La pente de la tangente à Tg du $\ln(\eta)$ avec $1/T$ permet d'estimer l'enthalpie d'activation pour l'écoulement visqueux, ΔH_a , à Tg [56] (2.57) :

$$\Delta H_a = R \partial \ln(\eta) / \partial (1/T) \quad (2.57)$$

La *Figure 2.50* présente les variations du $\log(\eta)$ normalisé par rapport à $\log(\eta_{Tg})$ avec Tg/T . L'énergie libre d'activation de l'écoulement, ΔG_a , peut être obtenue ensuite en supposant que l'énergie de barrière pour l'écoulement visqueux est essentiellement de l'énergie élastique de cisaillement (ce qui est généralement le cas lors du fluage) et ainsi être corrélée avec la vitesse à laquelle les modules d'élasticité varient avec la température (voir [56] pour plus de détails) (2.58) :

$$\Delta G_a = \Delta H_a / (1 - \chi) \quad (2.58)$$

où χ peut être calculé selon l'équation (2.59) :

$$\chi = (T/\mu) \partial \mu / \partial T \quad (2.59)$$

Et ainsi d'après (2.47) et (2.59) :

$$\chi = -\alpha(\mu(Tg)/\mu)(Tg/T)^\alpha \quad (2.60)$$

D'après les résultats obtenus précédemment pour les modules d'élasticité à haute température (§ 2.4.2), le coefficient de viscosité est exprimé tel que [56] (2.61) :

$$\eta = \eta_0 \exp(\Delta G_{a(Tg)}(Tg/T)^\alpha / RT) \quad (2.61)$$

Les écarts quadratiques moyens normalisés (RMS NE) entre les valeurs expérimentales et valeurs calculées par le modèle (2.61) sont donnés dans le *Tableau 2.8*.

La *Figure 2.49* présente les différentes valeurs de viscosité calculées d'après les équations (2.54 et 2.56). Sur cette courbe est également représentée une modélisation mathématique de la viscosité obtenue d'après l'équation (2.61).

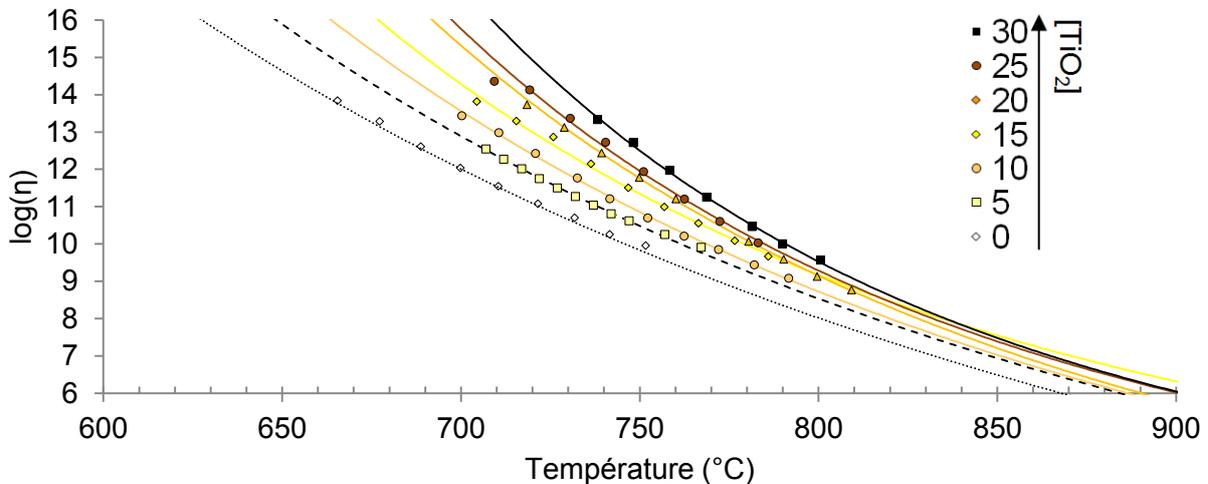


Figure 2.49 : Coefficients de viscosité obtenus par fluage à différentes températures, modélisés (lignes pointillées) en utilisant l'équation (2.61).

L'ajout de TiO₂ augmente nettement la viscosité du verre particulièrement lorsque la température est plus faible, l'ajout de 30 mol.% TiO₂ a pour conséquence une augmentation de plus de 3 ordres de grandeurs de la viscosité pour une température donnée. Par convention la T_g (d'après la viscosité) est prise comme étant la température à laquelle la viscosité entre 10¹² Pa.s [60] et 10^{12,6} Pa.s. Ici elle sera prise telle qu'étant la température à laquelle la viscosité vaut 10^{12,3} Pa.s. La comparaison des T_g obtenues par ces différentes méthodes est discutée plus loin (Figure 2.53).

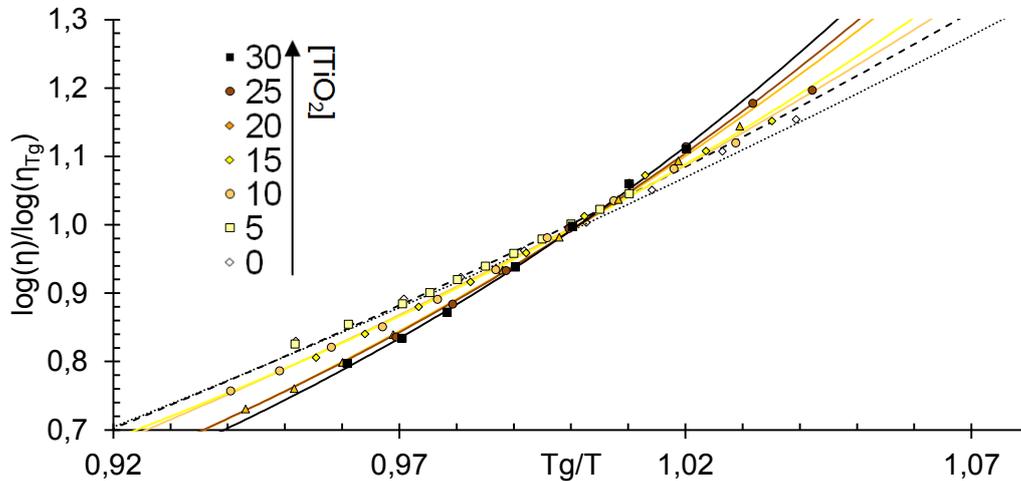


Figure 2.50 : Courbe d'Arrhénius de la viscosité des différents verres, modèle (lignes pointillées) en utilisant l'équation (2.61).

Il est également possible de calculer l'indice de fragilité, au sens de la fragilité de C.A. Angell [60], donné par la relation (2.62) :

$$m = d \log_{10}(\eta) / d(T_g/T) \quad (2.62)$$

Le concept de fragilité, abordé précédemment (Figure 1.12), dans les verres fut introduit par C.A. Angell pour quantifier la variation de température lors du processus de relaxation structurale dans le liquide surfondu. Un liquide surfondu possédant une dépendance arrhénienne de la viscosité avec la température sera catégorisé de long [60]. Un liquide possédant une dépendance non-arrhénienne de la viscosité avec la température (pouvant être décrite par une loi VFT) sera catégorisé de « fragile » ou « court » (§ 1.1.3) [60]. Pour quantifier cette catégorisation, C.A. Angell propose un indice de fragilité, m [61].

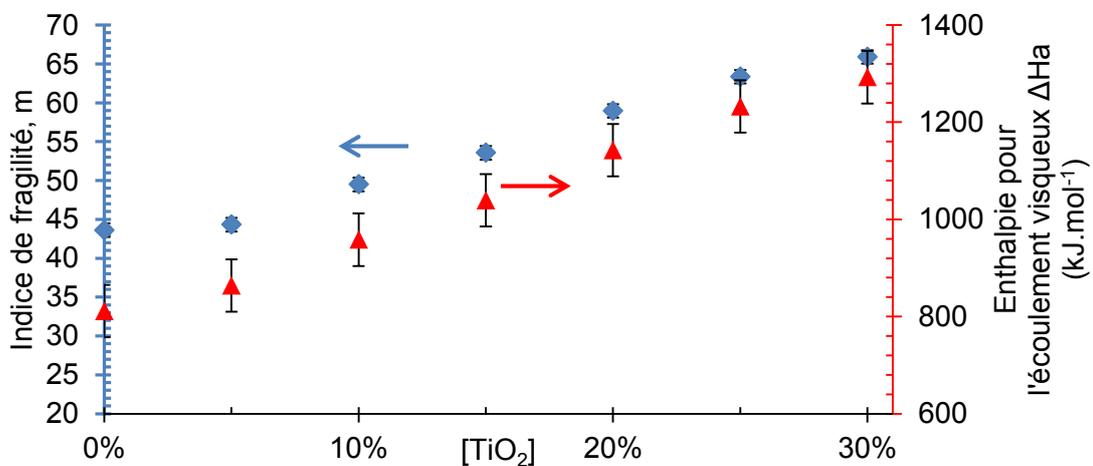


Figure 2.51 : Indice de fragilité [60] calculé avec l'équation (2.62) et enthalpie libre d'activation pour l'écoulement visqueux (2.57) pour les différents verres.

Pour un verre long m sera faible (17,9 pour la silice vitreuse [62]), pour un verre court m sera élevé ($m > 400$ pour un verre $\text{Ge}_{45}\text{Se}_{55}$ [63]). Pour un verre silico-sodo-calcique, m vaut entre 30 et 40 [62]. La *Figure 2.51* donne la variation de l'indice de fragilité et l'enthalpie pour l'écoulement visqueux des différents verres, calculés respectivement d'après les équations (2.62) et (2.57) autour de T_g .

Finalement, on peut également calculer l'entropie libre ΔS_a telle que (2.63) :

$$\Delta S_a = - \left| \frac{\partial \Delta G_a}{\partial T} \right|_{\sigma} \quad (2.63)$$

Le *Tableau 2.8* regroupe l'ensemble des résultats numériques obtenus d'après les essais de fluage sur les différents verres. L'analyse de ces résultats sera faite plus loin (§ 2.5.1).

Tableau 2.8 : Données numériques obtenues d'après les essais de fluage.

TiO ₂ (Mol.%)	$\eta (T_{gDSC}) (*10^{12}$ Pa.s)	$\Delta H_a (T_{gn})$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta G_a (T_{gn})$ (kJ.mol ⁻¹)	$\log_{10}(\eta_0)$	m	$\Delta S_a (T_{gn})$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	RMS (NE)
	< 0,3%	± 54	± 24		± 0,88	± 35	
0	1,3	811	320	-5,25	43,60	130	0,20
5	2,6	864	284	-2,96	44,32	152	0,10
10	0,3	958	263	-1,77	49,50	165	0,14
15	1,3	1039	202	1,50	53,56	175	0,22
20	2,8	1142	229	0,17	58,96	226	0,14
25	2,3	1232	200	1,68	63,35	230	0,15
30	19,2	1293	195	2,01	65,90	283	0,12

2.4.4. Comparaison des différentes méthodes

Les techniques expérimentales utilisées dans ce chapitre amène parfois à l'obtention des mêmes paramètres. Ainsi, les modules d'élasticité à température ambiante peuvent être obtenus par USE, indentation, RFDA. La méthode d'obtention de ces modules est décrite précisément dans les sous-parties respectives (§ 2.2.1 ; § 2.2.2 ; § 2.3.2). Sur la *Figure 2.52* sont comparés les modules d'Young des verres étudiés ici obtenus par ces 3 techniques différentes.

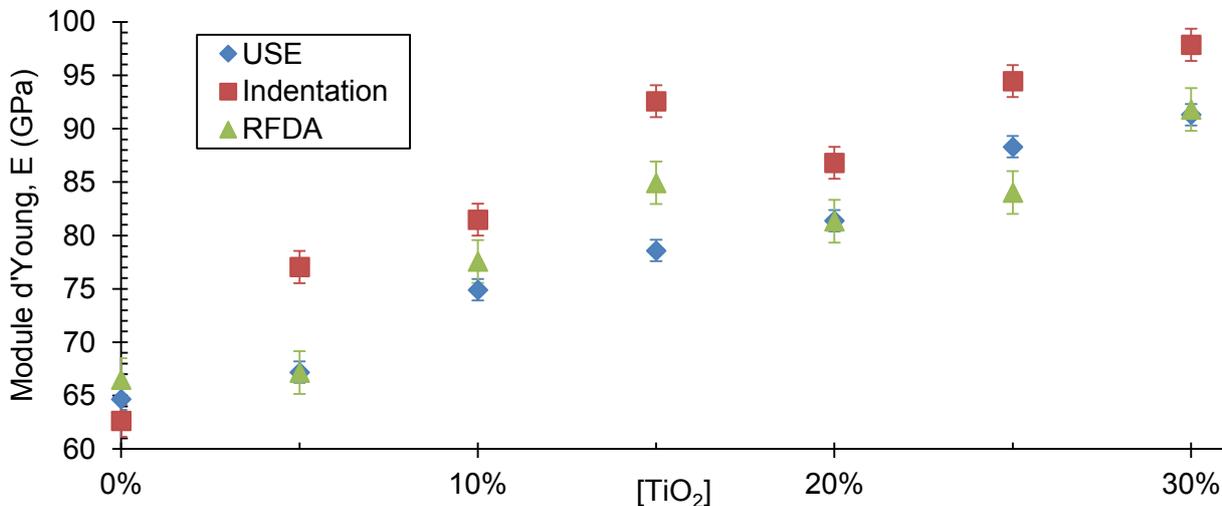


Figure 2.52 : Modules d'Young obtenus par USE, indentation et RFDA, à température ambiante, pour les différents verres.

Les modules d'Young suivent la même tendance croissante avec le pourcentage molaire de TiO₂. Le module d'Young reflète l'énergie élastique, il n'est donc pas étonnant de le voir augmenter au même titre que le degré de réticulation (*Tableau 2.2*) et la densité d'empilement atomique (*Figure 2.21*) lorsque la teneur en titane augmente.

L'écart entre ces valeurs est faible, c'est la technique par indentation qui présente les écarts les plus importants aux autres méthodes. D'un point de vue expérimental, c'est la technique par USE qui est la plus simple à mettre en œuvre.

Les valeurs de module d'Young sont relativement élevées pour des verres (lorsque la teneur en TiO₂ est élevée). Les valeurs de E vont de 63 GPa à 92 GPa (d'après les mesures USE) respectivement pour les verres $x = 0,00$ et $x = 0,30$. Des valeurs classiques de module d'Young sont de l'ordre 72 GPa pour le verre silico-sodo-calcique mais peuvent être plus élevées pour des verres tels que des alumino-silicates (≈ 100 GPa) [64]. Les valeurs les plus élevées ayant été atteintes pour des verres sont de l'ordre de 186 GPa dans le cas de verres azotés (Y, Si, Al, N) [65].

De manière similaire, plusieurs techniques expérimentales permettent d'obtenir les températures caractéristiques des verres, et notamment la température de transition vitreuse. Les valeurs de transition vitreuse des différents verres obtenues par dilatométrie, fluage, DSC et RFDA sont reportées sur la *Figure 2.53*.

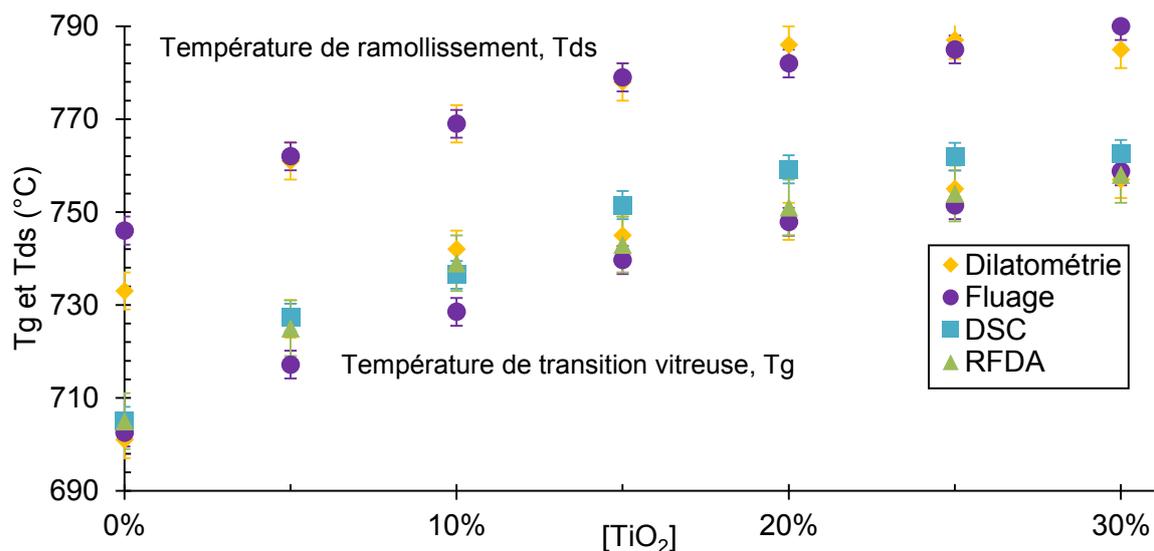


Figure 2.53 : Températures de ramollissement, T_{ds} , obtenues par dilatométrie et fluage (courbes supérieures) et températures de transition vitreuse, T_g , obtenues par dilatométrie, fluage, DSC et RFDA (courbes inférieures), pour l'ensemble des compositions vitreuses.

Les méthodes d'obtention de ces températures sont décrites plus précisément respectivement dans les sous-parties (§ 2.3.1 ; § 2.3.3. ; § 3.1.1 ; § 2.3.2.). Aussi, la température de ramollissement dilatométrique (§ 2.3.1) est représentée sur la *Figure 2.53* accompagnée de la valeur obtenue par fluage (§ 2.3.3). La température de ramollissement et la température de transition vitreuse sont habituellement considérées comme les points de la courbe viscosité-température d'un verre où la viscosité vaut respectivement 10^{10} et $10^{12,3}$ Pa.s. Les valeurs de ces températures obtenues par fluage ont donc été sélectionnées comme telles, en inversant l'équation (2.61).

Les valeurs de température obtenues par fluage sont très proches des valeurs obtenues par dilatométrie, aussi bien pour la T_g que pour la T_{ds} , ce qui non-seulement rassure quant à la validité expérimentale de ces méthodes mais aussi confirme les définitions de ces températures, T_g , et T_{ds} , comme étant celles à laquelle la viscosité du verre vaut respectivement 10^{10} et $10^{12,3}$ Pa.s

Concernant la comparaison des 4 méthodes permettant d'obtenir la T_g , bien que la tendance soit très similaire entre les différents essais, les écarts peuvent aller jusqu'à 16 °C entre deux méthodes. Comme discuté précédemment (§ 1.1.3), la transition vitreuse n'a pas lieu d'être une température précise mais plutôt d'un « domaine de transition vitreuse ». Ceci confirme l'adage « A chaque méthode de mesure sa température de transition vitreuse ».

2.5. Lien entre structure et propriétés mécaniques

2.5.1. Lien entre élasticité & viscosité

Des valeurs pour ΔH_a , ΔG_a et m sont données dans *Tableau 2.8*. En accord avec les valeurs d'élasticité et l'augmentation de l'indice α , les liquides étudiés ici peuvent être considérés comme sensibles à la température (verre « court », ou fragile au sens de C.A. Angell [60]).

La tendance générale pour un verre est que α diminue lorsque le degré de connectivité du réseau vitreux augmente. Lorsque le réseau vitreux est très réticulé, l'augmentation de la température au-delà de la transition vitreuse a des conséquences beaucoup plus importante sur la chute du module de cisaillement, et donc α est élevé. Précédemment, nous avons défendu l'idée que le degré de réticulation de ces verres était croissant avec l'ajout de TiO_2 .

Les analyses Raman (§ 2.2.2) suggèrent en effet que le titane substitue le silicium dans le réseau pour former notamment des groupements TiO_5 . Le nombre de liaisons par cation formateur (Ti, Si) augmente alors avec l'ajout de Ti dans le verre (*Tableau 2.2*). Les valeurs obtenues pour α sont assez hautes pour un verre ($1 > \alpha > 6$) et croissent avec l'ajout de TiO_2 ce qui suggère une dégradation rapide de la réticulation du réseau au-dessus de T_g et une faible connectivité entre les unités structurales, principalement lorsque la concentration en TiO_2 est importante.

L'augmentation de α avec la concentration de TiO_2 est donc assez surprenante puisque le titane resserre le réseau et augmente sa connectivité. Cela suggère qu'il existe certaines régions où le cisaillement est plus facile, celles-ci gouverneraient le comportement en haute température et expliqueraient pourquoi les valeurs d' α sont aussi élevées.

Cette observation est en adéquation avec les valeurs obtenues pour l'indice de fragilité depuis les essais de fluage. La *Figure 2.54* représente la variation de l'indice de fragilité m , avec l'indice de ramollissement élastique, α , calculés pour les différents verres d'après les équations respectives (2.62) et (2.47).

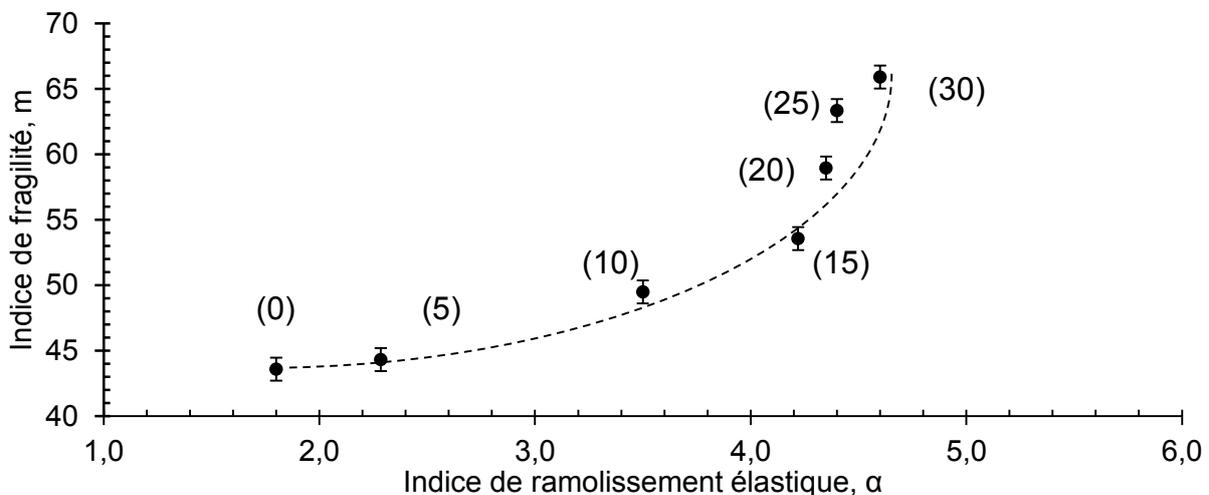


Figure 2.54 : Indice de ramollissement élastique, α , (2.47) et index de fragilité, m , (2.62) pour les différents verres, la ligne pointillée est un guide pour les yeux, les chiffres entre parenthèses indiquent les valeurs de $[TiO_2]$.

Dans le cas présent, m va de 43,6 ($x = 0$) à 65,9 ($x = 0,3$). Ces valeurs sont hautes (particulièrement lorsque la quantité de titane est élevée) et typiques de liquides fragiles tels que les verres de chalcogénures. Un indice de fragilité élevé suggère une plus grande sensibilité en température de la viscosité. Comme montré lors de l'analyse Raman (§ 2.2.2), le titane peut se trouver en un plus grand nombre de coordinences différentes [IV] [V] [VI] dans le réseau que la silice [IV]. Cette grande variété de positions possibles du titane facilite les réarrangements structuraux lors de l'écoulement visqueux et peut alors expliquer pourquoi la fragilité augmente avec la substitution de Si par Ti dans le réseau vitreux. Cette idée est confortée par les valeurs de ΔS_a du *Tableau 2.8*. L'entropie libre quantifie la facilité des réarrangements structuraux dans le verre, sa valeur est croissante avec [TiO₂].

Ce comportement de la viscosité est donc en adéquation avec celui du cisaillement puisque la variation du module de cisaillement avec la température (*Tableau 2.7*), celui-ci, quand bien même plus élevée pour les verres riches en titane, varie plus vite lors de l'augmentation de la température.

Une suggestion est donc que le titane favorise la formation d'îlots à fort degrés de réticulation, expliquant ainsi pourquoi les valeurs de modules d'élasticité augmentent avec l'ajout de TiO₂. En revanche, ces îlots seraient séparés par une zone tampon moins résistante, qui favoriserait le glissement et expliquerait les fortes valeurs de α et coefficient de viscosité.

2.5.2. Similarité avec la fresnoite

L'augmentation de la fragilité avec la concentration en TiO₂ suggère que le titane favorise la formation de canaux permettant l'écoulement de groupements structuraux plus denses énergétiquement. La structure de la fresnoite cristalline Ba₂TiSi₂O₈ [66] est composée de pyramides TiO₅ et groupement Si₂O₇ qui occupent les coins et la base de la maille primitive tétragonale (§ 1.7.1). Cette structure est lamellaire (*Figure 2.55*) et est constituée de couches de Ba-O séparées par des couches de groupements Si₂O₇ et TiO₅ parallèles au plan (001) et normales à l'axe-c (*Figure 1.21*).

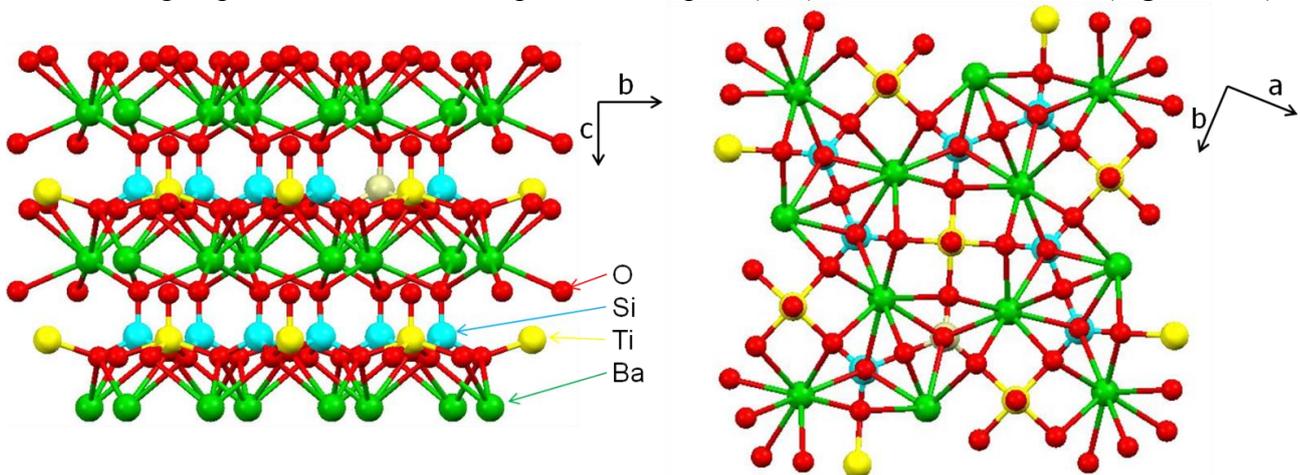


Figure 2.55 : Visualisation 3D de la structure de la fresnoite Ba₂TiSi₂O₈ (4451 - ICSD : Inorganic Crystal Structure Database) obtenue à partir du logiciel Mercury.

Les verres étudiés ont une composition stœchiométrique proche de la fresnoite (Ba₂TiSi₂O₈) et donc, par analogie avec la structure de la fresnoite, sont probablement composés de groupements riches en Si et Ti séparés par des surfaces plus riches en barium. Ces groupements, très denses et réticulés, seraient la cause de la densité volumique d'énergie importante (pour un verre), c'est-à-dire, la cause des valeurs élevées pour les modules d'élasticité et température de transition vitreuse. A contrario, ces plans riches en barium contribueraient quant à eux à réduire la résistance au cisaillement et donc à l'écoulement visqueux, en agissant tels du lubrifiant entre ces îlots. La *Figure 2.56* permet de visualiser cette suggestion.

Certains auteurs ont déjà dressé un parallèle entre des verres fresnoite et la phase cristalline associée [67]. Lorsqu'il n'y a pas de titane ($0,3\text{BaO} - 0,7\text{SiO}_2$), la structure est homogène et constituée de tétraèdres SiO_4 . Le barium s'insère dans le réseau vitreux tel un cation modificateur dans les liaisons Si-O-Si (*Figure 1.5*), ce qui a pour conséquence l'apparition d'oxygènes non-pontants (2 NBOs par atome de barium). Lors de l'introduction de titane ($0,3\text{BaO} - 0,15\text{TiO}_2 - 0,55\text{SiO}_2$), celui-ci substitue le silicium et forme de groupements TiO_5 et TiO_4 . Le nombre de liaisons par formateur est augmenté et le réseau vitreux est plus réticulé. Lors d'un ajout important de TiO_2 ($0,3\text{BaO} - 0,3\text{TiO}_2 - 0,4\text{SiO}_2$) des groupements TiO_6 apparaissent, les barium s'arrangent en canaux séparant les îlots plus riches en titane et silicium.

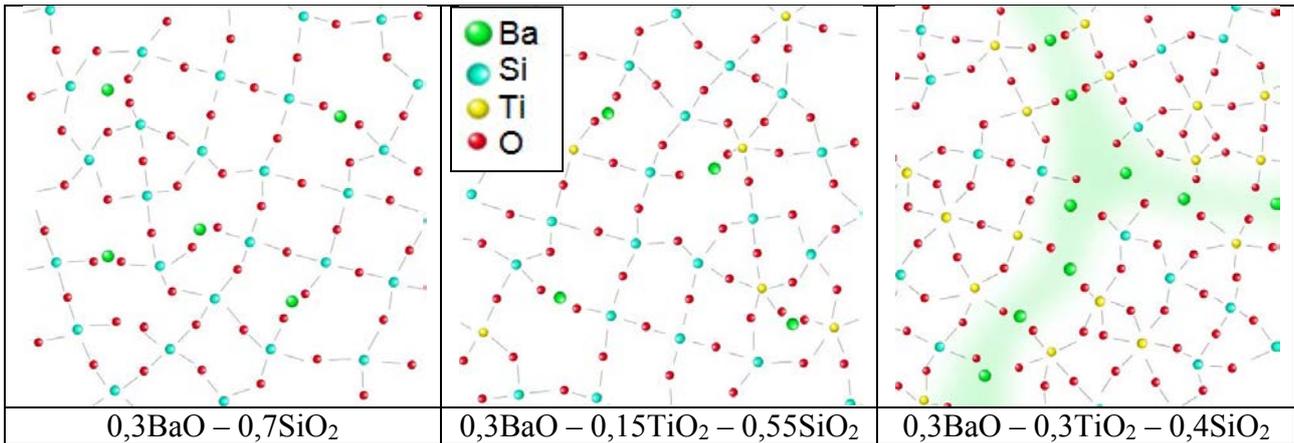


Figure 2.56 : Schéma 2D de la structure du verre avec et sans titane.

2.5.3. Fonction de distribution de paires

Afin de valider ces hypothèses, les compositions vitreuses ont été étudiées par diffraction à haute énergie. Ces analyses ont été réalisées à l'ESRF (European Synchrotron Research Facility) sur la ligne id22. Sur cette ligne, les rayons X sont produits par un onduleur sous vide U23 couvrant une plage énergétique allant de 6 keV à 80 keV (2,07 à 0,15 Å en longueur d'onde). Le verre est broyé en poudre et inséré dans un capillaire en polyamide de 1 mm de diamètre, ensuite monté sur le diffractomètre. Ces analyses permettent d'obtenir la fonction de distribution de paires (PDF, Pair Distribution Function), $G(r)$, des verres. La PDF est obtenue depuis un balayage en diffraction à haute énergie. Les détails de cette méthode et du calcul de cette fonction sont disponibles dans la littérature [68] [69].

La PDF est une fonction qui décrit les distances entre les paires d'atomes contenues dans un volume donné du matériau. Les résultats de ces analyses, après traitement, sont donnés sur la *Figure 2.57 (a)* jusqu'à $r = 21$ Å. Sur la *Figure 2.57 (b)* la fonction $G(r)$ est donnée jusqu'à $r = 8$ Å et l'ensemble des pics sont indiqués.

Le premier pic à 1,06 Å est un artefact expérimental. La distance la plus courte possible est celle de Si-O à $\approx 1,6$ Å. Les pics indiquent des distributions de distances atomiques. Plus les distances interatomiques sont partagées par un grand nombre de paires atomiques et plus le pic associé est grand. Dans un cristal, puisqu'il existe un ordre à grande distance, il est possible d'obtenir des pics fins sur de grandes distances atomiques.

Comme on peut le voir sur la *Figure 2.57 (a)* ici il est difficile de discerner des pics au-delà de 8,0 Å. Puisque les matériaux sont amorphes il n'y a pas d'ordre à grande distance et les distributions de distances entre les atomes sont très larges, si bien que le signal est très moyenné et le référencement et identification des pics deviennent difficiles. Les données seront donc étudiées entre 1,6 Å et 8,0 Å. Pour identifier les pics nous pouvons tout d'abord nous aider des PDF de phases cristallines de compositions proches de celles des verres étudiés. Pour cela, le logiciel PDFgui a été utilisé pour simuler les PDF de phases connues.

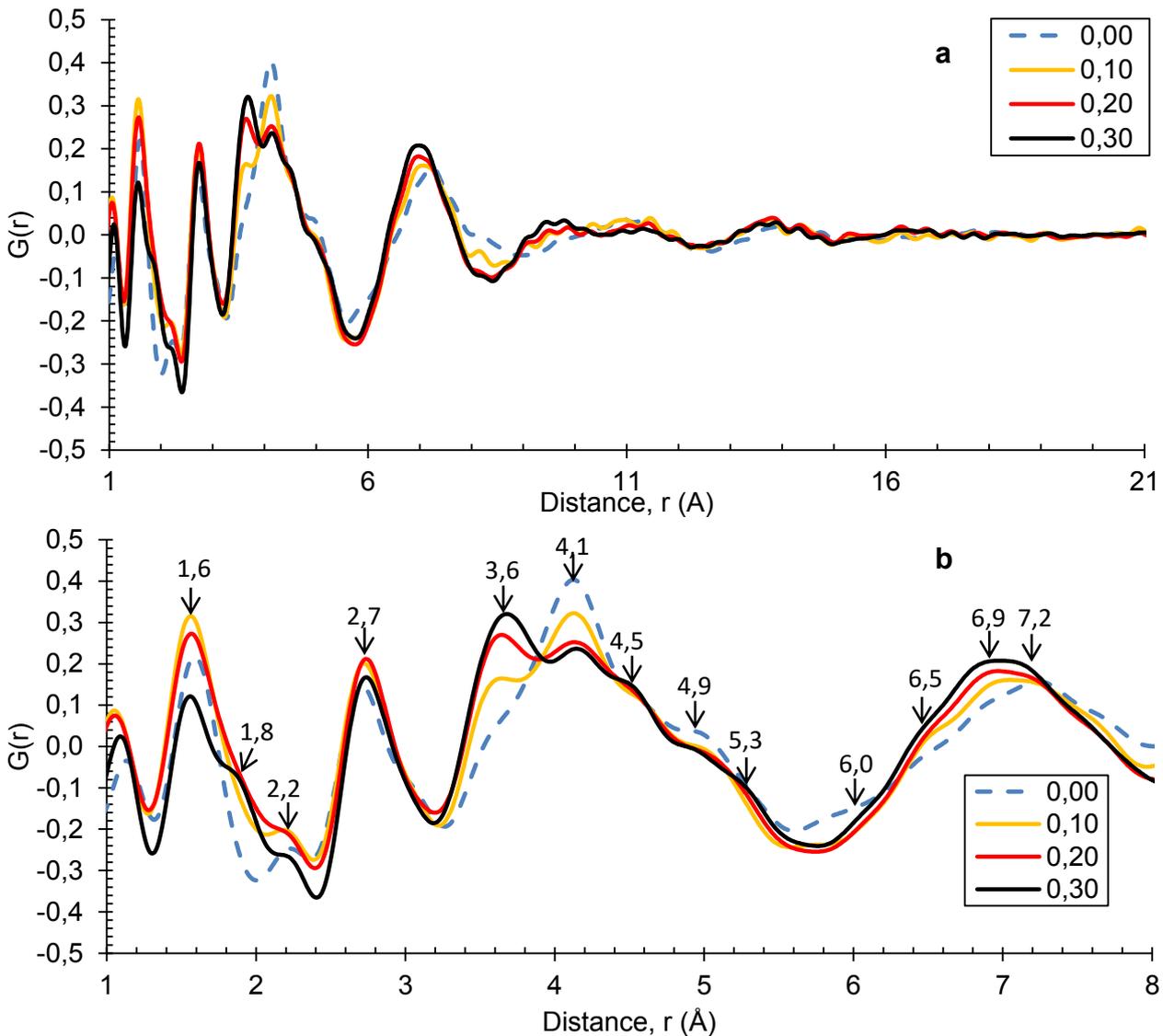


Figure 2.57 : PDF, $G(r)$, pour 4 verres ($x = 0,00 ; 0,10 ; 0,20 ; 0,30$).

Sur la Figure 2.58 sont représentés les résultats de ces simulations pour la fresnoite Ba₂TiSi₂O₈, l'anatase TiO₂, le rutile TiO₂ et le silicate de barium BaSi₂O₅, obtenus d'après des bases de données cristallographiques ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), respectivement (ICSD 155316 ; 154602 ; 97277 ; 9939). Au-dessus de chaque pic (Figure 2.58) est indiqué le nombre de paires similaires (premier chiffre), les atomes concernés et la distance les séparant (entre parenthèse). Le nombre de paires similaires est relatif et est à comparer à celui des autres paires atomiques pour une même phase.

Le premier pic (1,54 Å) relève de la liaison Si-O et est présent pour les 4 compositions vitreuses. Il est également présent dans le cas de la fresnoite Ba₂TiSi₂O₈ [66] et du silicate de barium [70] [71]. Ce pic est plus faible lorsque la quantité de titane est importante. Ceci n'est pas étonnant puisque Ti substitue Si dans la composition.

Entre 1,84 Å et 2,03 Å deux pics apparaissent liés à la liaison Ti-O. Celui à 1,84 Å correspondrait à la liaison Ti=O courte comme l'indique F. Farges [72]. D'après D.R. Sandstrom et al. [73], cet atome de titane est en coordinence 4 (présence d'un oxygène non-pontant). D'ailleurs, ce pic apparaît principalement pour $x = 0,30$ et $x = 0,20$ ce qui conforte les résultats de spectroscopie Raman qui indiquaient l'apparition de cette liaison courte pour $x > 0,10$ (§ 2.2.2).

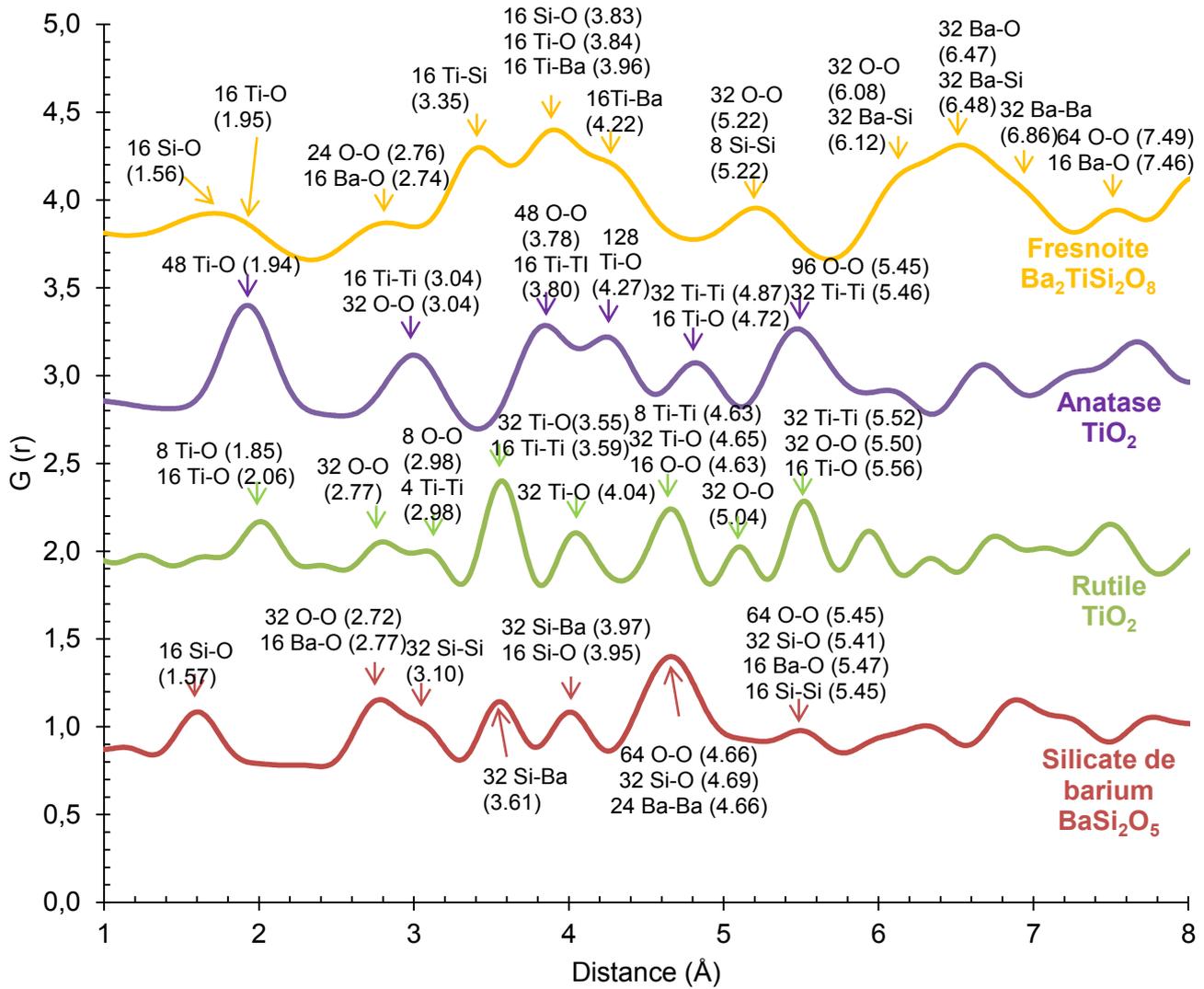


Figure 2.58 : PDF, $G(r)$, pour 4 verres ($x = 0,00 ; 0,10 ; 0,20 ; 0,30$).

L'interprétation de ces résultats se base également sur la correspondance des pics d'après les analyses de précédents auteurs [3] [14] [67] [66] [72] [70] [71] (Tableau 2.9).

Tableau 2.9 : Indexation des pics d'après de précédents auteurs.

F. Farges [72]		P.B. Moore [66]		H. Hasegawa [71]		M. Rai [70]	
Distance		Distance		Distance		Distance	
r (Å)	Paire	r (Å)	Paire	r (Å)	Paire	r (Å)	Paire
1,698	Ti=O	1,607 - 1,626	Si-O	1,60	Si-O	1,61-1,63	Si-O
1,970	Ti-O	1,634	Ti-O	2,60	O-O	2,77-2,91	Ba-O
3,357	Ti-Si	2,001	Ti-O	2,75	Ba-O		
3,513 - 3,780	Ti-O	2,559 - 2,750	O-O	4,15			
3,976	Ti-Ba	2,690 - 2,880	Ba-O	4,94	Ba-Ba		
4,211	Ti-Ba	3,368	Ba-O	7,30			
5,210	Ti-Ti						
5,446	Ti-Si						
6,029	Ti-Ti						
6,099 - 6,296	Ti-Si						
6,400	Ti-Ba						
6,549	Ti-Si						
7,470	Ti-Si						

Aux alentours de 2,0 Å on observe un épaulement particulièrement présent lorsque le titane est en grande quantité. Cet épaulement indique probablement la présence de liaisons Ti-O puisque on retrouve des pics liés à cette liaison entre 1,85 Å et 2,06 Å dans le rutile, l'anatase et la fresnoite.

Un pic présent pour l'ensemble des verres apparaît à 2,2 Å. D'après certains auteurs [73] une longueur de 2,1 Å est indicatrice du titane en coordinence 6. Toutefois, l'origine de ce pic dans ces verres n'est pas encore clairement déterminée puisqu'il est également présent pour $x = 0,00$. Il pourrait également être lié à la transformée de Fourier et à la troncation des données dans l'espace réciproque.

Aux alentours de 2,7 Å un pic large et intense est présent pour les 4 compositions vitreuses. On retrouve ce pic dans la fresnoite et le silicate de barium aux alentours de 2,72 – 2,77 Å et il est indicateur des premiers voisins O-O et Ba-O (*Figure 2.58*). Dans les verres la teneur en Ba ne varie pas, tout comme l'intensité de ce pic malgré la substitution de Si par Ti.

A 3,6 Å apparaît un pic d'autant plus intense que la quantité de TiO₂ est importante (et quasiment nul pour $x = 0,00$). Ce pic se décale vers les plus grandes distances alors que la teneur en titane augmente (passant de 3,55 Å à 3,66 Å respectivement pour $x = 0,10$ et $x = 0,30$). Il pourrait être lié à Ti-Ba et Ti-Si.

Le pic suivant (4,1 Å) est d'autant plus intense que la quantité de TiO₂ est faible et correspond toujours d'après ces mêmes auteurs [14] à Ti-Ba, toutefois ce pic pourrait aussi correspondre au réseau silicaté. Cette dernière observation semble plus cohérente du fait de la diminution en amplitude du pic à mesure que du TiO₂ est ajouté dans la composition du verre.

A 4,5 Å on observe un léger épaulement plus intense lorsque TiO₂ est présent en grande quantité. Il faut bien noter qu'à ces distances, seuls les seconds (voir troisièmes) voisins sont concernés, du fait du caractère amorphe des verres les pics sont très larges ce qui rend les interprétations plus incertaines. On observe ce même type d'épaulement dans la fresnoite aux alentours de 4,22 Å (d'après la simulation sous PDFgui, *Figure 2.58*) où il est attribué à la distance Ti-O-Ba. Ceci pourrait expliquer pourquoi ce pic est plus intense lorsque le titane est présent en plus grande quantité dans le verre.

Toutefois, un pic est également présent dans cette gamme de distance (4,6 – 4,7 Å) pour le silicate de barium (*Figure 2.58*) où il est attribué aux troisièmes voisins Si-O et deuxièmes O-O et premiers Ba-Ba. La plus forte intensité de ce pic lorsque le titane est présent en grande quantité pourrait indiquer que les premiers voisins Ba-Ba sont plus nombreux dans le verre $x = 0,30$ (la quantité de barium étant identiques pour les différentes compositions vitreuses).

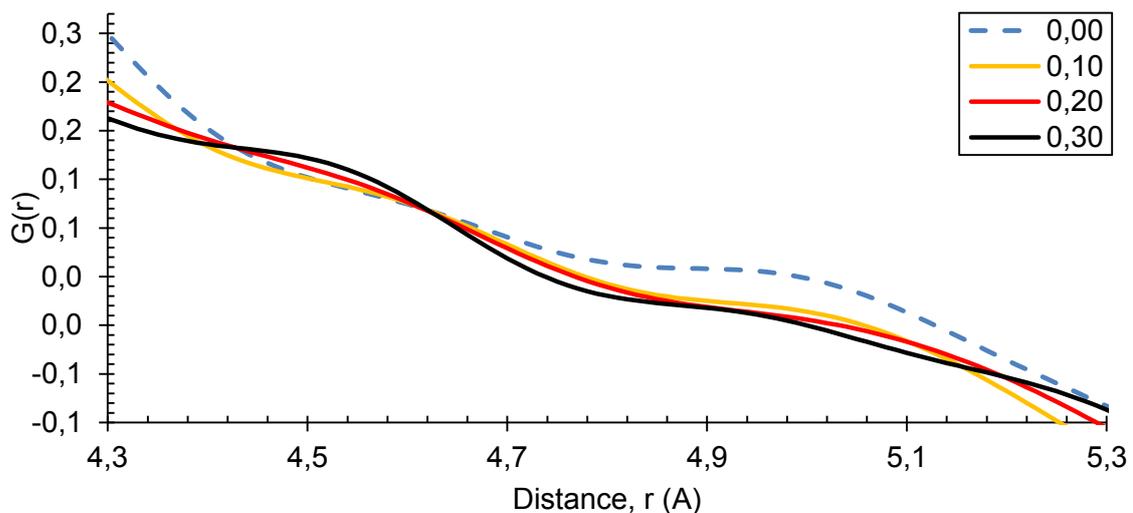


Figure 2.59 : PDF, $G(r)$, pour 4 verres ($x = 0,00 ; 0,10 ; 0,20 ; 0,30$), entre 4,3 et 5,3 Å.

A 4,9 Å on observe encore un épaulement plus intense lorsque le titane n'est pas présent (*Figure 2.59*). Ce pic a également été observé par H. Hasegawa et I. Yasui dans du verre BaSi₂O₅ et est

attribué aux seconds voisins Ba-Ba. Ils remarquent également que ce pic est décalé vers les hautes distances par rapport au cristal BaSi_2O_5 [71].

Ces deux pics (4,5 Å et 4,9 Å) sont donc tous deux attribués à Ba-Ba. Le premier est plus intense pour $x = 0,30$ et le second pour $x = 0,00$. Cette différence pourrait donc s'interpréter comme un resserrement des atomes de barium au sein du verre. Ce resserrement pourrait conforter l'idée avancée précédemment (§ 2.5.1) dans laquelle ces zones riches en atomes de barium feraient leur apparition lorsque le titane est en quantité suffisante ($x > 0,15$).

A 5,3 Å apparaît également un épaulement présent particulièrement pour $x = 0,30$. Il est difficile de déterminer l'origine de ce pic car de nombreux pics sont présents dans les différentes phases cristallines étudiées à ces distances. Il pourrait aussi correspondre aux troisièmes voisins Si-Si observables respectivement à 5,22 Å et 5,45 Å dans la fresnoïte et le silicate de barium.

Au-delà 5,3 Å il devient très difficile d'identifier précisément l'origine des pics. On peut tout de même remarquer que le groupement de pics correspondant aux troisièmes voisins est plus large et est présent dans une gamme de distance plus éloignée dans ces verres ($\approx 6 \text{ Å} - 8 \text{ Å}$) que dans la fresnoïte $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ($\approx 6 \text{ Å} - 7 \text{ Å}$). Ceci indique que globalement le réseau est plus resserré dans le cristal de fresnoïte que dans ces verres et concorde avec les différences de densité (3,6 à 4,0 g.cm^{-3} pour les verres et 4,43 g.cm^{-3} pour la fresnoïte $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$). On peut également remarquer que ce groupement de pic semble d'autant plus décalé vers les petites distances que la quantité de TiO_2 est importante. Cette dernière observation conforte l'idée faite précédemment que le titane resserre le réseau vitreux (§ 2.3.1).

2.6. Conclusion

Après avoir décidé d'étudier le système $\text{BaO} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$, il fut décidé de synthétiser des verres le long de la ligne $0,3\text{BaO} - x\text{TiO}_2 - (0,7-x)\text{SiO}_2$. Cette gamme de composition permet d'étudier la substitution du silicium par le titane, et notamment son impact sur les propriétés mécaniques. 7 compositions furent synthétisées de $x = 0,00$ jusqu'à $x = 0,30$. Les verres préparés par fusion-trempe sont homogènes (macroscopiquement), denses et transparents. Des analyses spectroscopiques (Raman et UV-Visible) indiquent que le titane rentre dans le réseau vitreux en tant que cation formateur. A la différence de la silice, en coordinence 4 avec les atomes d'oxygènes, le titane peut former de 4 à 6 liaisons avec les atomes d'oxygènes. En conséquence, le réseau vitreux s'en trouve plus réticulé, augmentant ainsi la compacité et densité du matériau.

Les propriétés élastiques (E , μ , ν) furent obtenues expérimentalement (USE) et comparées à des valeurs obtenues en utilisant le modèle de A. Makishima & J.D. Mackenzie [1]. Si les valeurs obtenues concordent dans le cas du verre sans titane ($x = 0,00$), ce n'est pas le cas lorsque le titane est présent ce qui prouve que ce type d'approche n'est pas adaptée pour tous les verres. Le calcul de la densité volumique d'énergie, et l'augmentation du coefficient de Poisson avec l'ajout de TiO_2 , suggèrent que le titane resserre le réseau vitreux, ce qui concorde avec l'augmentation de la compacité.

Différentes méthodes permettant d'étudier la résistance à la fissuration de ces verres furent mises en œuvre et comparées. Il apparaît que les approches basées sur l'étude de la fissuration sous indentation sont bien moins concluantes que la méthode SEPB.

Le comportement en température de ces verres fut investigué par dilatométrie, RFDA et fluage. L'utilisation de modèles mathématiques, validés par les résultats expérimentaux, permit d'obtenir des valeurs pour l'indice de ramollissement élastique, α . En accord avec l'étude des modules d'élasticité à température ambiante l'ajout de TiO_2 entraîne une augmentation de la température de transition vitreuse. Il apparaît aussi qu'étonnamment celui-ci augmente aussi la sensibilité en température du verre.

Cette augmentation se caractérise par une augmentation des indices de fragilité, m , et de ramollissement élastique, α , lors de l'ajout de TiO_2 . Cette observation est étonnante puisque que le

titane semble resserrer le réseau vitreux et en augmenter la réticulation. Une explication proposée serait que la grande variété de configurations possibles du titane faciliterait les réarrangements structuraux, et donc l'écoulement visqueux lorsque la température est plus élevée. Aussi, plusieurs indices laissent penser que lorsque la teneur en titane est suffisante, des couches de barium se formeraient et contribueraient à l'augmentation de la sensibilité à la température, facilitant ainsi l'écoulement visqueux, c'est-à-dire, augmenterait la fragilité du verre (au sens de C.A. Angell [60]).

Le verre serait également composé d'amas où la teneur en tétraèdres SiO₄ et TiO₅ serait plus importante. Ces amas contribueraient à l'augmentation de l'énergie élastique volumique du matériau et ce qui expliquerait pourquoi les modules d'élasticité et la température de transition vitreuse sont importants pour les verres à forte teneur en TiO₂. Cette hypothèse concorde avec la structure de la fresnoite Ba₂TiSi₂O₈, phase stœchiométriquement proche de ces compositions vitreuses et présentant également une structure composée de couche de barium-oxygène et couches plus riches en silice et titane.

Finalement, l'étude des différentes compositions vitreuses par diffraction à haute énergie permet de conforter certaines de ces hypothèses, notamment que le titane resserre le réseau vitreux et que des changements dans la structure apparaissent aux alentours de $x = 0,10 - 0,15$. L'analyse de la PDF de verres est complexe puisque ceux-ci sont amorphes. L'apparition de groupements riches en Ti-Si et de couches riches en barium lorsque la teneur en titane est importante n'a pas pu être confirmée avec certitude. Toutefois, l'évolution de la distance entre les deuxièmes voisins Ba-Ba semble indiquer un rapprochement de ceux-ci lorsque la teneur en titane est importante, ce qui pourrait conforter la présence de ces couches de barium. Aussi, la diffraction à haute énergie a confirmé le resserrement du réseau vitreux lors de l'augmentation de la teneur en Ti.

L'étude des verres BTS a montré qu'ils présentaient une similarité avec une phase cristalline piézoélectrique, la fresnoite Ba₂TiSi₂O₈. Dans le chapitre suivant, nous allons nous intéresser à la maîtrise de la dévitrification de l'une de ces compositions vitreuses, avec comme objectif d'élaborer une vitrocéramique présentant des propriétés électromécaniques innovantes.

2.7. Références

- [1] A. Makishima et J. Mackenzie, «Direct Calculation of Young's Modulus of Glass» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 12, pp. 35 - 45, 1973.
- [2] G. Babcock et C. Cleek, «Properties of in Some Ternary Systems Containing Bao and SiO₂» *National Bureau of Standards*, 1973.
- [3] K. Tadzhiev, A. Irkakhodzhaeva et N. Sirazhiddinov, «Glass Formation and Properties of Glasses in the BaO–SiO₂–TiO₂ System» *Uzbekskii Khimicheskii Zhurnal*, vol. 1, pp. 3 - 5, 1984.
- [4] M. Imaoka et T. Yamazaki, «Studies of the glass-formation range of silicate systems. Investigations on the glass-formation range, 2» *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 71, pp. 215 - 223, 1963.
- [5] M. Matveev, L. Khodskii, G. Fisyuk, A. Boluntenko et L. Strugach, «Some Properties of Glasses on the Base of the Systems BaO-TiO₂-B₂O₃, BaO-TiO₂-P₂O₅ and BaO-TiO₂-SiO₂» *Inorganic Materials*, vol. 2, n° 16, pp. 119 - 1123, 1966.
- [6] R. Burns, *Mineralogical Application of Crystal Field Theory* Second Edition, Cambridge University Press, 1993.
- [7] T. Kim et Y. Kim, «Optical Properties and Structure of BaO-TiO₂-SiO₂ Glass Ceramics» *Journal of the Korean Ceramic Society*, vol. 45, n° 112, pp. 821 - 826, 2008.
- [8] C. Bamford, *Colour Generation and Control in Glass*, Elsevier Scientific Publishing Co., 1977.
- [9] N. El-Shafi et M. Morsi, «Optical Absorption and Infrared Studies of Some Silicate Glasses Containing Titanium» *Journal of Materials Science*, vol. 32, n° 119, pp. 5185 - 5189, 1997.
- [10] M. Chavoutier, D. Caurant, O. Majérus, R. Boulesteix, P. Loiseau, C. Jousseume, E. Brunet et E. Lecomte, «Effect of TiO₂ Content on the Crystallization and the Color of (ZrO₂,TiO₂)-Doped Li₂O–Al₂O₃–SiO₂ Glasses» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 384, pp. 15 - 24, 2014. EXAFS

- [11] Y. Gueguen, P. Houizot, F. Celarié, M.-W. Chen, A. Hirata, M. Allix, D. Neuville et T. Rouxel, «Structure and Viscosity of Phase Separated BaO-SiO₂ Glasses» chez *FFAG-6*, Weimar, Germany. 2014, 2015, Oct. 2014,.
- [12] P. McMillan, «A Raman Spectroscopic Study of Glasses in the System CaO-MgO-SiO₂» *American Mineralogist*, vol. 69, pp. 645 - 659, 1984.
- [13] B. Mysen, «Curve-Fitting of Raman Spectra of Silicate Glasses» *American Mineralogist*, vol. 67, pp. 686 - 695, 1982.
- [14] S. Markgraf et S. Sharma, «Raman Study of Fresnoite-Type Materials: Polarized Single Crystal, Crystalline Powders, and Glasses» *Journal of Material Research*, vol. 8, n° 13, pp. 635 - 648, 1993.
- [15] G. S. Henderson et M. E. Fleet, «The Structure of Ti Silicate Glasses by Micro-Raman Spectroscopy» *The Canadian Mineralogist*, vol. 33, pp. 399 - 408, 1995.
- [16] S. Stassen, P. Tarte et A. Rulmont, «The Barium Titano-Disilicate BaTiSi₂O₇: A Structural Investigation by Vibrational Spectroscopy and X-ray Powder Diffraction» *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 54, p. 1423 - 1431, 1998.
- [17] G. Blasse, «Fresnoite (Ba₂TiSi₂O₈): A Luminescent Compound» *Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 41, pp. 639 - 641, 1978.
- [18] D. Evans, «Solid Solution of TiO₂ in SiO₂» *Journal of American Ceramic Society*, vol. 53, pp. 418 - 419, 1970.
- [19] Y. Takahashi, Y. Yamazaki, R. Ihara et T. Fujiwara, «Perfect Surface Crystallization and Parasitic Structures in Nonstoichiometric Glass-Ceramics: Micro-/Nanosopic Aspects» *Applied Physics Letters*, vol. 102, p. 191903, 2013.
- [20] G. Henderson et M. Fleet, «The Structure of Ti-Silicate Glasses by Raman Spectroscopy: Implications for the Role of Ti in Natural Melts» *Mineralogical Magazine*, vol. 58A, n° 11, pp. 408 - 409, 1994.
- [21] J. Krautkrämer et H. Krautkrämer, *Ultrasonic Testing of Materials*, Heidelberg: Springer-Verlag, 1971.
- [22] J. Gilman, *Mechanical Behavior of Ionic Crystals*, Vol. 1, Pergamon, Elmsford, N.Y.: J.E. Burke, 1961.
- [23] R. Shannon, «Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides» *Acta Crystallographica A*, vol. 32, n° 15, pp. 751 - 767, 1976.
- [24] H. Masai, S. Tsuji, T. Fujiwara, Y. Benino et T. Komatsu, «Structure and Non-Linear Optical Properties of BaO-TiO₂-SiO₂ Glass Containing Ba₂TiSi₂O₈ Crystal» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 353, pp. 2258 - 2262, 2007.
- [25] M. Zorina et A. Zorin, *Some Properties and Structure of Glasses in the System BaO-SiO₂-TiO₂*. Thesis, 1966.
- [26] C. Zwikker, *Physical Properties of Solid Materials*, New York: Interscience Publishers, 1954, p. 1065.
- [27] J. Lennard-Jones, «On the Determination of Molecular Fields» *Proceedings of the Royal Society A*, vol. 106, n° 1738, pp. 463 - 477, 1924.
- [28] W. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 96th Edition, 2015.
- [29] P. Bridgman et I. Simon, «Effects of Very High Pressures on Glass» *Journal of Applied Physics*, vol. 24, p. 405, 1953.
- [30] S. Palmqvist, «Occurrence of Crack Formation During Vickers Indentation as a Measure of the Toughness of Hard Metals» *Arch. Eisenhüttenwes.*, vol. 33, p. 629, 1962.
- [31] G. Anstis, P. Chantikul, B. Lawn et D. Marshall, «A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 64, n° 19, pp. 533 - 538, 1981.
- [32] R. Rawlings et C. Ponton, «Vickers Indentation Fracture Toughness Test Part 2 Application and Critical Evaluation of Standardised Indentation Toughness Equations» *Materials Science and Technology*, vol. 5, pp. 961 - 975, 1989.
- [33] G. Quinn, «Indentation Size Effects for Glasses: Yes, There is a Fracture» chez *Fracture Mechanics of Glasses*, 2003, pp. 149 - 172.
- [34] P. Sellappan, *Indentation Cracking of Glass: Role of the Composition and Reinforcement by Diamond Particles*, PhD. Thesis, 2011.
- [35] K. Niihara, R. Morena et D. Hasselman, «Evaluation of KIC of Brittle Solids by the Indentation Method with Low Crack-to-Indent Ratios» *Journal of Materials Science Letters*, vol. 1, pp. 13 - 16, 1982.
- [36] J. Lankford, «Indentation Microfracture in the Palmqvist Crack Regime: Implication for Fracture Toughness Evaluation by the Indentation Method» *Journal of Materials Science Letters*, vol. 1, pp. 493 - 495, 1982.
- [37] S. Sakka et J. Mackenzie, «High Pressure Effects on Glass» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 1, n° 12, pp. 107 - 142, 1969.

- [38] T. Rouxel, H. Ji, T. Hammouda et A. Moréac, «Poisson's Ratio and the Densification of Glass under High Pressure» *Physical Review Letters*, vol. 100, n° 14, p. 225501, 2008.
- [39] S. Dériano, A. Jarry, T. Rouxel, J.-C. Sangleboeuf et S. Hamshire, «The Indentation Fracture Toughness (KC) and its Parameters: the Case of Silica-Rich Glasses» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 344, pp. 44 - 50, 2004.
- [40] T. Nose et T. Fuji, «Evaluation of Fracture Toughness for Ceramic Materials by a Single-Edge-Pre-cracked-Beam Method» *Journal of American Ceramic Society*, vol. 71, n° 15, pp. 328 - 333, 1988.
- [41] J. Srawley, «Wide Range Stress Intensity Factor Expressions for ASTM E 399 Standard Fracture Toughness Specimens» *International Journal of Fracture*, vol. 12, pp. 475 - 476, 1976.
- [42] J. Nakayama, «Direct Measurement of Fracture Energies of Brittle Heterogeneous Materials» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 48, n° 111, pp. 583 - 587, 1965.
- [43] S. Wiederhorn, «Influence of Water Vapor on Crack Propagation in Soda-Lime Glass» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 50, n° 18, pp. 407 - 414, 1967.
- [44] N. Surdyka, C. Pantano et S. Kim, «Environmental Effects on initiation and Propagation of Surface Defects on Silicate Glasses: Scratch and Fracture Toughness Study» *Applied Physics A*, vol. 116, pp. 519 - 528, 2014.
- [45] H. Aben et C. Guillemet, Photoelasticity of Glass, Springer-Verlag, 1993.
- [46] J. Barton et C. Guillemet, Le verre, Science et technologie, Les Ulis: EDP Science, 1976.
- [47] S. Dériano, T. L. M. Rouxel et B. Beuneu, «Structure and Mechanical Properties of Alkali-Alkaline Earth-Silicate Glasses» *Physics and Chemistry of Glasses*, vol. 45, pp. 37 - 44, 2004.
- [48] J. Sehgal et S. Ito, «A New-Brittleness Glass in the Soda-Lime-Silica Glass Family» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, pp. 2485 - 2488, 2005.
- [49] J. Sehgal et S. Ito, «Brittleness of Glass» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 253, pp. 126 - 132, 1999.
- [50] A. Arora, D. Marshall, B. Lawn et M. Swain, «Indentation Deformation/Fracture of Normal and Anomalous Glasses» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 31, pp. 415 - 428, 1979.
- [51] S. Etter, F. Despetis et P. Etienne, «Sub-Critical Crack Growth in some Phosphate Glasses» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, pp. 580 - 586, 2008.
- [52] T. Watanabe, K. Muratsubaki, Y. Benino, H. Saitoh et T. Komatsu, «Hardness and Elastic Properties of Bi₂O₃-Based Glasses» *Journal of Materials Science*, vol. 36, pp. 2427 - 2433, 2001.
- [53] D. Padmavathi, «Potential Energy Curves & Material Properties» *Materials Sciences and Applications*, vol. 2, pp. 97 - 104, 2011.
- [54] A. C1259-08, «Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio for Advanced Ceramics by Impulse Excitation of Vibration» chez *ASTM International*, West Conshohocken, PA, 2008.
- [55] J. Wachtman, W. Tefft, D. Lam et C. Apstein, «Exponential Temperature Dependence of Young's Modulus for Several Oxides» *Physical Review*, vol. 122, p. 1754, 1961.
- [56] T. Rouxel, «Thermodynamics of Viscous Flow and Elasticity of Glass Forming Liquids in the Glass Transition Range» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 135, p. 184501, 2011.
- [57] G. Dieter, Mechanical Metallurgy, McGraw-Hill, 1986.
- [58] F. Trouton, «On the Coefficient of Viscous Traction and its Relation to that of Viscosity» *Philosophical Magazine*, vol. 19, p. 347, 1904.
- [59] M. Lefur, «Communication interne».
- [60] C. Angell, «Relaxation in Liquids, Polymers and Plastic Crystals — Strong/Fragile Patterns and Problems» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 131, pp. 13 - 31, 1991.
- [61] C. Angell, «Relaxations in Complex Systems» chez *National Technical Information Service, US Department of Commerce*, Springfield, VA, K. Ngai, G.B. Wright, 1985.
- [62] M. Nascimento et C. Aparicio, «Viscosity of Strong and Fragile Glass-Forming Liquids Investigated by means of Principal Component Analysis» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 68, pp. 104 - 110, 2007.
- [63] A. Zumailan, «Hyper-Fragile Glass Exemplified by a Ge₄S₅ Vitreous Chalcogenide System» *Materials Letters*, vol. 57, n° 11, pp. 94 - 98, 2002.
- [64] T. Rouxel, «Elastic properties of glasses: a multiscale approach» *C. R. Mecanique*, vol. 334, p. 743 - 753, 2006.
- [65] D. Messier et A. Broz, «Microhardness and Elastic Moduli of Si-Y-Al-O-N Glasses» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 65, n° 18, pp. C-123, 1982.
- [66] P. Moore et S. Louisnathan, «The Crystal Structure of Fresnoite, Ba₂(TiO)Si₂O₇» *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 130, pp. 438 - 448, 1969.
- [67] F. Farges, «Coordination of Ti in Crystalline and Glassy Fresnoites: A High-Resolution XANES Spectroscopy Study at the Ti K-Edge» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 204, pp. 53 - 64, 1996.

- [68] T. Proffen, S. Billinge, T. Egami et D. Louca, «Structural Analysis of Complex Materials Using the Atomic Pair Distribution Function - A Practical Guide» *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 218, pp. 132 - 143, 2003.
- [69] T. Agami et S. Billinge, *Underneath the Bragg-Peaks: Structural Analysis of Complex Materials*, Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2003.
- [70] M. Rai et G. Mountjoy, «Molecular Dynamics Modelling of the Structure of Barium Silicate (In Press)» *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2014.
- [71] H. Hasegawa et I. Yasui, «X-Ray and Neutron Diffraction Analyses of Barium Silicate Glass» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 95 & 96, pp. 201 - 208, 1987.
- [72] F. Farges, G. Brown, A. Navrotsky, H. Gan et J. Rehr, «Coordination Chemistry of Ti(IV) in Silicate Glasses and Melts: II. Glasses at Ambient Temperature and Pressure» *Geochemica et Cosmochemica Acta*, vol. 60, n° 116, pp. 3039 - 3053, 1996.
- [73] D. Sandstorm, F. Lytle, P. Wei et R. Gregor, «Coordination of Ti in TiO₂-SiO₂ Glass by X-Ray Absorption Spectroscopy» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 41, pp. 201 - 207, 1980.

Chapitre 3
Vitrocéramiques BaO – TiO₂ – SiO₂

Les vitrocéramiques types BTS présentent un fort intérêt pour la communauté scientifique car la fresnoïte $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ possède des propriétés diélectriques, piézoélectriques et d'optique non-linéaire intéressantes (§ 1.7). Toutefois, la majeure partie de ces recherches concernent la composition stœchiométrique $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ($0,4\text{BaO} - 0,2\text{TiO}_2 - 0,4\text{SiO}_2$) et les vitrocéramiques produites sont généralement complètement cristallisées et opaques. En réalité, il existe peu d'articles traitant de verres BTS cristallisés et transparents. Lorsque c'est le cas les compositions étudiées sont généralement proches de la composition stœchiométrique $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$: $0,4\text{BaO} - 0,2\text{TiO}_2 - 0,4\text{SiO}_2$ [1] ou $0,333\text{BaO} - 0,167\text{TiO}_2 - 0,500\text{SiO}_2$ [2]. Nous commencerons ce chapitre par déterminer un verre précédemment synthétisé (§ 2.1.1) pour en étudier la cristallisation. Après avoir déterminé la phase et les gammes de températures auxquelles ce verre cristallise nous en déterminerons les mécanismes de cristallisation.

Un cycle thermique permettant de fabriquer une vitrocéramique à partir de ce verre sera déterminé et nous étudierons la cinétique de nucléation et de croissance cristalline. L'orientation de la croissance cristalline surfacique par un traitement à ultrasons (§ 1.5.2) sera étudiée.

Finalement, les propriétés mécaniques de ces vitrocéramiques seront mesurées et comparées à celle de la matrice vitreuse.

Une dernière partie traitera d'un problème pratique bien connu des verriers, l'influence des matières premières sur les propriétés d'un verre.

3.1. Choix du verre parent

3.1.1. Analyse DSC

En raison d'une vitesse de cristallisation extrêmement élevée pour la composition stœchiométrique il est difficile de contrôler celle-ci pour obtenir des nano-cristaux. Pour cette raison il fut choisi de travailler avec une composition non-stœchiométrique.

Plusieurs températures caractéristiques permettent de décrire le comportement thermique d'un verre. La température de transition vitreuse, T_g , est la zone dans laquelle le verre passe de l'état solide à un liquide surfondu (lors du chauffage). Ce phénomène endothermique est commun à tous les verres. Lorsque l'on augmente encore la température, un phénomène exothermique peut apparaître, la dévitrification du verre. Le liquide surfondu passe alors dans un état cristallin. La température de début de pic de cristallisation est notée T_x et celle du maxima du pic est notée T_p . La fusion de la phase cristalline apparue intervient ensuite et est notée T_m .

La différence $\Delta T = T_x - T_g$ est un premier indicateur de la stabilité thermique du verre puisqu'elle décrit l'écart de température entre la transition vitreuse et le début du pic de cristallisation. Lorsque cette différence est faible il est généralement plus difficile de contrôler la cristallisation. Afin de déterminer la composition de la matrice vitreuse les valeurs de ΔT pour les verres synthétisés au chapitre 2 (§ 2.1.1) sont comparées.

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC, Differential Scanning Calorimetry) est une méthode d'analyse qui permet de mettre en évidence et de déterminer les températures caractéristiques d'un verre. La technique consiste à chauffer un échantillon de verre et à enregistrer la différence d'échange de chaleur entre l'échantillon et une référence, lors du chauffage. La référence utilisée ici est un creuset en platine vide. Du verre sous forme de poudre ou de massif est disposé dans un deuxième creuset en platine, l'ensemble est alors chauffé à une vitesse constante (par défaut $10^\circ\text{C}/\text{min}$) sous un débit de N_2 ($10\text{ ml}/\text{min}$). L'analyse est couplée à une Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) qui permet de mesurer la perte de masse de l'échantillon et de prendre en compte celle-ci pour corriger la mesure thermique. L'appareil utilisé est une ATD/DSC SDT 2960 TA Instrument. Les T_g , T_x et T_m sont déterminées graphiquement comme l'intersection des tangentes prises avant et après la rupture de pente, comme indiqué sur la *Figure 3.1*.

Afin de comparer correctement les résultats, il est important que les éprouvettes soient chauffées de manière similaire, la surface de contact entre l'éprouvette et le creuset est donc un paramètre important. Si des échantillons massifs sont utilisés, il est difficile de contrôler cette surface

de contact. On peut résoudre ce problème en réduisant le verre en poudre mais la granulométrie doit alors être contrôlée. Toutefois, La détermination graphique des températures, et notamment de la T_m peut parfois être difficile, sa valeur sera donc à prendre avec précautions.

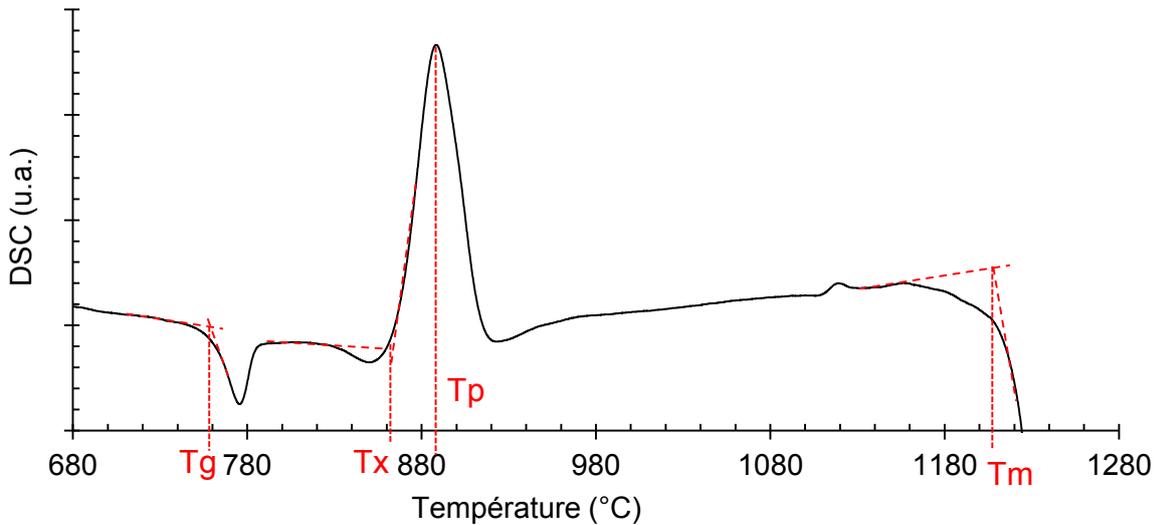


Figure 3.1 : Courbe DSC typique d'un verre et détermination de T_g, T_x, T_p et T_m.

La température fictive est définie comme la température à laquelle la structure du liquide surfondu serait identique à celle du verre. Cette température est largement utilisée pour caractériser un verre puisqu'elle ne dépend pas de la vitesse de chauffe (contrairement à la T_g). Une méthode de la détermination de la température fictive montre que (3.1) [3] :

$$\int_{T^*}^{T_f} (C_{pe} - C_{pg})dT = \int_{T^*}^{T^\#} (C_p - C_{pg})dT \quad (3.1)$$

Où T* est une température bien au-dessus de T_g tandis que T[#] est une température au-dessous T_g. C_p, C_{pe} et C_{pg} sont respectivement les capacités thermiques du matériau à n'importe quelle température, du liquide à l'équilibre et du verre. Sur la Figure 3.2, les aires A1 et A2 représentent les intégrales de l'équation (3.1), respectivement les termes de gauche et de droite. La température fictive est la température pour laquelle les deux aires sont identiques pour une température T* définie.

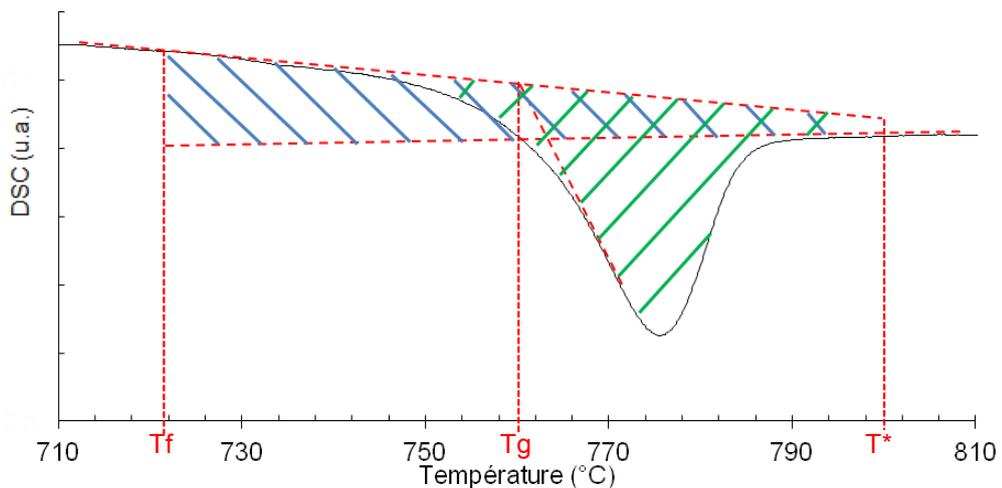


Figure 3.2 : Courbe DSC typique d'un verre recuit et détermination des températures caractéristiques, T_g et T_f.

Les différents verres ont donc été analysés par DSC. La vitesse de montée en température est de 10 °C/min et les verres sont sous forme de poudre de diamètre 100 – 200 µm. La *Figure 3.3* représente les courbes DSC obtenues pour ces compositions vitreuses. Le *Tableau 3.1* donne les températures caractéristiques obtenues, ainsi que la différence $\Delta T = T_x - T_g$ et le ratio T_g/T_m .

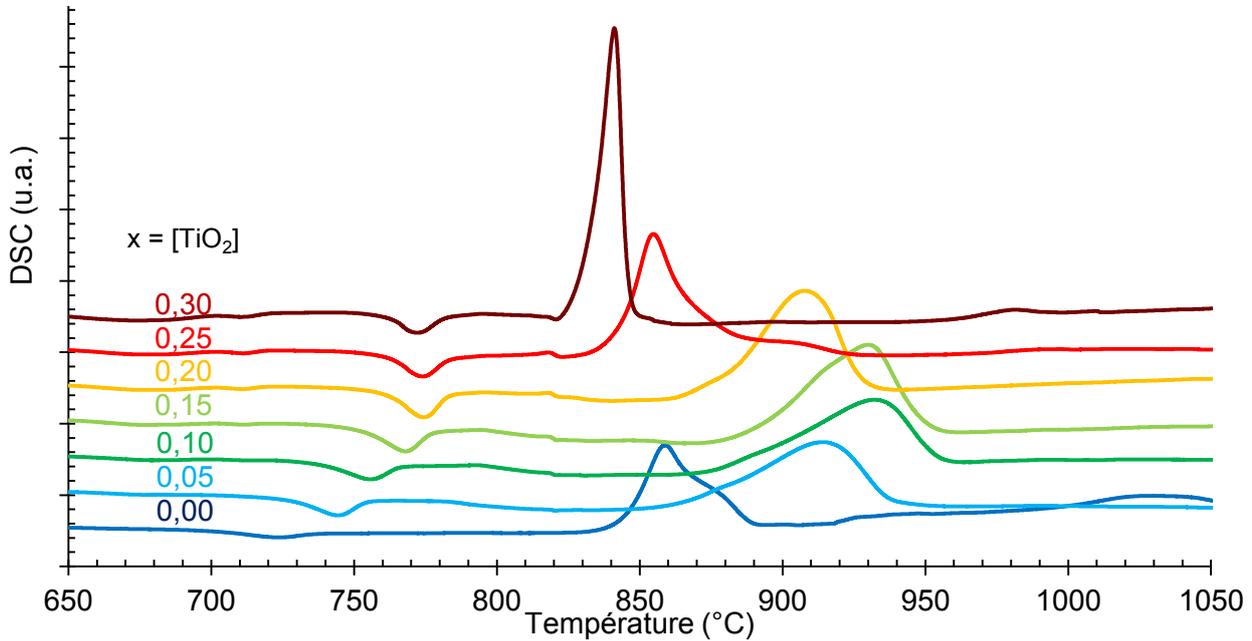


Figure 3.3 : Courbes DSC des différents verres (10 °C/min).

Tableau 3.1 : Températures caractéristiques pour les différents verres, obtenues par DSC (°C). Le ratio T_g/t_m et la différence $T_x - T_g$ sont également donnés.

%mol. TiO ₂	T _g	T _x	T _p	T _m	T _f	T _g /T _m	T _x -T _g
0	705	821	860	1212	686	0,58	116
5	727	868	914	1221	701	0,60	141
10	736	876	932	1224	715	0,60	139
15	751	889	931	1224	728	0,61	138
20	759	877	907	1223	739	0,62	118
25	761	842	855	1223	750	0,62	81
30	762	830	841	1205	752	0,63	68

La T_g augmente avec la quantité de TiO₂ et le verre avec 30 %mol. de TiO₂ possède la T_g la plus haute à 762 °C. Le pic de cristallisation apparaît entre 830 et 960 °C pour l'ensemble des compositions vitreuses. A l'exception de la composition $x = 0,30$ le pic exothermique de la cristallisation est large et pourrait être constitué de deux pics. Ceci est particulièrement visible pour $x = 0,00$.

La différence $T_x - T_g$ passe par un maximum pour $x = 0,05$, elle est minimale pour $x = 0,30$. Cette observation est cohérente avec la synthèse de ce verre puisque lors de la coulée, des cristaux se forment à la surface du massif vitreux $x = 0,30$ (*Figure 3.4*). Cette cristallisation non-contrôlée fait apparaître des contraintes lors du refroidissement du verre, notamment dues à la différence de CTE et de capacité thermique qui peut exister entre la phase cristalline et la phase vitreuse. Ces contraintes sont très souvent génératrices de fissures lors du refroidissement du verre ou pendant l'usinage des éprouvettes dans le lingot vitreux. Ces fissures endommagent les éprouvettes et les rendent inutilisables pour réaliser des essais mécaniques. La *Figure 3.5* présente des clichés MEB de ces cristaux à la surface, à différents grossissements.



Figure 3.4 : Verre $x = 0,30$ juste après avoir été coulé sur un moule chaud (encore chaud, $T > 800^{\circ}\text{C}$), début de cristallisation à la surface. Le verre est encore chaud.

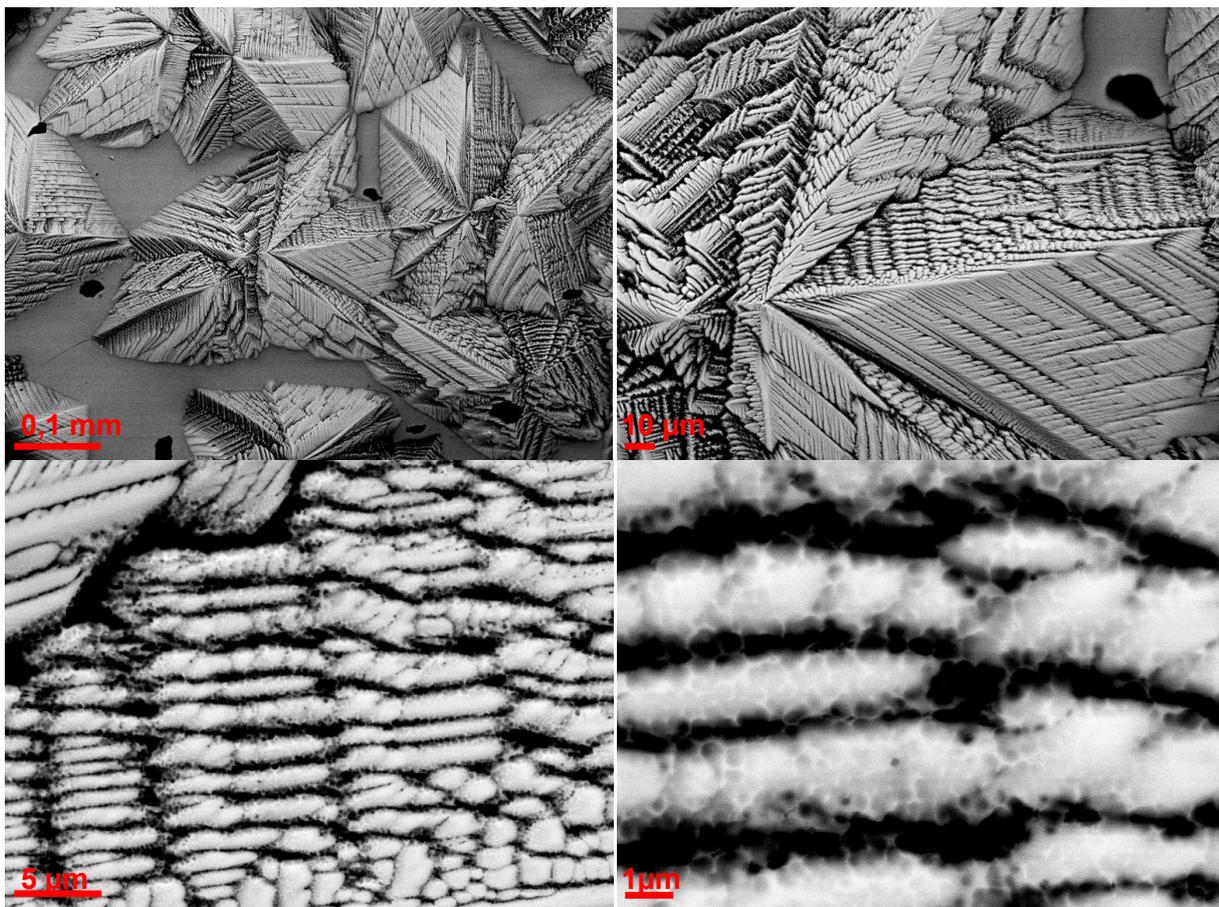


Figure 3.5 : Clichés MEB des cristaux superficiels sur le verre $x = 0,30$.

D'après le *Tableau 3.1* la température de fusion, T_m , est très similaire entre les différents verres. La composition sélectionnée par élimination pour cette étude fut celle à 20 %mol. de TiO₂. Cette composition est la seconde plus proche stœchiométriquement de la fresnoïte Ba₂TiSi₂O₈ (la première étant $x = 0,25$). Les compositions $x = 0,30$ et $x = 0,25$ ne sont pas assez stables pour réaliser des éprouvettes massives par fusion-coulée. La différence ΔT pour ces deux compositions est très faible et il est difficile d'empêcher la dévitrification lors de la synthèse du verre parent.

Les compositions avec $x < 0,20$ sont bien plus stables mais présentent des pics de cristallisation large, pouvant indiquer que deux phases différentes cristallisent. De plus elles sont plus éloignées de la composition stœchiométrique de la fresnoïte Ba₂TiSi₂O₈. Pour ces raisons, la composition $x = 0,20$ a été sélectionnée comme matrice vitreuse. Une analyse DRX des différents verres peut alors confirmer ce choix.

3.1.2. Etude par DRX

La Diffraction aux Rayons X (DRX) est une méthode d'analyse incontournable en science des matériaux. Cette technique fondée sur la diffraction des rayons X par la matière permet de déterminer la nature d'une phase cristalline mais aussi l'orientation des cristaux ou leur proportion volumique. Un échantillon est bombardé de rayons X qui sont diffusés dans toutes les directions de l'espace en gardant la même énergie (Diffusion de Rayleigh). La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur d'un atome et des distances interatomiques, les rayons diffusés vont provoquer des franges d'interférences destructrices et constructrices. Lorsque les rayons X interagissent avec un échantillon, ils sont diffusés par chacun des atomes de la cible, ces rayons diffusés interfèrent ensuite entre eux. Si les atomes présentent une organisation à grande distance ces interférences seront constructrices dans certaines directions et destructrices dans d'autres. Les directions dans laquelle ces interférences sont constructrices suivent la loi de Bragg (3.2) :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.2)$$

Où d est la distance inter réticulaire, θ le demi-angle de déviation, n l'ordre de réflexion et λ la longueur d'onde du rayon électromagnétique. L'ensemble des diffractogrammes obtenus à température ambiante ont été enregistrés sur un 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. La radiation émise correspond à un mélange de la raie $K\alpha_1$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) et la raie $K\alpha_2$ ($\lambda = 1,54439 \text{ \AA}$) du cuivre dans un ratio d'intensité $K\alpha_2/K\alpha_1 = 0,5$ ($K\bar{\alpha}$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Le tube au cuivre, générateur des rayons X, est alimenté par une tension de 40 kV et un courant de 40 mA. Les logiciels Data Collector et HighScore Plus ont respectivement été utilisés pour l'enregistrement et l'analyse des diagrammes de diffraction. Les enregistrements ont été opérés de 5 à 90° (2θ) avec un pas de $0,026^\circ$ et un temps de comptage par pas de 40 secondes.

Les verres ont été pulvérisés ($100 - 200 \mu\text{m}$) et soumis à un traitement thermique de 6 heures à leur température T_p respectives (*Tableau 3.1*) puis refroidies lentement. Les poudres ainsi cristallisées ont alors été analysées en DRX (avec le diffractomètre PANalytical X'Pert) (*Figure 3.6*).

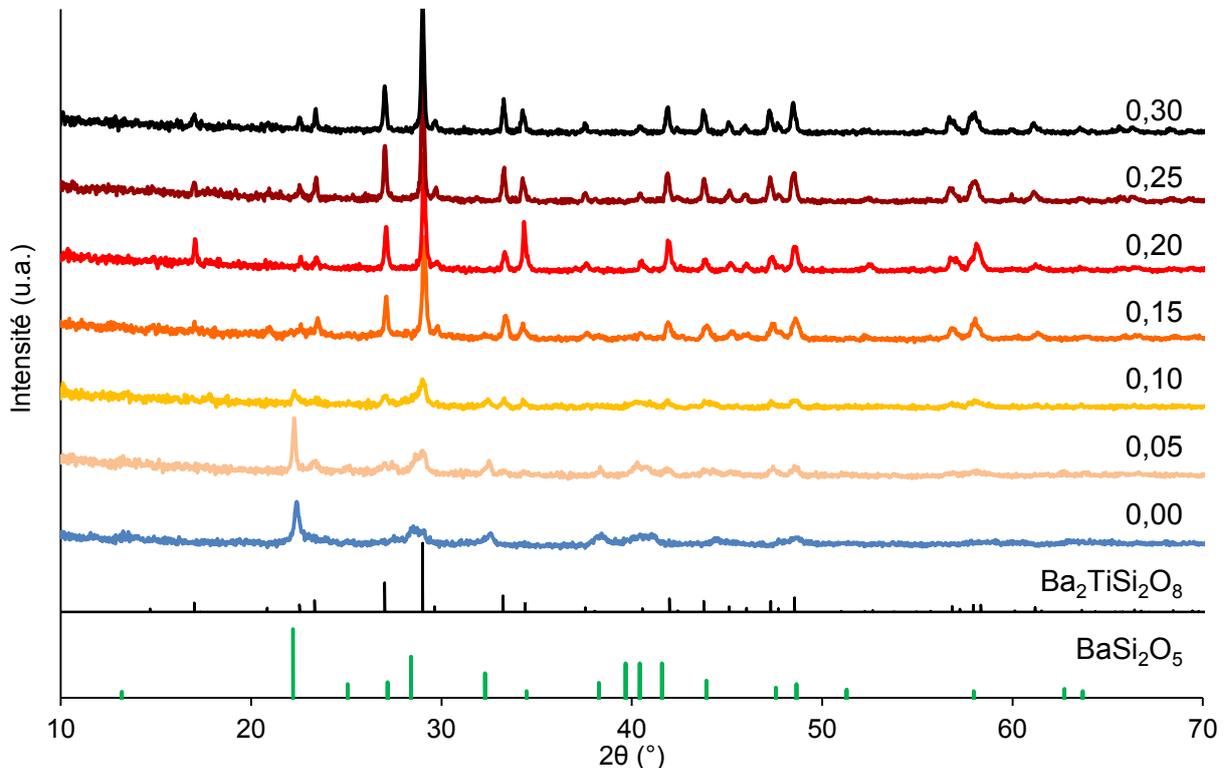


Figure 3.6 : Diffractogrammes des différents verres ($x = [\text{TiO}_2]$) cristallisés à 1000°C . Les diffractogrammes de deux phases cristallines sont aussi représentés, $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ et BaSi_2O_5 .

Sur la *Figure 3.6* on peut voir une évolution des phases cristallines en fonction de la concentration molaire en TiO₂ dans le verre.

Les diffractogrammes des verres ayant pas ou très peu de titane ($x = 0,00$ et $x = 0,05$) montrent des similitudes avec celui du silicate de baryum BaSi₂O₅ (ICDD : 00-004-0382) et présentent des pics caractéristiques de cette phase ($2\theta = 22,206^\circ$ ainsi que les différents pics entre $38,27^\circ$ et $41,54^\circ$).

Pour le verre $x = 0,05$ on observe également un pic aux alentours de $23,3^\circ$ absent du diffractogramme de BaSi₂O₅ mais présent dans celui de Ba₂TiSi₂O₈ (ICDD : 00-022-0513).

Pour $x = 0,10$ les pics à $22,206^\circ$ et entre $38,27^\circ$ et $41,54^\circ$ sont plus faibles. En revanche, plusieurs pics caractéristiques de la fresnoite Ba₂TiSi₂O₈ ne diminuent pas d'intensité ($23,3^\circ$ et $28,7^\circ$) ou font leur apparition ($33,2^\circ$).

Les diffractogrammes de $x > 0,15$ sont tous très proches de celui de la fresnoite. Ils présentent de très nombreux pics caractéristiques de la fresnoite et absent de BaSi₂O₅, notamment $2\theta = 23,3^\circ$; $33,2^\circ$ et $57,9^\circ$. Le pic à $22,8^\circ$, pourtant très intense dans BaSi₂O₅ n'est plus présent, laissant donc penser que cette phase n'est pas présente ou alors en infime quantité.

On observe peu de variations lorsque la quantité de TiO₂ est augmentée au-delà de 15 mol.%. Seul le diffractogramme du verre $x = 0,20$ présente un comportement légèrement différent. On y remarque que les pics à $17,0^\circ$ et $34,4^\circ$ sont un peu plus intenses que ceux du diffractogramme de la fresnoite. Ces pics correspondent respectivement aux plans réticulaires (001) et (002). Ceci pourrait suggérer une légère orientation préférentielle. Ces plans sont par ailleurs normaux à l'axe de polarisation du cristal piézoélectrique (*Figure 1.21*). Ceci confirme que cette composition ($x = 0,20$) est prometteuse pour la synthèse de matériaux texturés.

Afin de confirmer la température à laquelle la fresnoite apparaît dans le verre $x = 0,20$, des diffractogrammes en température ont été obtenus (*Figure 3.7*). Un diffractomètre Bragg-Brentano D8 Advance (*Figure 3.8*) muni d'un détecteur rapide LynxEye et d'une chambre en température Paar HTK 1200 a été utilisé. La radiation émise correspond à la raie $K\alpha_1$. Les enregistrements ont été opérés de 10 à 60° avec un pas de $0,019$ et un temps de comptage par pas de $3,67$ secondes.

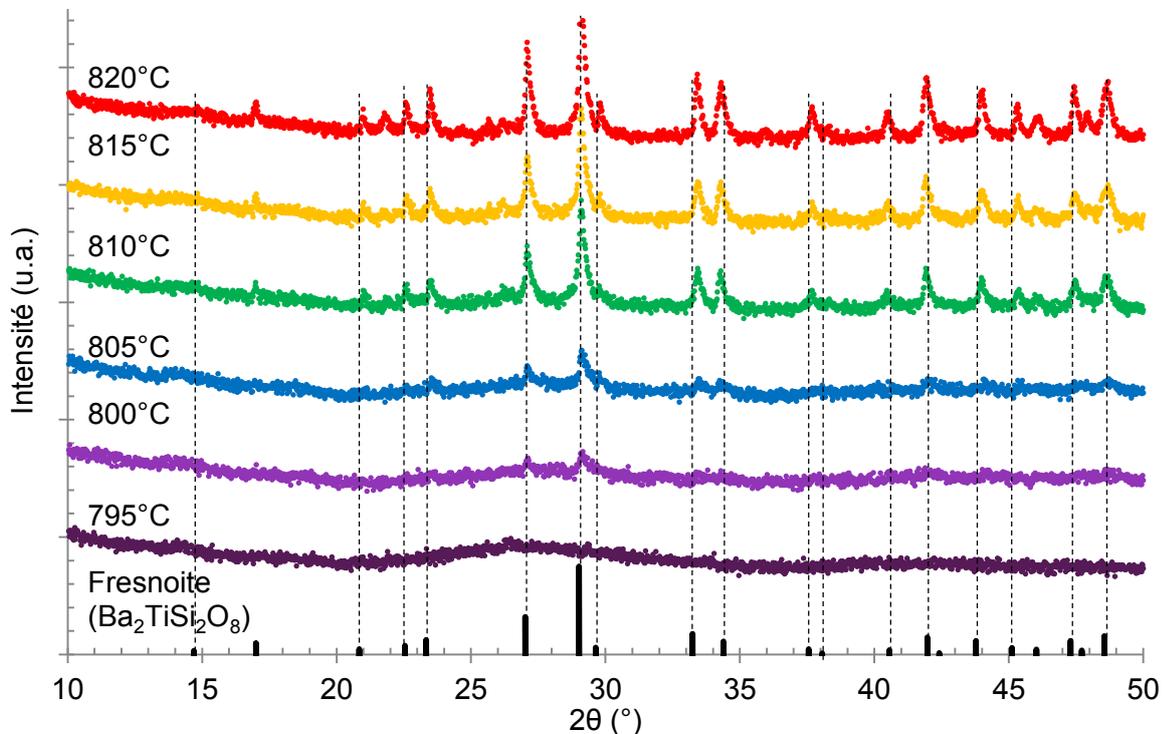


Figure 3.7 : Diffractogrammes obtenus sur poudre du verre $x = 0,20$ de 795°C à 820°C . Les lignes verticales sont des guides pour les yeux. Les lignes noires correspondent aux pics de la fresnoite Ba₂TiSi₂O₈ (ICDD : 00-022-0513).

L'échantillon pulvérulent (100 – 200 μm) a été disposé sur un support en alumine et la température a été augmentée de 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 900 $^{\circ}\text{C}$. Jusqu'à 795 $^{\circ}\text{C}$, le diffractogramme n'évolue pas et est caractéristique d'un matériau amorphe (absence de pic). Les premiers pics ($2\theta \approx 29^{\circ}$ et $2\theta \approx 27^{\circ}$) apparaissent aux alentours de 800 $^{\circ}\text{C}$. Malgré un léger décalage des raies ($< 1\%$), on retrouve toutes celles correspondantes à la fresnoite $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ de la fiche ICDD (00-022-0513). Dès 810 $^{\circ}\text{C}$ le diffractogramme se stabilise et garde son allure jusqu'à la température finale de 900 $^{\circ}\text{C}$ indiquant donc que la cristallisation est complète. La cristallisation de la fresnoite débute donc aux alentours de 795 – 800 $^{\circ}\text{C}$.

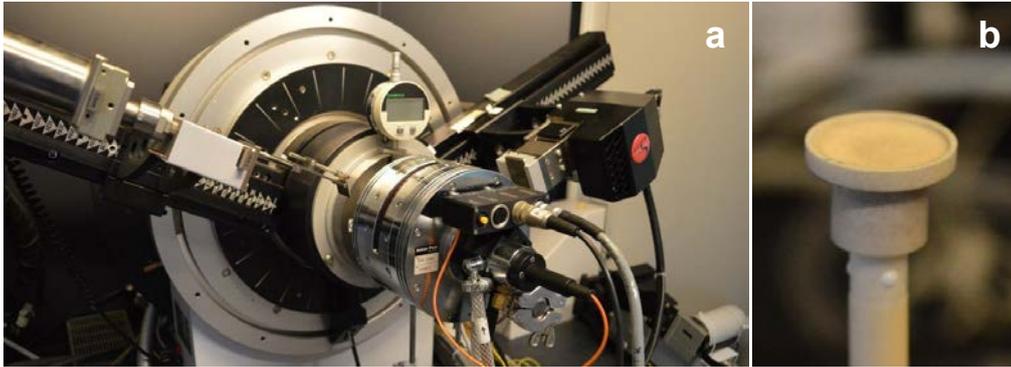


Figure 3.8 : Photographie du diffractomètre en température (a) et du support pour poudre (b).

3.1.3. Observations optiques

Une fois la nature de la phase ainsi que la température à laquelle celle-ci apparaît connues nous nous sommes intéressés à l'observation des cristallites. Un MEB a été utilisé pour observer la surface et l'intérieur du volume d'un échantillon de verre cristallisé pendant 2 heures à 800 $^{\circ}\text{C}$.

La cristallisation peut avoir lieu en surface et/ou en volume, c'est pourquoi il est nécessaire d'observer ces deux parties de l'échantillon. Afin d'observer les cristaux dans le volume l'éprouvette cristallisée fut brisée en deux net. Une scie diamantée fut utilisée pour initier une fissure et l'éprouvette fut brisée en flexion. L'arrête de face opposée (à l'amorce de fissure) est alors suffisamment nette pour être observée au MEB (Figure 3.10 (a)). La Figure 3.9 présente des clichés MEB de la surface de l'échantillon, la Figure 3.10 (b) présente un cliché MEB (en vue 3D isométrique) pris sur la tranche rompue.

A la surface de l'échantillon on observe des cristallites, uniquement visibles par électrons rétrodiffusés (qui permettent de voir la différence de composition). Ceux-ci ont des dimensions de l'ordre de 0,1 à 1 μm .

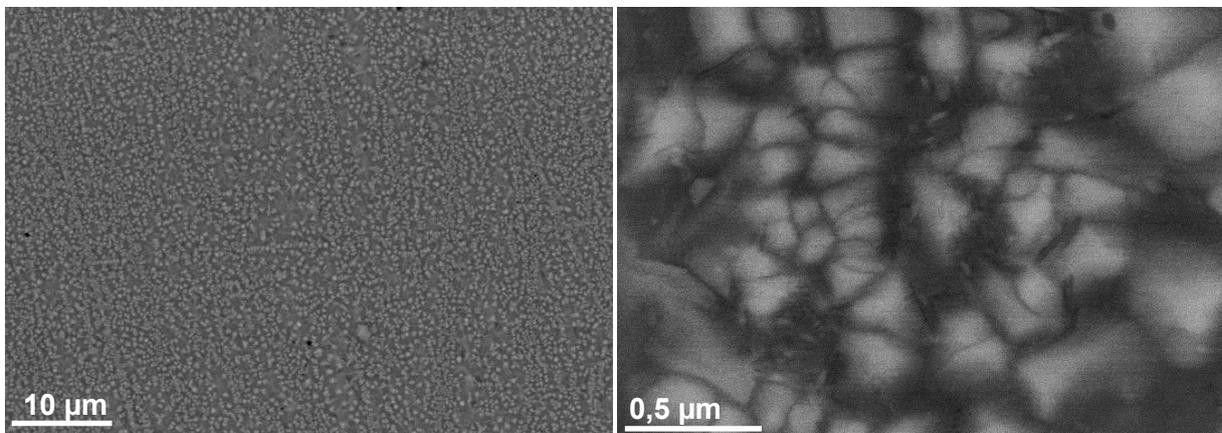


Figure 3.9 : Cliché MEB pris à la surface d'un échantillon $x = 0,20$ traité à 800 $^{\circ}\text{C}$ pendant deux heures.

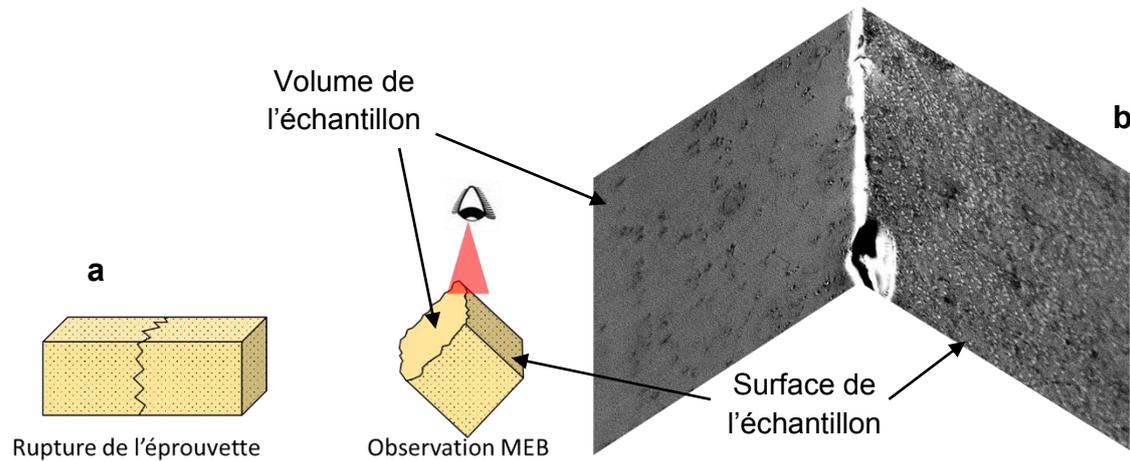


Figure 3.10 : Préparation de l'échantillon cristallisé pour les observations MEB (a). Cliché MEB de la tranche de $x = 0,20$ traité pendant 2 heures à 800 °C (b), vue 3D isométrique.

Etant donné la petite taille des cristaux, il n'est pas possible d'utiliser l'analyse EDS pour analyser leur composition. Sur la Figure 3.10 (b) on voit clairement la distinction entre le volume non-cristallisé (a) et la surface partiellement cristallisée (b). Sur cette surface sont présents de nombreuses cristallites, non visibles dans le volume. La cristallisation semble donc avoir lieu uniquement en surface. Toutefois, pour en être certain plusieurs méthodes utilisant des résultats d'analyses DSC sont réalisables (§ 3.2.1). La Figure 3.11 montre l'aspect du verre cristallisé comparé à celui du verre parent.



Figure 3.11 : Aspect du verre cristallisé (800 °C – 50 heures) (a) comparé au verre parent (b), échantillons non-polis (épaisseur ≈ 1 mm).

L'éprouvette cristallisée présente une coloration différente de celle du verre parent. Celle-ci semble également moins opaque, quand bien même l'état de surface avant le traitement était similaire. Une explication possible de cette différence peut être la réorganisation structurale du verre. Lors du traitement thermique au-dessus de la T_g , la structure du verre se relaxe et peut s'homogénéiser si celle-ci présentait auparavant des hétérogénéités. La disparition de ces hétérogénéités peut alors clarifier le verre et le rendre plus translucide, ce qui peut expliquer cette différence de coloration.

3.2. Mécanismes de cristallisation

3.2.1. Détermination du type de cristallisation

La nucléation peut avoir lieu en volume ou en surface. Le paramètre d'Avrami, n , aussi appelé coefficient de croissance cristalline a souvent été utilisé pour identifier la capacité d'un verre à cristalliser. Le paramètre d'Avrami peut être déterminé d'après l'équation d'A.J. Augis & J.E. Bennett [4] (3.3) :

$$n = \frac{2,5RT_p^2}{E_c \Delta T_p} \quad (3.3)$$

Où T_p est la température du pic de cristallisation et ΔT_p sa largeur à mi-hauteur. Une valeur de n proche de 3 suggère une cristallisation en volume alors qu'une valeur de 1 indique une cristallisation en surface. Un paramètre d'Avrami élevé et une énergie d'activation basse indique une forte capacité à la cristallisation [5] [6]. Les valeurs intermédiaires indiquent la présence des deux types de cristallisation, une description plus précise de ce paramètre fut donnée précédemment (*Tableau 1.4*).

Dans cette équation (3.3) E_c est considérée indépendante de la taille des particules, le ratio $T_p^2/\Delta T_p$ est donc proportionnel à n . Si la cristallisation en volume est prépondérante alors le ratio $T_p^2/\Delta T_p$ (*Figure 3.12*) croîtra avec la taille de poudre [7]. La seule comparaison de T_p ne suffit pas car celle-ci croît avec la taille des grains.

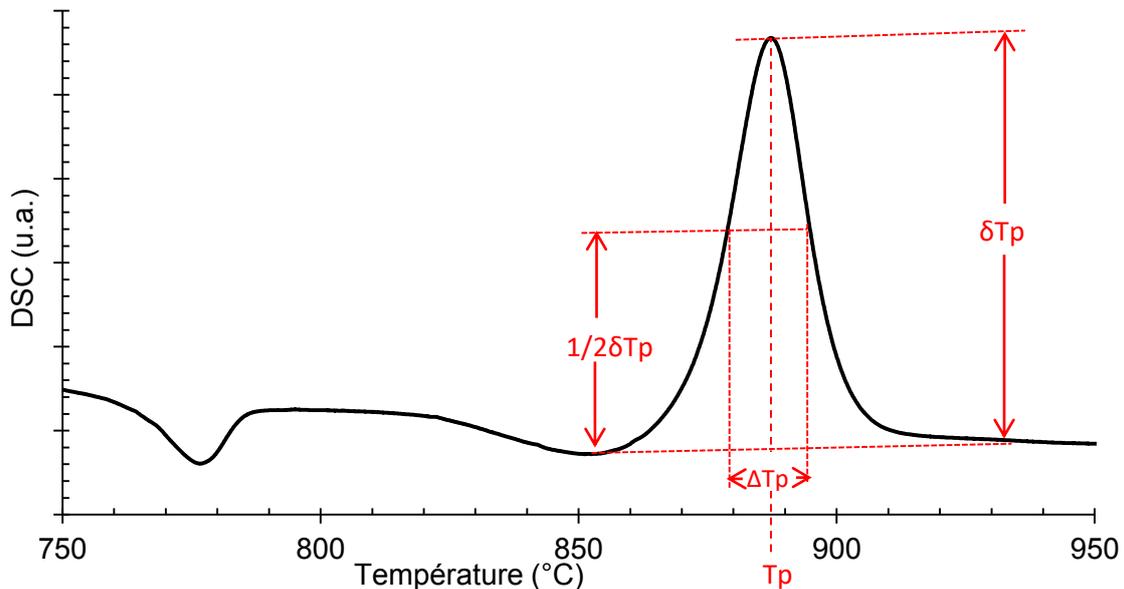


Figure 3.12 : DSC du verre $x = 0,20$ et méthode graphique pour obtenir les données du pic de cristallisation.

Une campagne d'analyses DSC peut donc permettre d'évaluer le ratio $T_p^2/\Delta T_p$ et de déterminer le type de cristallisation sans nécessairement connaître l'énergie d'activation E_c . Pour cette étude, le verre parent a été broyé puis tamisé dans une colonne de tamis sèche et plusieurs granulométries furent sélectionnées. Pour chaque sélection granulométrique, une analyse DSC a été effectuée en suivant le protocole suivant : 50 mg de verre broyés sont insérés dans un creuset en platine.

L'ensemble de l'analyse est effectué sous flux d'azote (20 ml/min). La température est ensuite montée au-delà du pic de cristallisation, jusqu'à 1100 °C à 10 °C/min. Une température supérieure n'apporterait pas d'information supplémentaire et aurait pour conséquence de faire fondre le verre dans le creuset. Le creuset est plongé dans l'HF (40 % mass.) pendant plusieurs heures entre chaque analyse. L'ensemble des courbes DSC est représenté sur la *Figure 3.13*.

Le rapport $T_p^2/\Delta T_p$ ainsi que la hauteur du pic δT_p sont représentés en fonction de D , le diamètre moyen des grains, sur la *Figure 3.14*.

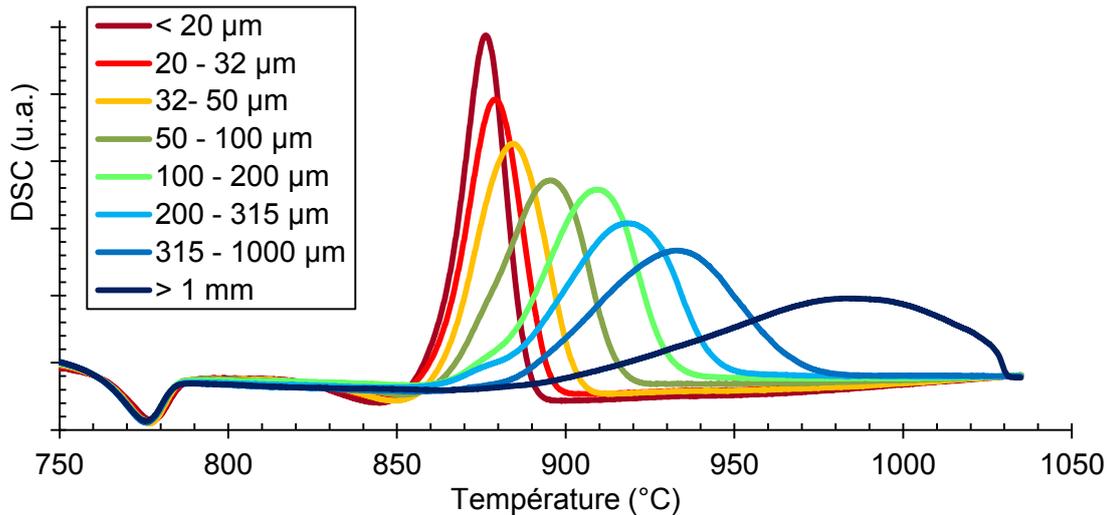


Figure 3.13 : Courbes DSC du verre pour différents diamètre de poudres, D , (montée à 10 °C/min).

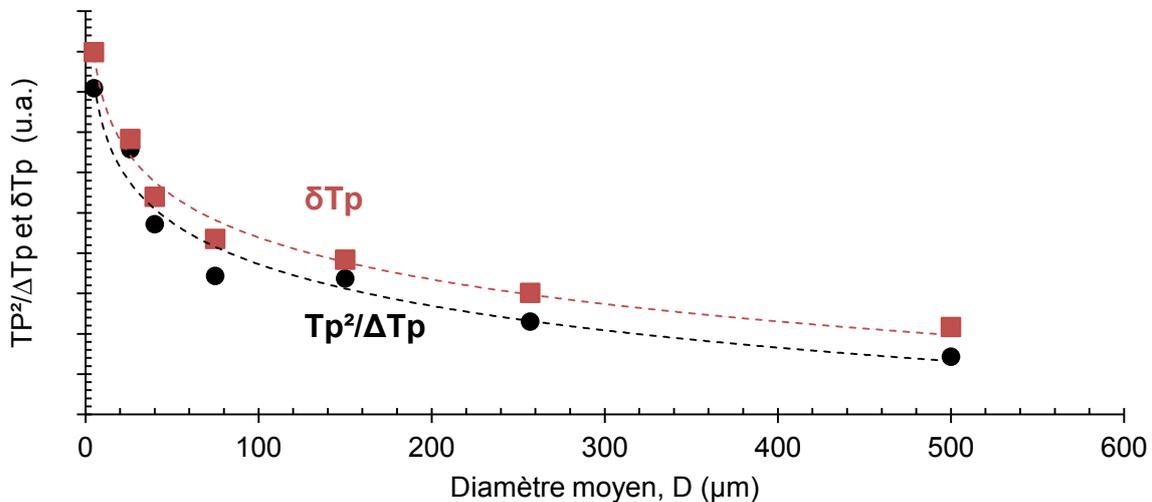


Figure 3.14 : Evolution de $T_p^2/\Delta T_p$ et δT_p en fonction du diamètre moyen des grains.

Le ratio $T_p^2/\Delta T_p$ et δT_p décroissent nettement avec l'augmentation de la taille de grain. L'absence d'une augmentation de ces ratios, et notamment la diminution de δT_p avec la taille de grain indique clairement que la cristallisation de surface est prédominante devant une cristallisation volumique (ces valeurs seraient croissantes si la cristallisation était volumique).

Comme dit précédemment, le ratio $T_p^2/\Delta T_p$ devrait théoriquement être constant pour une cristallisation de surface prédominante. La raison pour laquelle ce ratio est décroissant peut être liée à l'hypothèse émise sur l'énergie d'activation, E_c , en effet, celle-ci n'est probablement pas totalement indépendante de la taille des particules. Pour s'en assurer, il faudrait déterminer cette énergie d'activation pour différentes tailles de grains.

La théorie autour du paramètre d'Avrami est pratique et souvent bonne indicatrice de ce qu'il se passe au sein du verre mais reste une approximation et présente aussi certaines limites, que nous discuterons plus loin (§ 3.2.2).

Il a également été montré [7] que l'étude du ratio T_g/T_m peut donner des informations sur le type de cristallisation. Lorsque $T_g/T_m > 0,58$ le verre cristallise seulement en surface. Dans le cas présent $T_g/T_m = 0,62$, ce qui confirme le caractère surfacique de la cristallisation. On remarque aussi que l'amplitude du pic endothermique correspondant à la transition vitreuse est ample (Figure 3.13), ceci signifie que le verre a été recuit à une température permettant la relaxation structurale [8]. On remarque finalement combien ce pic endothermique est indépendant de la taille des grains

Lors du recuit le verre alors en excès d'énergie, pour atteindre son état énergiquement plus stable (état relaxé), verra son énergie diminuer. Il subira donc des réarrangements structuraux qui l'amèneront à un positionnement des atomes et/ou des unités structurales plus stables que celui dans lequel il était directement après la trempe. Ce phénomène appelé relaxation sous-vitreuse est observable sur l'analyse thermique sous forme d'un pic endothermique qui vient se superposer à celui de la transition vitreuse. Ce pic est d'autant plus ample que cette relaxation s'est faite à une température élevée et/ou pendant une longue durée. La présence de celui-ci indique donc que les verres ont bien été recuits.

Il est également possible de confirmer le caractère surfacique de la cristallisation en s'intéressant à la valeur du paramètre d'Avrami, n , ainsi qu'à l'énergie d'activation pour la cristallisation, E_c .

3.2.2. Paramètre d'Avrami et énergie d'activation

Il existe deux voies possibles pour obtenir le paramètre d'Avrami à partir de courbe DSC. La voie isothermale, en effectuant un palier de température à différentes températures, et la voie non-isothermale, en faisant varier la température à différentes vitesses. La voie non-isothermale présente l'avantage de nécessiter moins de temps, et a donc été choisie pour cette étude.

Pour cette méthode, la température de pic de cristallisation, T_p , et le volume cristallisé à chaque température, $V(T)$, sont déterminés à partir de l'analyse du pic de cristallisation. Le volume de verre cristallisé est tel que $V = A_T/A$, où, A est l'aire sous le pic exothermique de cristallisation tandis que A_T est l'aire de ce même pic entre le début de son apparition et une température T donnée, la *Figure 3.15* représente graphiquement un exemple de mesure de V [9].

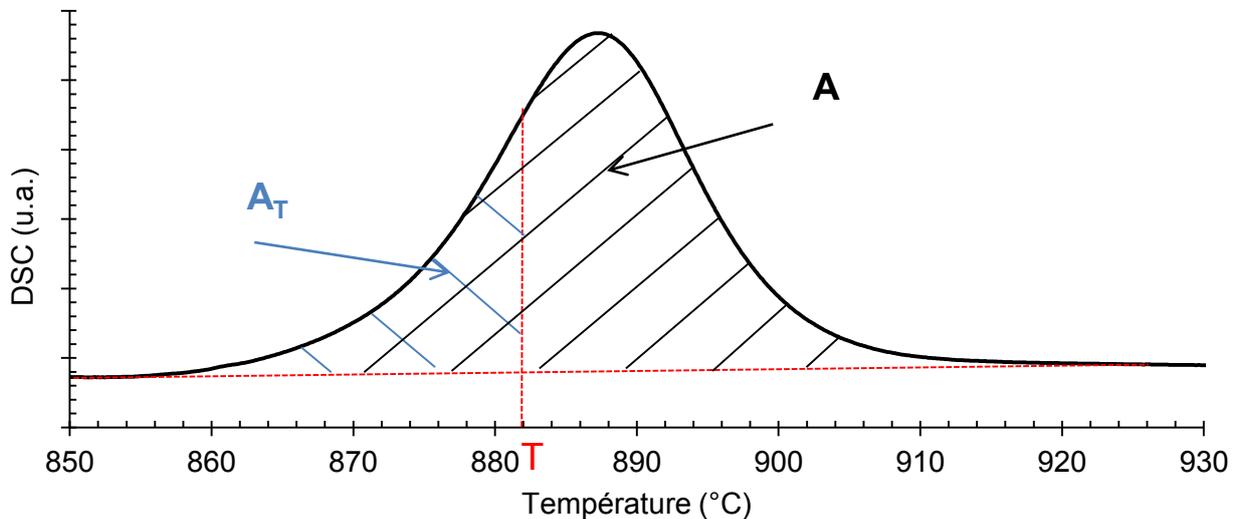


Figure 3.15 : Exemple de mesure graphique du volume de verre cristallisé $V(T)$, à une température T donnée [9].

L'équation de Johnson-Mehl-Avrami (1.17) n'est pas appropriée pour un processus non-isothermique et c'est pourquoi plusieurs auteurs ont proposé des relations empiriques plus adaptées (Tableau 3.2).

Ces méthodes sont généralement utilisées en fonction des paramètres désirés. Par exemple, si d'aucuns s'intéressent à l'obtention des paramètres cinétiques tel que le facteur de fréquence, k_0 , et l'énergie d'activation pour la cristallisation, E_c , ils préféreront utiliser l'équation d'Augis-Bennett [6]. Le facteur k_0 définit le nombre de « tentatives » faites par seconde par le nucléi de passer l'énergie de barrière lui permettant de croître.

Tableau 3.2 : Différentes équations empiriques pour interpréter les courbes d'analyses thermiques non-isothermiques. (k_0 est appelé le facteur de fréquence ; m un facteur numérique pour la cristallisation, E_c l'énergie d'activation, β la vitesse de montée en température, T_p la température de pic de cristallisation, T_x la température de début de pic de cristallisation et C une constante).

Méthode	Equation	Référence
Kissinger	$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E_c}{RT_p} + C$	[10]
Ozawa	$\ln(-\ln(1 - V)) = -n\ln\beta + C$	[11]
Kissinger (modifiée par Matusita)	$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta^n}\right) = \frac{mE_c}{RT_p} + C$	[10] [5]
Ozawa (modifiée par Matusita)	$\ln(\beta) = -1,052\left(\frac{mE_c}{nRT_p}\right) - \frac{\ln(-\ln(1 - V))}{n} + C$	[11] [12]
Augis & Bennett	$\ln\left(\frac{\beta}{T_p}\right) = -\frac{E_c}{RT_p} + \ln k_0$ $\ln\left(\frac{\beta}{T_p - T_x}\right) = -\frac{E_c}{RT_p} + C$	[6]
Afify	$\ln(\beta) = -(m/n)(E_c/RT_x) + C$ $\ln(\beta/T_x^2) = -(m/n)(E_c/RT_x) + C$	[13] [14]

Lorsqu'il s'agit de calculer le paramètre d'Avrami, n , en même temps que l'énergie d'activation, E_c , ce sont les équations d'Ozawa [11], Kissinger [10] où Afify [13] [14] qui sont adaptées. Les équations d'Afify nécessitent la connaissance de T_x . D'un point de vue pratique, la mesure graphique de T_x est plus difficile que la mesure de T_p , les équations d'Ozawa et Kissinger sont donc ici préférées à celles d'Afify. Il est à noter que la connaissance de l'énergie d'activation pour la cristallisation n'a de sens que lorsque les mécanismes de cristallisation en jeu sont connus [15].

Dans la méthode de Kissinger, la transformation non-isothermale est considérée comme une transition de premier ordre. La CNT n'est pas incluse dans ce modèle. Matusita l'a alors incorporée à la méthode de Kissinger en prenant en compte le fait que la cristallisation suit un mécanisme de nucléation/croissance. Pour calculer le paramètre d'Avrami on peut utiliser l'équation d'Ozawa, on a alors, pour une température T (en régime non-isotherme) (3.4) :

$$\left|\frac{d\ln(-\ln(1-V(T)))}{d\ln(\beta)}\right|_T = -n \quad (3.4)$$

Pratiquement, 50 mg de poudre de verre fine de 25 μm – 32 μm et de poudre plus grossière de 320 μm – 1 mm ont été introduits dans des creusets en platine et disposés dans la DSC. La température est augmentée à une vitesse β jusqu'à 1100 °C. Les courbes DSC ainsi obtenues sont reportées sur la Figure 3.16.

Il existe un léger décalage vers les plus hautes températures pour la transition vitreuse lorsque la vitesse de montée en température est plus importante. Ceci est tout à fait normal et correspond à l'inertie thermique du système. La taille du pic endothermique correspondant à la transition vitreuse est très dépendante de la vitesse de montée en température. Quelle que soit la taille de la poudre, ce pic est plus ample lorsque la vitesse est plus importante.

Il est possible de calculer la température fictive d'après la méthode décrite précédemment (équation 3.1 ; § 3.1.1).

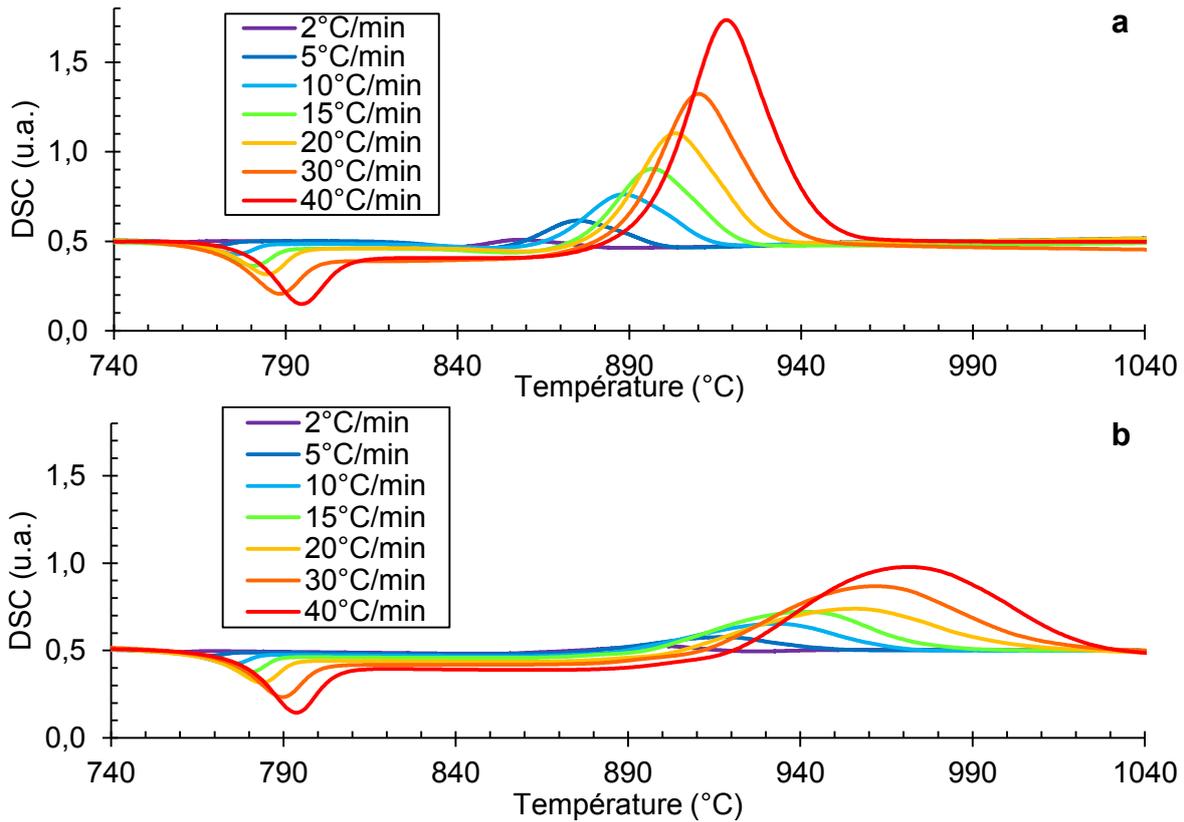


Figure 3.16 : Courbes DSC d'échantillons de poudre de verre $x = 0,20$ à différentes montées en température, β , Pour une poudre de $25 - 30 \mu\text{m}$ (a) et pour une poudre de $320 \mu\text{m} - 1 \text{mm}$ (b).

La Figure 3.17 représente l'évolution des températures fictives et températures de transition vitreuse obtenues d'après ces différentes courbes DSC (Figure 3.16). La température fictive et la température de transition vitreuse croissent avec la vitesse de montée en température, dans le cas des deux poudres et avec une amplitude similaire. Il n'est pas étonnant de voir la température fictive croître avec la vitesse de montée (ou descente) en température [3]. En effet, lorsque la rampe est plus faible, la structure du verre a plus de temps pour se relaxer lors de cette même montée. La structure est donc thermodynamiquement plus proche du cristal et plus éloigné du liquide. C'est cet écart que l'on perçoit lorsque le pic endothermique de la Tg est ample.

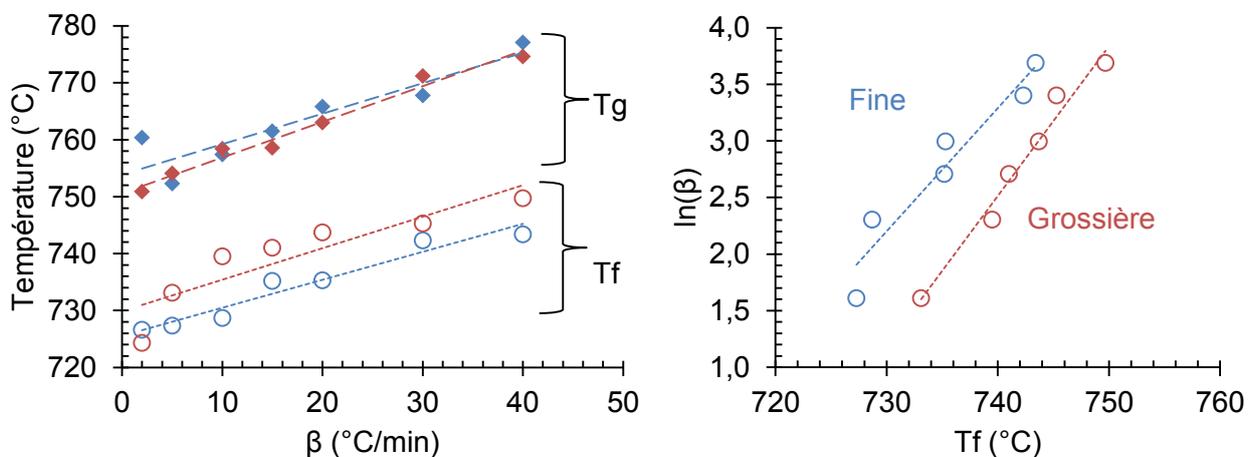


Figure 3.17 : Evolution des températures fictives et températures de transition vitreuse dans le cas des deux poudres (fine : $25 - 32 \mu\text{m}$ (marqueurs bleus); grossière : $320 - 1000 \mu\text{m}$ (marqueurs rouges)), en fonction de la vitesse de montée en température, β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) (a). Logarithme de la montée en température avec la température fictive pour les deux types de poudres (fine : $25 - 32 \mu\text{m}$; grossière : $320 - 1000 \mu\text{m}$) (b).

On remarque également sur la *Figure 3.16* que la température de pic de cristallisation est également décalée vers les plus hautes températures, mais bien plus que la température de transition vitreuse. La forme et la taille du pic de cristallisation changent drastiquement avec la vitesse de montée en température. Pour chaque courbe DSC, on calcule le volume $V(T)$ d'après la méthode décrite précédemment (*Figure 3.15*) à différentes températures (860 °C ; 870 °C ; ... ; 920 °C ; 930 °C). On peut alors obtenir le paramètre d'Avrami d'après l'équation (3.4) en traçant $\ln(-\ln(1-V))$ en fonction de $\ln(\beta)$ et en déterminant la pente (*Figure 3.18*). Les évolutions du paramètre d'Avrami avec la température, pour les deux types de poudres, sont données sur la (*Figure 3.19*).

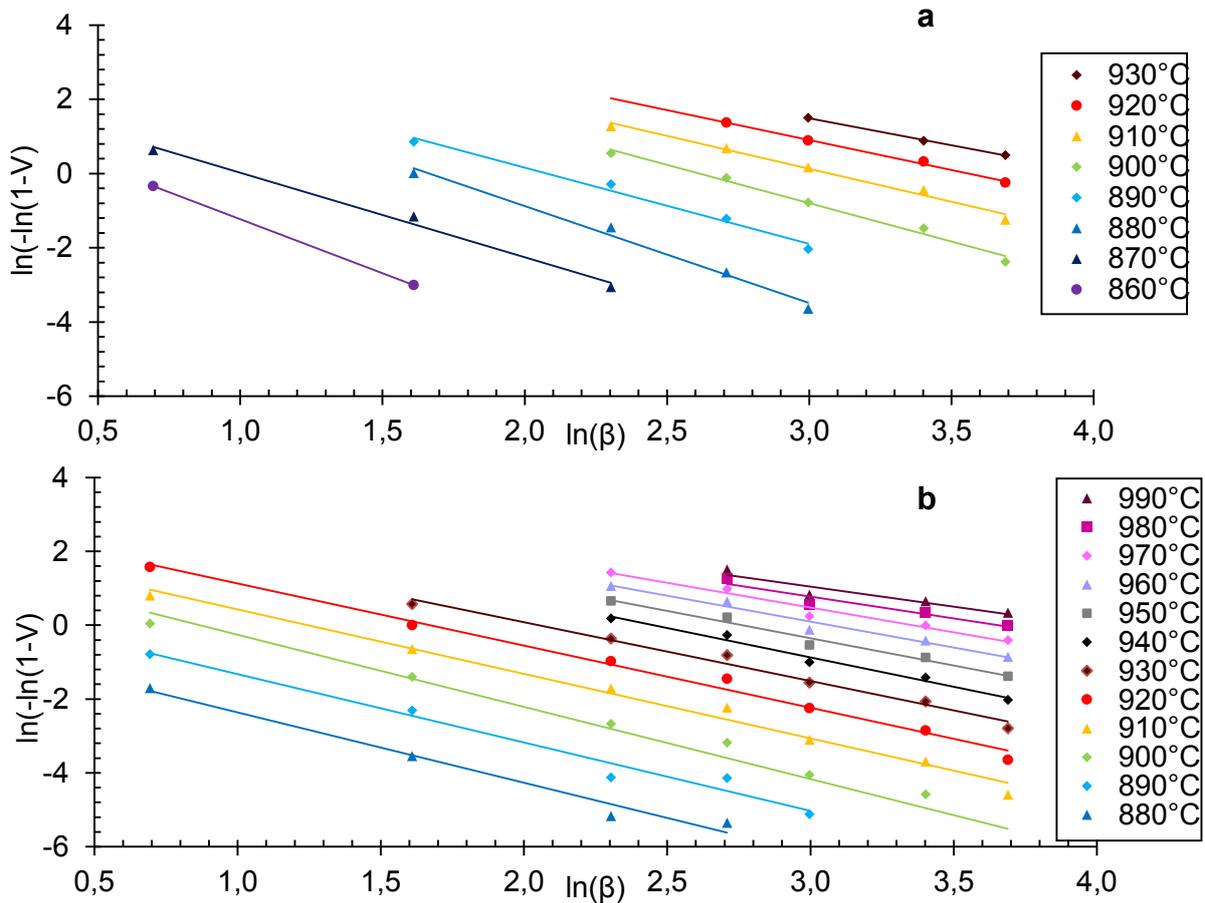


Figure 3.18 : Evolution de $\ln(-\ln(1-V))$ en fonction de $\ln(\beta)$, pour la poudre 25 – 30 μm (a) et pour la poudre 320 μm – 1 mm (b).

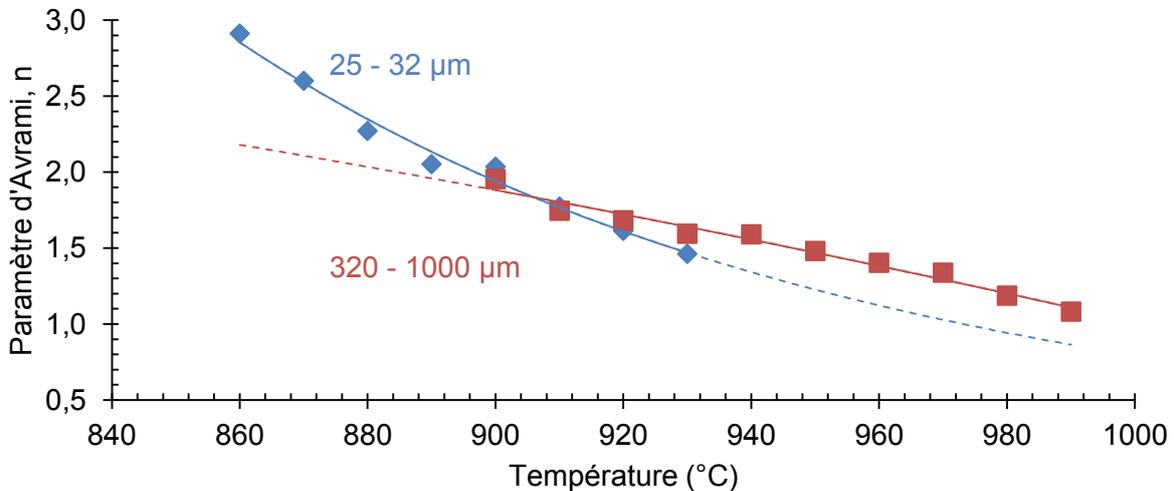


Figure 3.19 : Valeurs du paramètre d'Avrami, n (calculé d'après (3.4)), en fonction de la température, pour les deux poudres de verres étudiées, (25 – 32 μm ; 320 – 1000 μm).

L'exposant d'Avrami décroît avec l'augmentation de la température pour les deux poudres utilisées, respectivement entre 2,9 et 1,5 et entre 1,9 et 1,1 pour la poudre fine et la poudre grossière. Les moyennes sur ces intervalles respectifs sont de 2,1 pour la poudre fine sur l'intervalle [860 °C ; 930 °C] et de 1,5 pour la poudre grossière sur l'intervalle [880 °C ; 990 °C].

Il n'est pas possible de calculer le paramètre d'Avrami pour les mêmes gammes de température avec les deux poudres, les pics exothermiques sont décalés (*Figure 3.16*) et la température de pic de cristallisation est systématiquement plus importante lorsque le diamètre des grains est plus important.

En revanche lorsqu'on calcule le paramètre d'Avrami sur l'intervalle commun de température pour les deux poudres [880 °C ; 930 °C] on trouve une moyenne respective de 1,9 et 1,7 pour la poudres fine et grossière, l'écart est donc faible et proche de l'erreur de mesure. Il est difficile de donner une erreur précise sur le calcul de ce paramètre, mais on peut l'estimer aux alentours de 0,2.

Les valeurs de n peuvent être discutées d'après le *Tableau 1.4* (§ 1.4.2) si le mécanisme de cristallisation est connu [15].

Nous verrons plus tard dans ce chapitre (*Figure 3.29*) que la croissance cristalline nous indique que c'est un mécanisme de diffusion qui est présent. Ceci semble cohérent avec le fait que la composition de la phase qui cristallise ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$) n'est pas exactement celle du verre parent. L'écart de composition indique que le barium est l'espèce qui fait défaut dans le verre $0,30 \text{ BaO} - 0,2\text{TiO}_2 - 0,5 \text{ SiO}_2$ ($x = 0,2$) par rapport au cristal de fresnoite $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ et donc que la diffusion du barium est probablement l'étape limitante dans le processus de cristallisation.

n atteint également des valeurs allant de 2,9 à 1,1. Une valeur proche de 3 indiquerait une croissance volumique sous forme de sphères tandis qu'une valeur proche de 1 pourrait indiquer une croissance en surface. Les observations MEB précédentes (*Figure 3.5*), et les précédentes méthodes utilisées pour déterminer le type de cristallisation (§ 3.2.1) ne laissent que peu de doutes quant à la prédominance de la cristallisation surfacique.

Il fut déjà montré [16] que le paramètre d'Avrami ne permet pas toujours de conclure sans équivoque sur les mécanismes de cristallisation de manière aussi simple que le suggère le *Tableau 1.4* (§ 1.4.2) n peut prendre des valeurs différentes de 1 quand bien même la cristallisation est surfacique [16].

Une des explications possible aux évolutions et valeurs de n dans le cas présent est la suivante : La cristallisation est bien majoritairement surfacique. Au début de celle-ci (lorsque la température est faible), la nucléation et la croissance sont simultanées et les cristaux croissent de manière 3D. Ceci implique un paramètre d'Avrami élevé (proche de 2,5).

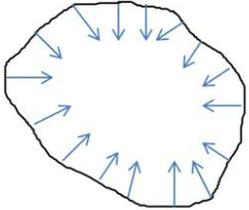
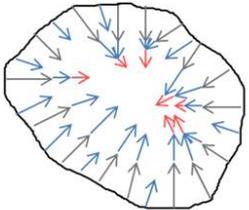
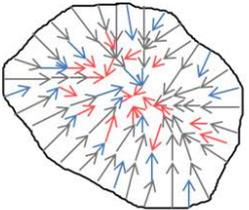
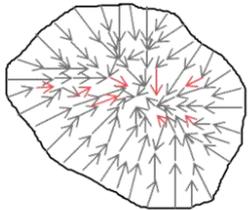
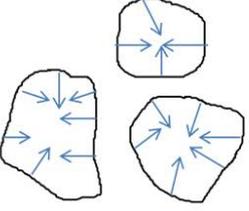
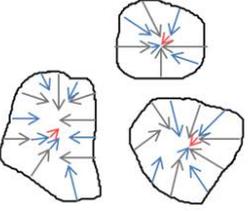
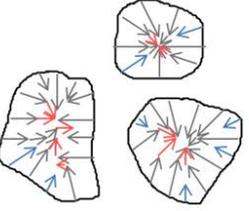
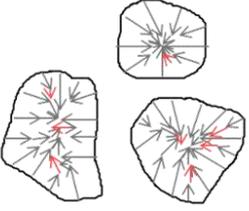
Lors de la croissance (à température moyenne), les cristaux se chevauchent ce qui rend leur croissance 3D plus difficile diminuant ainsi la valeur du paramètre d'Avrami.

Lorsque la température est très élevée et qu'aucun nouveau site de nucléation n'apparaît, les cristaux ne croissent plus qu'en une dimension et le paramètre d'Avrami s'approche de 1.

Plus les grains sont fins plus la croissance en 3D sera relativement importante devant celle en 1D en début de cristallisation. Cette idée est représentée dans le *Tableau 3.3*. La croissance en 1D, qui a lieu lors du « chevauchement » des cristaux, aura moins d'espace pour avoir lieu dans un petit grain que dans un gros grain. Les cristaux ayant nucléé et grandi au début du traitement (à faible température) n'auront plus d'espace disponible pour croître au centre du grain alors qu'il sera toujours possible que des cristaux naissent et croissent en 3D dans les sites vacants de nucléation (à la surface du grain). Globalement, la croissance en 3D sera donc plus importante dans un petit grain que dans un gros grain en début de cristallisation.

Une fois tous les sites de nucléations occupés, seule la croissance en 1D est possible, dans le gros grain comme dans le petit, est on se trouve alors dans le cas où les paramètres d'Avrami sont proches de 1 pour les deux types de poudre.

Tableau 3.3 : Schématisation de l'évolution de la nucléation et croissance dans des gros et petits grains. Les flèches bleues, rouges et grises indiquent respectivement la croissance en 3D, en 1D et l'absence de croissance (cristaux ayant déjà crus).

Début de la cristallisation (Température basse) Les premiers nucléés apparaissent à la surface et croissent en 3D	(Température moyenne) Des nucléés continuent d'apparaître. Croissance 3D et début de croissance 1D car premiers chevauchement	(Température moyenne) Derniers nucléés apparaissent. Croissance 1D majoritaire au centre du grain. Croissance 3D majoritaire près de la surface	Fin de la cristallisation (Température élevée) Pas de nucléation. Croissance uniquement en 1D
 <p>$n \approx 2 - 2,5$</p>	 <p>n diminue car croissance en 1D</p>	 <p>Croissance 1D majoritaire</p>	 <p>$n = 1$ car uniquement croissance en 1D</p>
 <p>$n \approx 2,5$</p>	 <p>n diminue car croissance en 1D</p>	 <p>n diminue moins vite car nucléation toujours présente et donc croissance en 3D majoritaire</p>	 <p>$n = 1$ car uniquement croissance en 1D</p>

C'est bien ce que l'on observe sur la *Figure 3.19*, en début de cristallisation, à température plus faible, le paramètre d'Avrami est plus élevé pour les petits grains car la cristallisation en 1D est limitée (croissance majoritaire en 3D).

Lorsque la température est plus élevée, et que tous les sites possibles de nucléations ont nucléé, seule la croissance en 1D dans le volume subsiste et les valeurs de n s'harmonisent entre gros et petits grains en tendant vers 1.

Il est également possible de calculer les énergies d'activation pour la cristallisation d'après la variation de la température de pic de cristallisation avec la vitesse de chauffe [14] [13]. L'hypothèse faite est que pour chaque vitesse de rampe, le nombre de nucléés est identique au début de la croissance. Les équations d'Ozawa et Kissinger sont respectivement (3.5 ; 3.6) :

$$\ln(\beta) = -\frac{E_c}{RT_p} + C \quad (3.5)$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E_c}{RT_p} + C' \quad (3.6)$$

Où β est la vitesse de montée en température, R la constante des gaz parfaits, C et C' des constantes. Ces équations se basent sur l'hypothèse qu'aucune nucléation n'a lieu sur l'intervalle de température considéré. La *Figure 3.20* représente l'évolution de $\ln(\beta)$ et $\ln(\beta/T_p^2)$ en fonction de $-1000/RT$, pour les différentes températures caractéristiques considérées, T_g et T_p .

La taille des particules a une influence sur les valeurs d'énergie d'activation. Lorsque la poudre est plus fine l'énergie d'activation à la transition vitreuse est plus faible. Les valeurs moyennes de E_{T_g} (calculées comme moyennes arithmétiques d'après les deux équations (3.5 ; 3.6)), est de 697 kJ.mol⁻¹ et 860 kJ.mol⁻¹ respectivement pour la poudre fine et la poudre grossière.

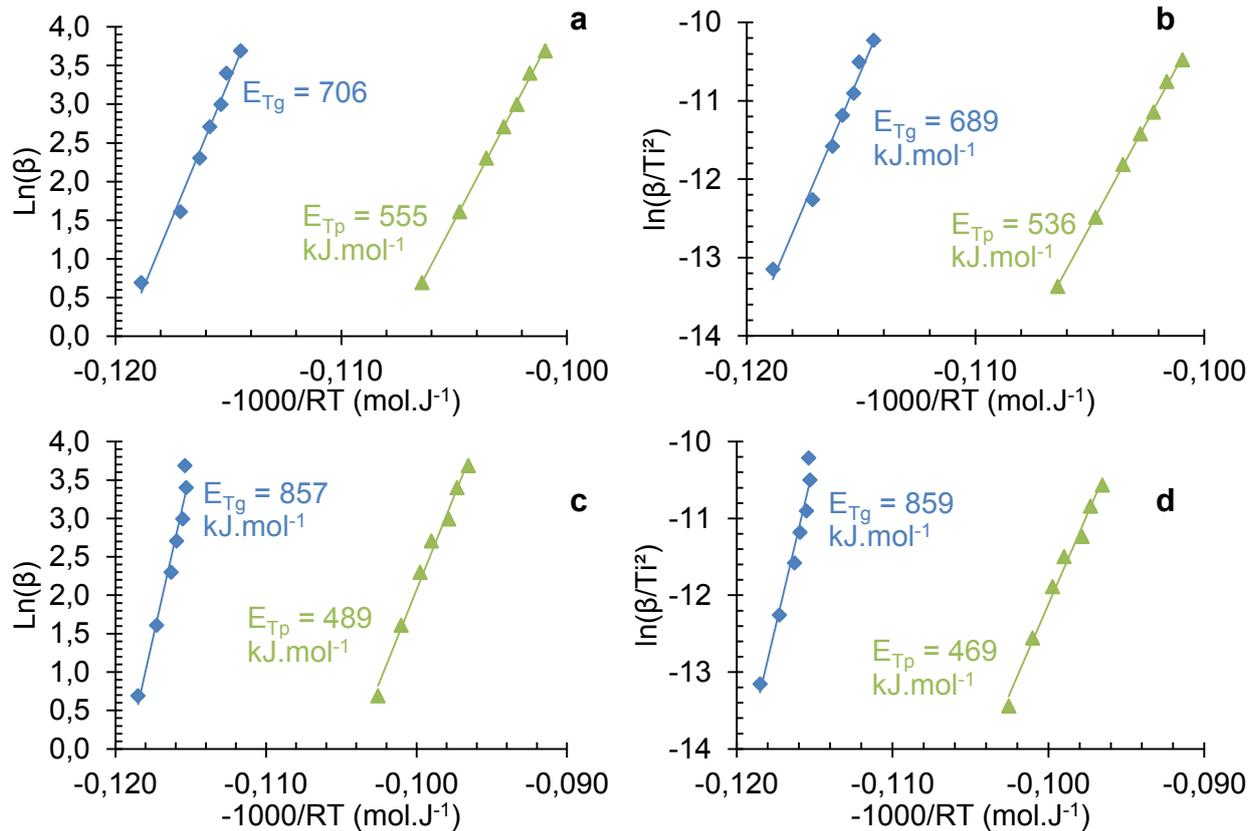


Figure 3.20 : Evolution de $\ln(\beta)$ et $\ln(\beta/T_i^2)$ en fonction de $-1000/RT$, pour T_g et T_p , pour une poudre fine (a, b) et une poudre grossière (c, d).

Cette observation est cohérente avec une cristallisation prédominante en surface puisque une énergie d'activation plus faible indique une plus grande facilité à cristalliser, et une poudre plus fine suggère une surface spécifique plus grande.

Aussi, cette observation confirme la remarque faite précédemment (§ 3.2.1) dans laquelle la décroissance du ratio $T_p^2/\Delta T_p$ (Figure 3.14) était la cause de la dépendance de E_c à la taille des grains. Cette dépendance confirme donc que l'équation d'Avrami-Bennett (3.3) [4] n'est pas toujours adaptée puisqu'elle fait l'hypothèse que l'énergie d'activation pour la cristallisation est indépendante de la taille des grains.

On peut également observer comme l'énergie d'activation est systématiquement plus faible à la T_p . Aussi, l'énergie d'activation à T_p présente une évolution avec la taille des grains inverse par rapport à celle à la T_g , puisque celle-ci est plus grande dans le cas d'une poudre plus fine. Cette observation, également faite par d'autres auteurs [16] n'est pas étonnante, puisque comme l'indique la Figure 3.13, la température de pic de cristallisation est plus élevée dans le cas d'une poudre plus grossière. Cette augmentation de la température signifie que la viscosité est plus basse, et donc la diffusion facilitée.

L'énergie d'activation pour la diffusion du barium dans des verres $3BaO - 4SiO_2$ est faible, de l'ordre de 138 kJ/mol tandis que le coefficient de diffusion est de l'ordre de $1,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $0,95T_g$ [17]. Il y a donc un fort écart entre les énergies d'activations calculées ici et celle de la diffusion du barium dans des verres $3BaO - 4SiO_2$. Il n'est pas clair d'où provient cette différence, la raison pourrait être que la diffusion du barium n'est finalement pas l'unique mécanisme ayant lieu lors de la cristallisation, une réorganisation des unités structurales est également possible.

L'énergie d'activation liée à la température de transition vitreuse peut également être comparée à l'énergie d'activation par écoulement visqueux à la transition vitreuse, $\Delta H_a(T_{g\eta})$. Dans le chapitre précédent (§ 2.4.3), nous avons trouvé $\Delta H_a(T_{g\eta}) = 1142 \text{ kJ.mol}^{-1}$. L'énergie d'activation pour la cristallisation est donc bien plus faible pour la cristallisation que celle pour l'écoulement visqueux (à T_g). L'une des explications provient du volume libre des unités structurales mobiles. Il est probable

que les unités mobiles dans le cas de l'écoulement visqueux aient un volume d'activation plus important que dans le cas de la cristallisation.

Il existe plusieurs moyens d'estimer ce volume d'activation. Il est en effet possible de le calculer depuis l'enthalpie libre d'activation, ΔG_a , et la contrainte appliquée, σ , tel que (3.7) [18] :

$$\Delta G_a = \left| \frac{\partial V}{\partial \sigma} \right|_T \quad (3.7)$$

Ainsi, l'obtention de ce volume nécessite la réalisation d'essai de fluage à différentes contraintes appliquées. Une autre manière d'obtenir le volume des unités structurales mises en jeu dans l'écoulement provient d'un modèle considérant ce volume, ainsi que le module d'élasticité, indépendants de la température [19].

3.2.3. Détermination de la température optimum de nucléation/croissance

Afin de déterminer la température optimale de nucléation, T_n , c'est-à-dire la température pour laquelle la vitesse de nucléation est la plus élevée, la méthode de A. Marotta a été utilisée [18]. Celle-ci consiste à chauffer une poudre de verre broyée (la même que précédemment) à une température potentielle de nucléation T_{ni} pendant un certain temps, ici 120 minutes. L'équation (3.8) nous donne alors le taux de nucléation, I_0 :

$$\ln(I_0(T)) = \frac{E_c}{R} \left(\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_p^0} \right) + C \quad (3.8)$$

Où E_c est l'énergie d'activation pour la cristallisation, T_p est la température du pic de cristallisation obtenu après un plateau isotherme à une possible température de nucléation, T_{ni} , T_p^0 est la température du pic de cristallisation pour le verre d'origine, R la constante des gaz parfaits et C une constante.

La température pour laquelle le ratio $(1/T_p - 1/T_p^0)$ est maximal est définie comme la température optimale de nucléation, T_n . Expérimentalement, 50 mg de verre broyé et de granulométrie contrôlée (100 - 200 μm) sont insérés dans un creuset en platine qui est ensuite disposé dans la DSC. Ce creuset ainsi que la référence sont chauffés à 40 °C/min jusqu'à 650 °C. Après 10 minutes de palier la température est montée à 10 °C/min à une température potentielle de nucléation, T_{ni} . Après 120 minutes de palier, elle est élevée jusqu'à $T \gg T_p^0$ soit 1100 °C.

De manière similaire il est possible d'obtenir la courbe de croissance en utilisant la méthode de C.S. Ray et D.E. Day [21]. Pour ce protocole 50 mg sont broyés et insérés dans le creuset en platine de la DSC. La température est montée à 650 °C et y est maintenue 10 minutes. Puis la température est montée à une température potentielle de croissance T_{ci} , à 20 °C/min, où elle est maintenue 5 minutes. La température est ensuite redescendue sous T_g à une vitesse de 40 °C/min et y est maintenue 5 minutes. La vitesse de montée jusqu'à T_{ci} et la descente à T_g doivent être importantes car cela permet de limiter la nucléation et la croissance durant ces rampes. Cependant, une vitesse trop importante a tendance à induire un dépassement de température trop important (over-shoot), qui aurait posé également problème. La vitesse choisie fut donc de 20 °C/min.

Dans la méthode de Ray & Day l'aire sous le pic exothermique est mesurée. On peut alors tracer la différence $\Delta A = A_0 - A$ pour obtenir la courbe de croissance. A est l'aire sous le pic après le traitement thermique tandis que A_0 est l'aire sous le pic de cristallisation du verre n'ayant subi aucun traitement thermique. Pour l'ensemble de ces analyses DSC, il est important que la poudre soit similaire entre toutes les analyses, celle-ci a donc été tamisée entre 100 et 200 μm . Des exemples de cycles thermiques sont données sur la *Figure 3.21*. Les deux courbes de cette figure proviennent des mesures thermiques lors d'analyses à $T_{ni} = 780$ °C et $T_{ci} = 840$ °C. Sur les *Figure 3.22* et *Figure 3.23* apparaissent les pics exothermiques de cristallisation des analyses DSC obtenues respectivement avec les méthodes de Marotta et Ray & Day.

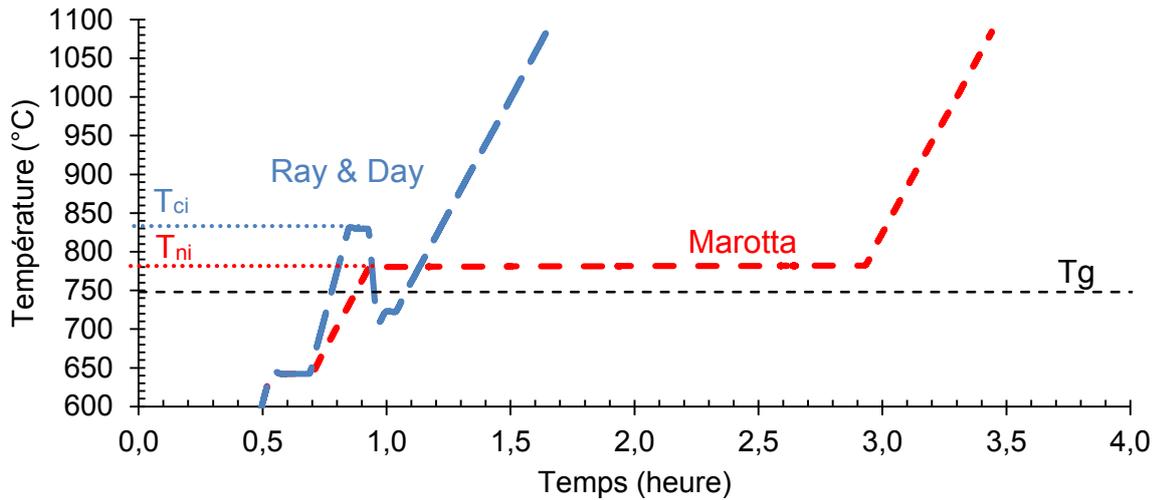


Figure 3.21 : Mesures de température au cours d'analyses DSC pour les cycles thermiques des méthodes de Marotta et Ray & Day, les températures respectives T_{ni} et T_{ci} sont de 780 °C et 840 °C.

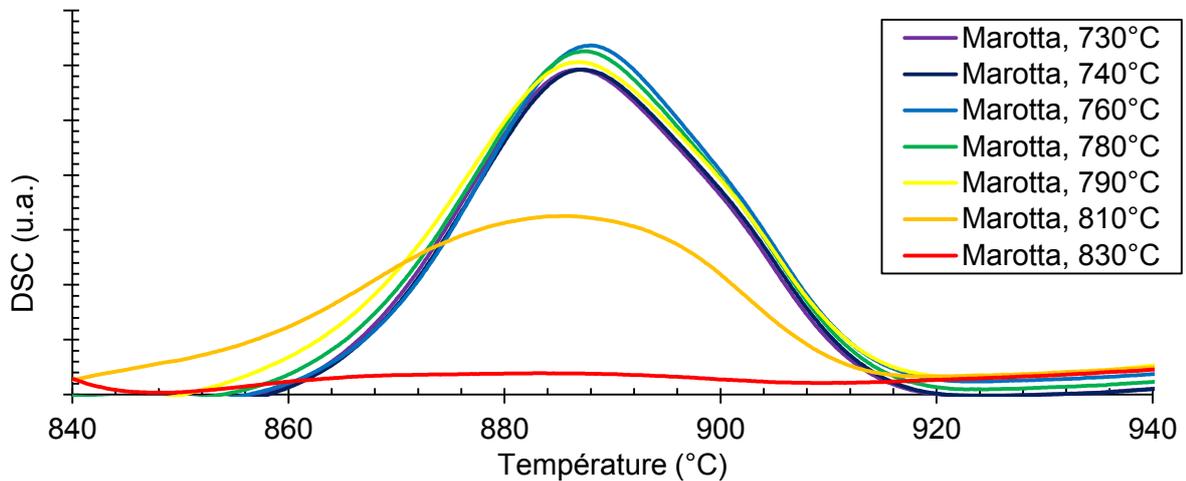


Figure 3.22 : Courbes DSC de plusieurs échantillons de nuance $x = 0,20$ ayant subi un traitement thermique de 2 heures à différentes températures T_{ni} en suivant un cycle thermique type Marotta.

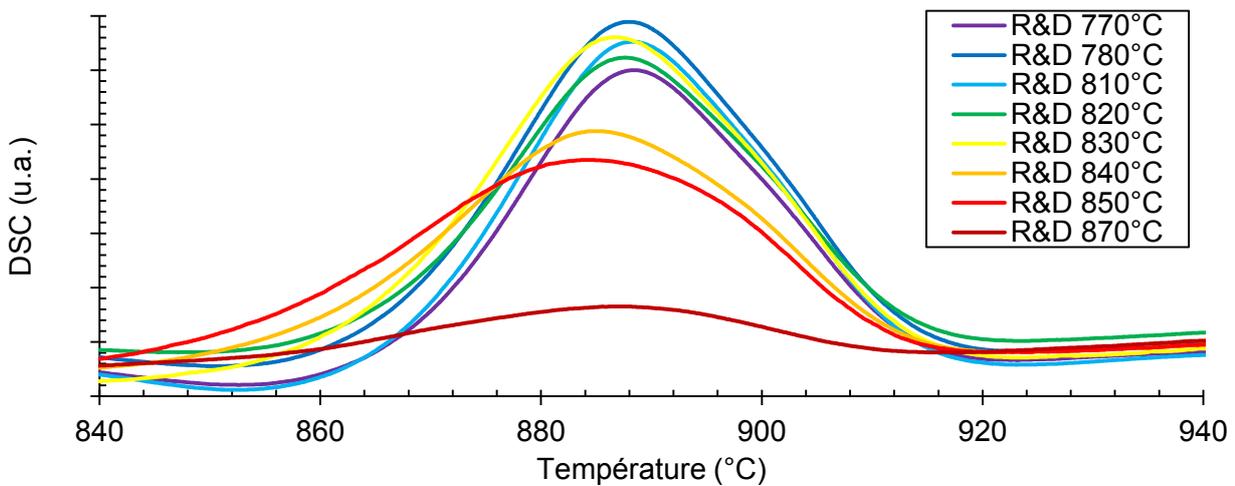


Figure 3.23 : Courbes DSC de plusieurs échantillons de nuance $x = 0,20$ ayant subis un traitement thermique de 5 minutes à différentes températures T_{ci} en suivant un cycle type Ray & Day.

On peut alors calculer les différences $(1/T_p - 1/T_p^0)$ et $A - A_0$ et les représenter en fonction de la température de traitement, T_{ni} et T_{ci} (Figure 3.24).

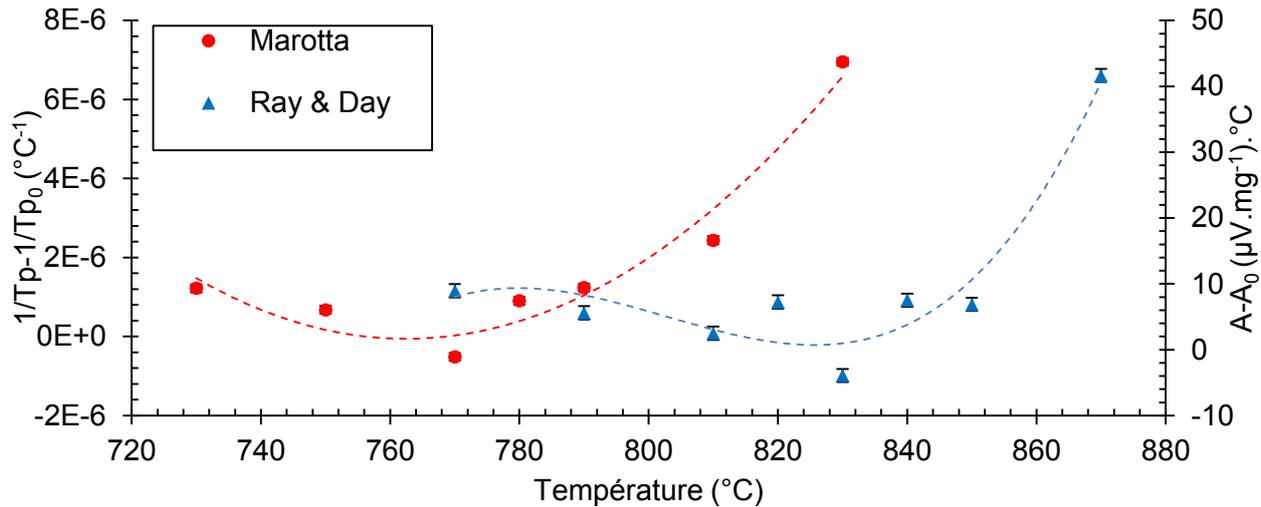


Figure 3.24 : Courbe de nucléation (rouge) et croissance (bleu) pour le verre $x = 0,20$, les lignes pointillées sont des guides pour les yeux.

Le choix du temps de traitement de nucléation, T_{ni} , est très important. Ici, les différences des inverses de température de pic de cristallisation sont très faibles (l'écart maximum avec la courbe du verre parent est de 6 °C). Pour un temps de traitement thermique plus faible, par exemple 30 minutes, il serait impossible de déterminer la température optimale de nucléation, T_n .

On remarque d'après la courbe de nucléation que le maximum se situe au-delà de 780 °C, température à partir de laquelle l'écart avec la température de pic de cristallisation de l'échantillon non traité, Tp^0 , commence à augmenter. Comme on peut le voir sur la Figure 3.22 il n'est plus possible de déterminer la température du pic de cristallisation pour les essais de Marotta lorsque la température T_{ni} est trop importante (> 830 °C).

La croissance a alors déjà commencé et l'énergie de cristallisation est plus faible, le pic s'affaïsse, rendant impossible la lecture de sa température maximale. Une des solutions permettant d'obtenir des points au-delà de 830 °C serait de réduire le temps de traitement thermique, ce qui est incompatible avec la lecture de la différence de température, qui serait alors trop faible. La température optimale de nucléation T_n se situe donc au-delà de 830 °C.

Pour ce qui est de la courbe de croissance, on observe une forte augmentation autour de 850 °C, on peut donc en conclure que la température de croissance, T_c , se situe au-delà de 870 °C. On observe également que la différence d'aire augmente dès 830 °C, température à laquelle la croissance a donc probablement déjà débuté.

La nucléation et la croissance ont donc lieu parallèlement. Il est connu [22] qu'il est courant de trouver une T_n bien au-delà de la température de transition vitreuse lorsque la cristallisation est de surface, la T_n est alors plus proche de la T_m que de la T_g . Inversement lorsque la cristallisation est volumique, cette température optimale T_n est proche de T_g . Ceci confirme donc que la cristallisation prédominante ici est la cristallisation surfacique.

Il fut choisi de réaliser des traitements thermiques à un seul palier. La température de traitement fut sélectionnée entre 800 et 810 °C. A cette température, la nucléation a déjà lieu sans que la croissance ne débute. Il est théoriquement possible de contrôler la nucléation pour obtenir une grande quantité de cristaux de petites tailles, favorisant ainsi la transparence du matériau final. La maîtrise de la nucléation passe alors par la connaissance de la cinétique des phénomènes de dévitrification.

3.3. Cinétique de cristallisation

3.3.1. Estimation de la vitesse de nucléation

Il est également possible d'étudier de quelle manière évolue qualitativement le nombre de nucléis en étudiant simplement la différence $T_p^0 - T_p$ en fonction du temps de traitement thermique lorsqu'un échantillon est maintenu à une température potentielle de nucléation (ici 800 °C) [20].

La Figure 3.25 donne l'allure de ces différentes courbes DSC tandis que la Figure 3.26 donne l'évolution des différences $T_p^0 - T_p$ et $A - A_0$ en fonction du temps de traitement.

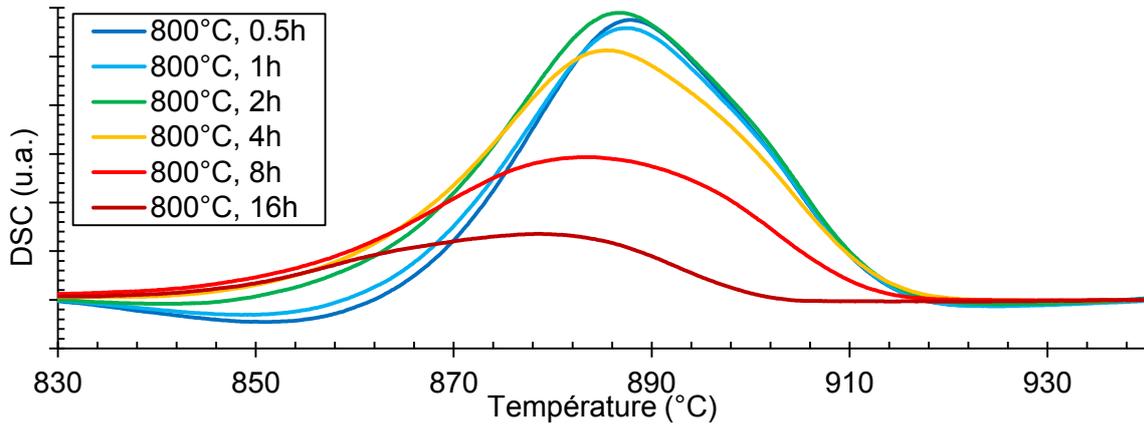


Figure 3.25 : DSC d'échantillons de poudre de verre $x = 0,20$ maintenue à 800 °C pendant différents temps de palier.

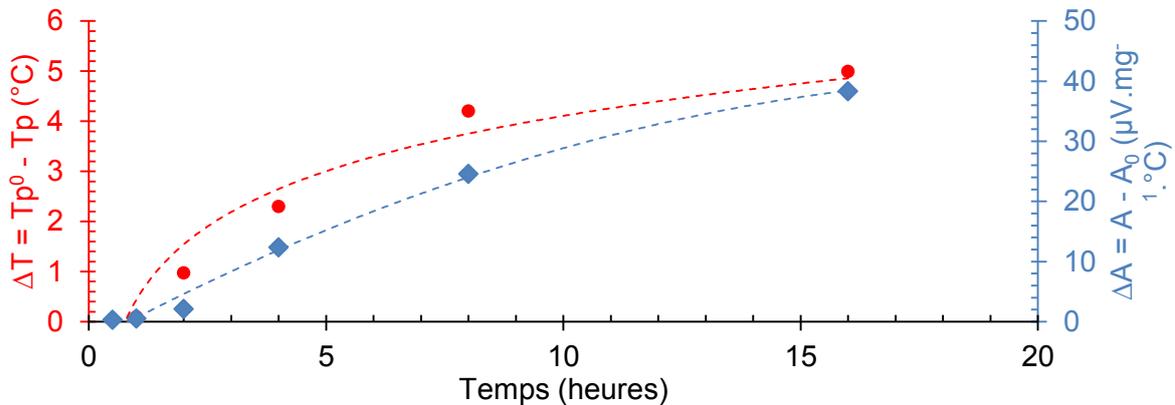


Figure 3.26 : $T_p^0 - T_p$ et $A - A_0$ en fonction du temps de traitement à 800 °C, les lignes pointillées sont des guides pour les yeux.

Cette courbe permet de se rendre compte de la cinétique de nucléation lors d'un traitement à 800 °C. Même après 16 heures de traitement thermique, la nucléation n'est pas encore terminée. Il fut impossible de procéder à des analyses DSC pour une durée supérieure à 16 heures. Il est également possible d'estimer la vitesse de nucléation, I , en étudiant l'évolution temporelle de la fraction volumique cristallisée, f , en suivant l'expression [23] [24] (3.9) :

$$I = \frac{f}{V_{\text{nucléi}}(t).t} \tag{3.9}$$

Où $V_{\text{nucléi}}$ est le volume d'une cristallite et t le temps de traitement thermique. Il est possible de calculer cette fraction volumique en utilisant l'expression [25] (3.10) :

$$f = \frac{\rho_{\text{ech}} - \rho_{\text{verre}}}{\rho_{\text{cristal}} - \rho_{\text{verre}}} \tag{3.10}$$

Où ρ_{ech} est la densité de l'échantillon traité thermiquement, ρ_{verre} celle du verre et $\rho_{cristal}$ celle de la phase cristalline étudiée. Ici nous prendrons respectivement 4,43 g.cm⁻³ et 3,90 g.cm⁻³ pour la densité de la phase cristalline et du verre. Plusieurs échantillons furent traités thermiquement dans un four électrique à la température de 800 °C ± 5 °C pendant différents temps de traitement.

Pour chaque temps de traitement, deux échantillons furent traités et leur masses volumiques furent mesurées 5 fois de suite au densimètre à poussée d'Archimède utilisé précédemment (équation 2.22). La *Figure 3.27* donne l'évolution temporelle de la fraction volumique calculée d'après l'équation (3.10).

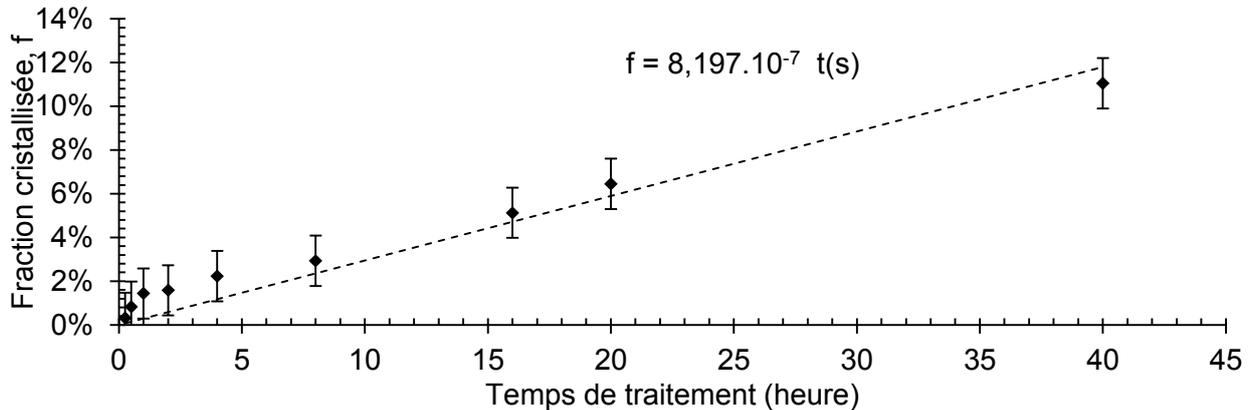


Figure 3.27 : Evolution de la fraction volumique cristallisée avec le temps, la ligne pointillée est une régression linéaire.

La fraction volumique cristallisée semble évoluer de manière linéaire pendant au moins 40 heures. On peut décrire son évolution par une fonction telle que (3.11) :

$$f(\%) = 8,197 \cdot 10^{-7} t(s) \quad (3.11)$$

En considérant les nucléis comme des sphères parfaites on peut écrire que le volume d'un nucléi s'écrit (3.12) :

$$V_{nucléi}(t) = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D(t)}{2} \right)^3 \quad (3.12)$$

Des observations au MEB peuvent également apporter des informations quant à la cinétique de dévitrification.

3.3.2. Observations de la croissance cristalline au MEB

Afin de quantifier l'évolution des cristaux avec le temps, les échantillons traités à 800 °C pour différents temps ont été observés au MEB (*Figure 3.28* & *Figure 3.30*). Sur la *Figure 3.28* on voit clairement un agrandissement de la taille des cristaux avec le temps.

Cela signifie que la croissance a débuté à cette température. Chose inattendue puisque la courbe de croissance indiquait un début de croissance cristalline plus tardif (*Figure 3.24*). Afin de calculer la vitesse de nucléation, il est donc nécessaire d'estimer la taille des cristallites en fonction du temps.

On prendra en compte celle-ci en considérant la cinétique de croissance des cristaux, c'est-à-dire en prenant $V_{nucléi}$ dynamique. La dimension des cristaux a été mesurée par traitement d'image sur une grande quantité de cristaux (entre 50 et 100), pour chaque temps de traitement. Leur diamètre moyen est donné sur la *Figure 3.29*.

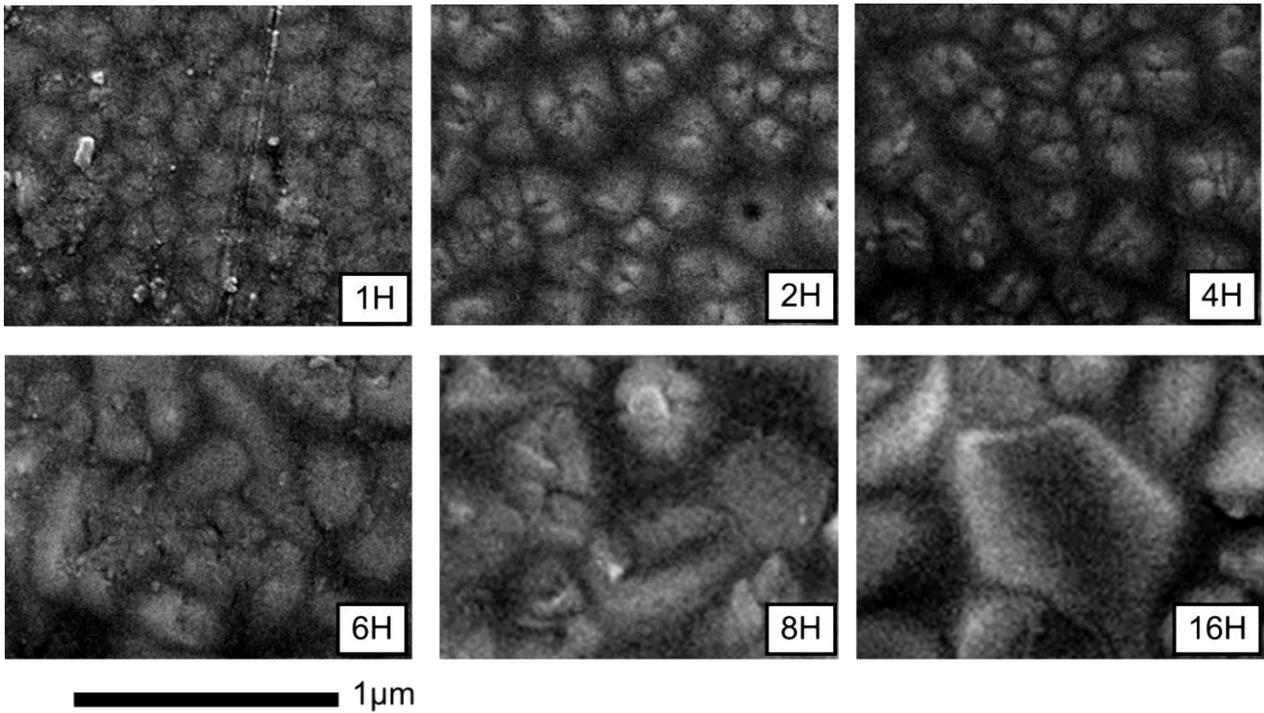


Figure 3.28 : Clichés MEB obtenus sur la surface d'échantillons $x = 0,20$ ayant été soumis à un traitement thermique de 800 °C pendant différentes durées.

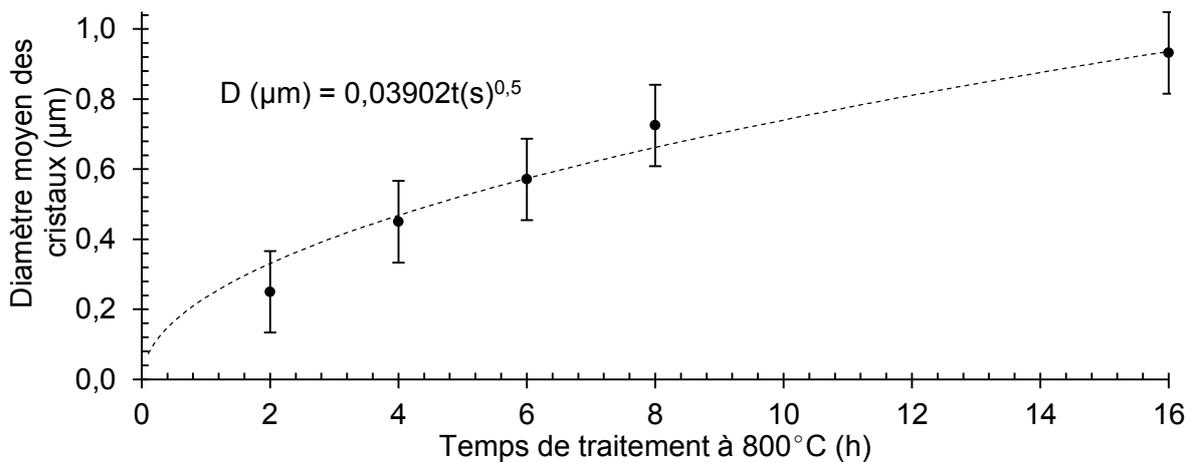


Figure 3.29 : Evolution du diamètre moyen des cristaux avec le temps de traitement thermique à 800 °C . D'après analyse d'image MEB.

On peut alors modéliser (avec un coefficient de régression R^2 de 0,9598) l'évolution du diamètre des cristaux avec une fonction est telle que (3.13) :

$$D(\mu\text{m}) = 0,03902t(\text{s})^{0,5} \quad (3.13)$$

La dimension cristalline évolue donc en $t^{-0,5}$ ce qui signifie que le taux de croissance cristalline évolue en $t^{0,5}$. D'après l'étude bibliographique (Tableau 1.4), cela signifierait que le mécanisme contrôlant la cristallisation serait principalement la diffusion.

La Figure 3.30 présente des photos obtenues par MEB et microscopie optique de la tranche de ces échantillons. La profondeur de la couche cristalline, P , est donnée pour chaque temps de traitement. Pour l'observation, les échantillons ont été brisés en deux afin d'observer la tranche, de la même manière que précédemment (§ 3.1.3).

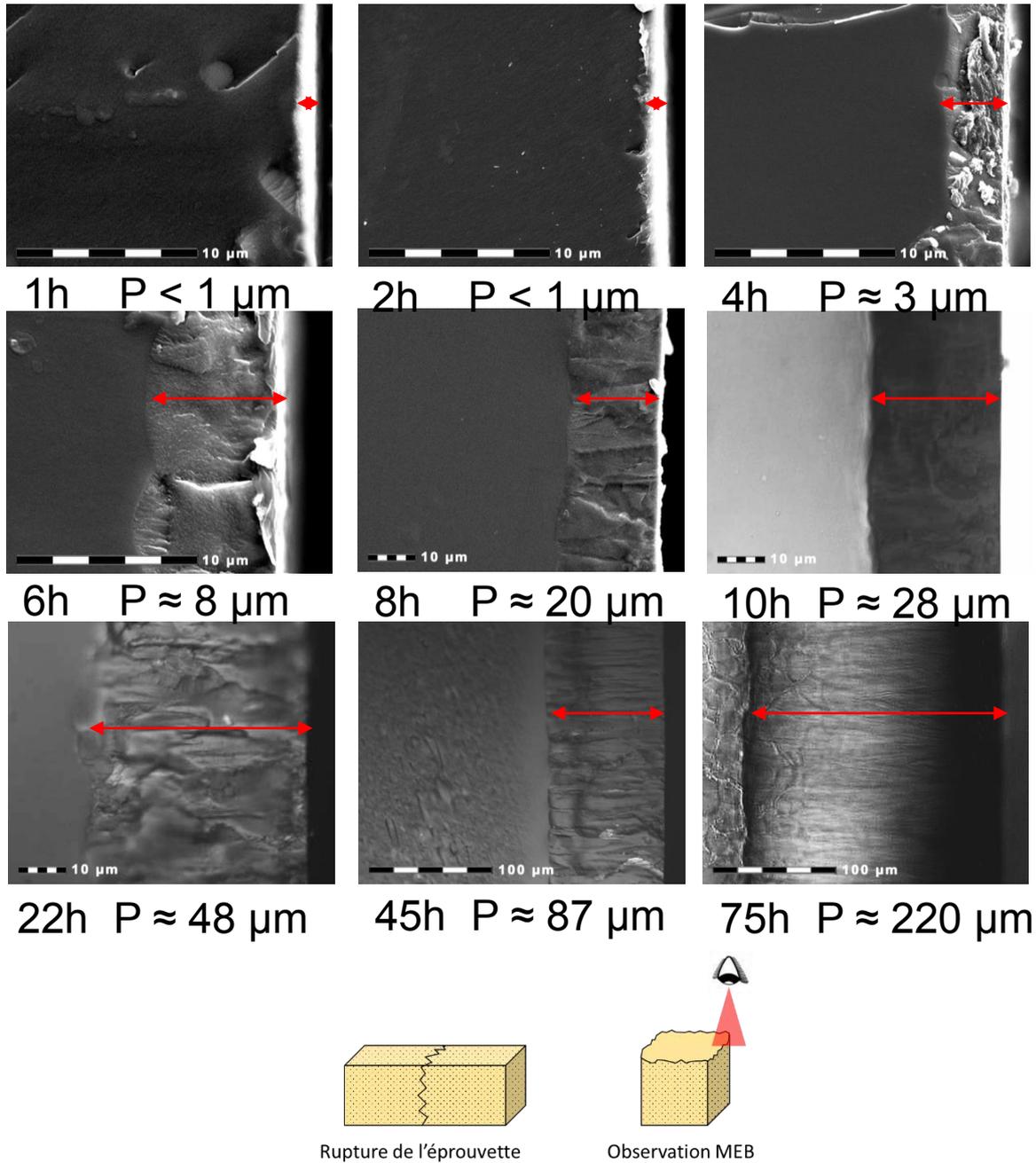


Figure 3.30 : Clichés MEB obtenus sur la tranche d'échantillons $x = 0,20$ ayant été soumis à différents temps de traitement thermique à 800 °C.

Pour une durée d'une et deux heures, il est difficile de mesurer la profondeur des cristaux tant celle-ci est faible. Au-delà de 8 heures, les cristaux semblent pénétrer davantage dans le volume, si bien qu'à 75 heures. La couche fait plus de 200 μm d'épaisseur. La profondeur de la zone cristallisée est reportée pour chaque cliché ci-dessus, et son évolution avec le temps est tracée sur la Figure 3.31.

Il semble d'après ces résultats que la profondeur des cristaux (en μm) évolue selon une loi puissance du type (3.14) :

$$P(t) = 0,2899t(h)^{1,6296} \quad (3.14)$$

Les cristaux croissent donc également dans le volume à partir de la surface de l'échantillon, et ne semblent pas avoir l'apparence d'une sphère. Sur le cliché pris à 75 heures de traitement thermique, il semblerait que ceux-ci aient une forme conique.

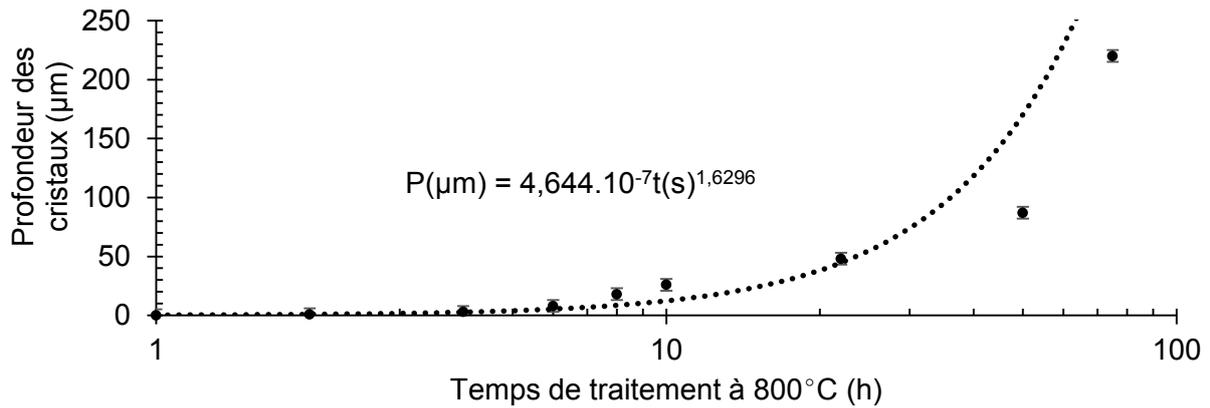


Figure 3.31 : Evolution de la profondeur des cristaux d’après les observations au microscopique MEB et optique (Figure 3.30) sur les échantillons $x = 0,20$ traités à 800 °C . La ligne pointillée est obtenue avec une fonction puissance.

On pourrait alors décrire leur volume $V_{\text{nucléi}}$ tel que (3.15) :

$$V'_{\text{nucléi}}(t) = \frac{1}{3} P(t) * \pi \left(\frac{D(t)}{2} \right)^2 \quad (3.15)$$

D’après ces expressions (3.13 ; 3.14 ; 3.15), il est possible de remonter à la vitesse de nucléation $I(t)$. Cette évolution a également été tracée en supposant que les cristaux aient une forme cylindrique (Figure 3.32).

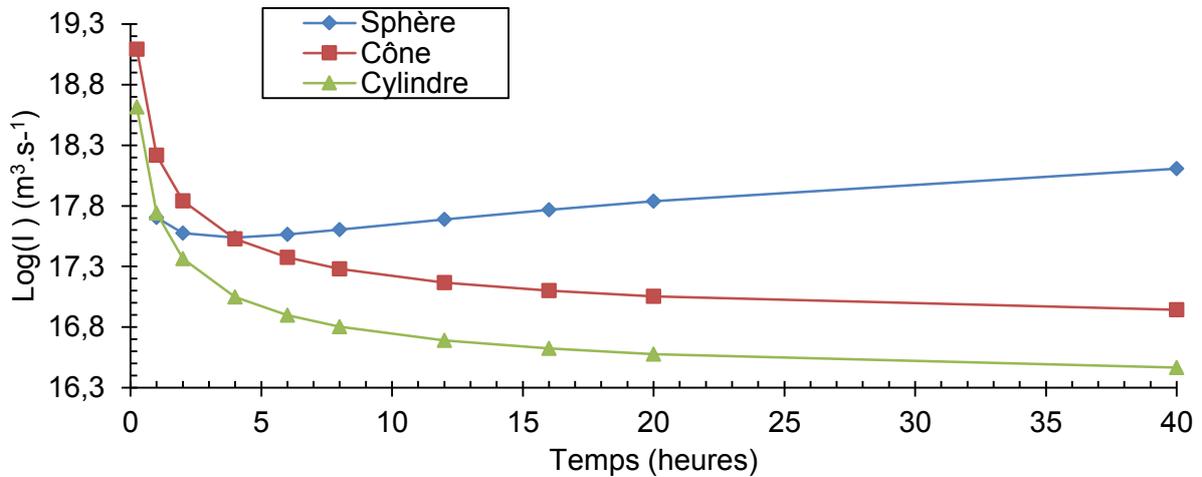


Figure 3.32 : Evolution du logarithme de la vitesse de nucléation, I , à 800 °C , en fonction du temps de traitement, calculée en supposant des particules sphériques, coniques ou cylindriques.

Dans le cas de cristaux sphériques, la vitesse de nucléation augmente après 3 heures de traitement. La cinétique de vitesse de nucléation semble plus appropriée dans le cas de cristaux de forme cylindrique et conique, toutefois, d’après les observations MEB (Figure 3.30), c’est la forme conique qui semble la plus probable.

La nucléation atteint alors des vitesses de l’ordre de $10^{16} - 10^{17}\text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ et tend à diminuer avec le temps, ce qui semble plus réaliste. Ces vitesses de nucléations sont de l’ordre de grandeur de celles calculées par d’autres auteurs dans ce système. Par exemple, il est possible d’atteindre des vitesses de l’ordre de $10^{17}\text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ pour des verres $2\text{BaO} - \text{TiO}_2 - 2\text{SiO}_2$ [26], c’est-à-dire de la composition stœchiométrique de la fresnoite.

Il faut toutefois prendre ces résultats avec précaution, en effet, les erreurs de mesure sont nombreuses et s'accroissent, sur la mesure de l'épaisseur, de la dimension des cristaux, de la densité, de plus, les lois utilisées pour ce calcul sont empiriques. La vitesse de nucléation est probablement surestimée dans notre cas. D'autres techniques expérimentales peuvent rendre compte de la cinétique de croissance d'une couche cristalline dans un volume vitreux. C'est par exemple le cas de la spectroscopie Raman.

3.3.3. Suivi de la cinétique par spectroscopie Raman

Une éprouvette de verre $x = 0,20$ a été soumise à un traitement thermique à 800 °C pendant 8 heures afin d'obtenir une couche cristalline de l'ordre de 14 à 20 μm d'épaisseur. Cette éprouvette a ensuite été analysée par spectroscopie Raman de deux manières différentes (*Figure 3.33*).

Dans les deux cas, l'échantillon est placé sur une platine qui est ensuite soumise à un déplacement afin de balayer la surface ou la profondeur de l'échantillon avec la zone focale du faisceau incident Raman.

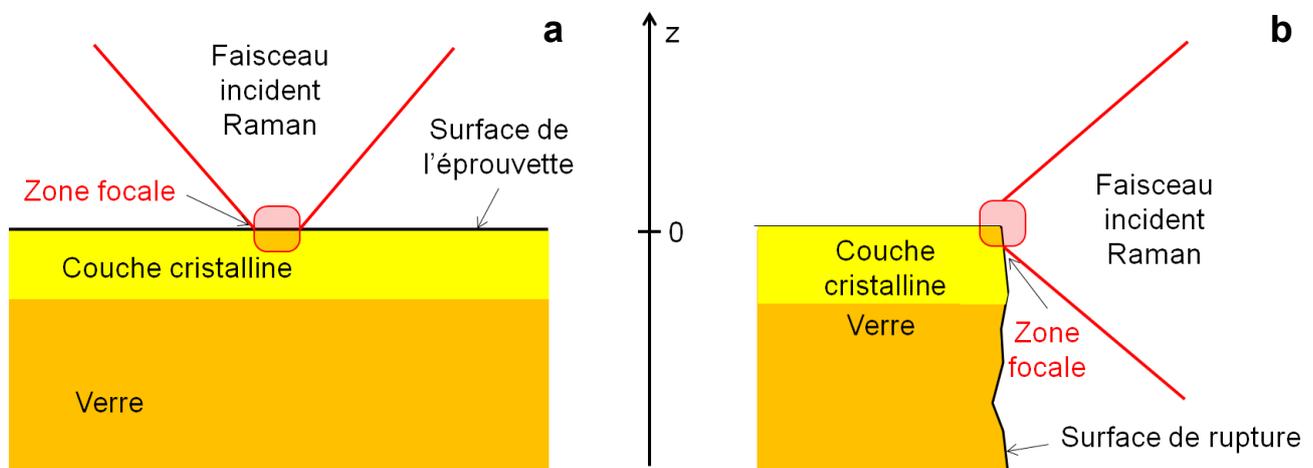


Figure 3.33 : Schéma de l'observation Raman sur la couche cristallisée, déplacement en profondeur (a), déplacement transversal (b).

Dans le premier cas (a), la platine est déplacée verticalement (le long de l'axe z), ce qui permet de sonder la profondeur de l'éprouvette, dans le deuxième cas, l'éprouvette a été brisée en deux comme précédemment (§ 3.1.1) et est sondée latéralement (b). Les deux méthodes possèdent leurs avantages et inconvénients, dans le premier cas, l'éprouvette reste intacte et la surface est parfaitement plane, toutefois la méthode présente certaines limites. Tout d'abord, plus la zone focale est profonde dans l'échantillon, plus le faisceau perd en intensité, ceci est d'autant plus vrai que le matériau absorbe la lumière.

A l'issue de l'expérience, il y aura alors un décalage des raies en intensité qu'il sera d'autant plus difficile de normaliser qu'il est difficile de différencier la contribution de la couche cristalline de la contribution du verre dans l'absorption du matériau. Un deuxième problème vient du fait que, dû à la différence d'indice de réfraction entre l'air, la couche cristallisée et le verre, le centre de la zone focale observée n'est pas exactement à l'endroit attendu (La *Figure 3.34* représente cette idée).

Un autre inconvénient est la déformation de la zone focale. Dans le cas ordinaire, celle-ci a une forme de cube arrondi, seulement, lorsque le faisceau pénètre l'éprouvette, et dû à la différence d'indice de réfraction et le changement d'angle du faisceau, celle-ci va se déformer pour prendre une forme plus allongée ou aplatie (selon la différence d'indice de réfraction). Il en résulte un signal moins précis.

Dans le deuxième cas (*Figure 3.33 (b)*), lorsque le faisceau incident est balayé le long de la surface de rupture de l'éprouvette, aucune de ces déformations optiques n'a lieu. En revanche, tout comme précédemment (§ 2.1.3), pour briser l'éprouvette une fissure est amorcée à la scie diamantée puis, l'éprouvette est soumise en flexion. Il en résulte une surface non parfaitement plane et il est donc difficile de l'orienter correctement pour qu'elle soit perpendiculaire au faisceau incident. De plus, la surface présente des aspérités qui peuvent perturber le signal.

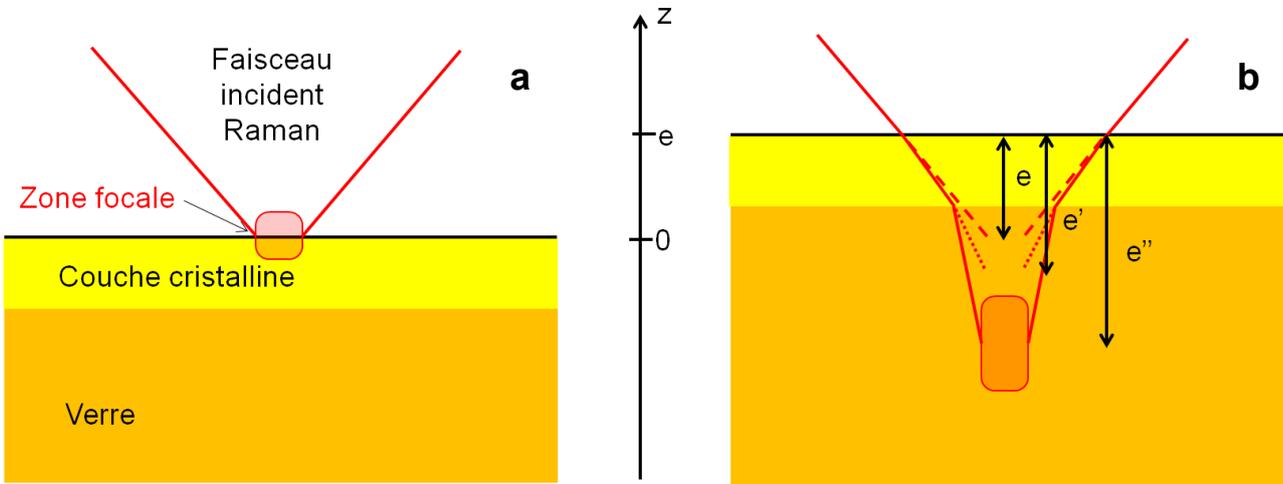


Figure 3.34 : Schéma de l'observation Raman sur la couche cristallisée en balayage en profondeur, initialement la zone focale est située au niveau de la surface, la platine de déplacement est à 0 (a). Lors du balayage en profondeur, la platine se déplace verticalement selon l'axe z (b). Si la platine se déplace d'une distance e , la zone focale elle ne sera pas à une distance e de la surface mais à une distance e'' à cause des différences d'indices de réfraction (air/couche cristalline/verre). De plus, la zone focale sera déformée ce qui perturbe d'autant plus la mesure.

Un bon moyen d'étudier la couche cristalline par spectroscopie Raman est donc de combiner ces deux méthodes. Les spectres ont été obtenus avec un objectif x100 d'une ouverture numérique de 0,80 avec une longueur d'onde incidente de 633 nm. La largeur de la zone focale est estimée d'environ 1 μm . Le pas d'acquisition est d'un spectre par μm .

La *Figure 3.35* représente l'ensemble de ces spectres en fonction de la distance parcourue par la platine dans les deux cas (vertical et en profondeur). Un laser est utilisé pour repérer la surface de l'éprouvette dans le cas du déplacement en z. Ainsi, c'est lorsque le faisceau est focalisé sur la surface que le laser est réfléchi et qu'on voit apparaître son pic sur le spectre Raman, il permet donc de repérer la surface et de tarer le 0 selon l'axe z.

Sur la *Figure 3.35* on peut facilement distinguer la partie cristallisée de la partie amorphe. En effet, la partie cristallisée présente des bandes bien plus fines et intenses que la partie amorphe. On remarque également que l'interface entre ces deux bandes est bien plus nette lors du balayage vertical (a) que du balayage latéral (b), ceci est dû aux effets discutés plus haut (*Figure 3.34*).

On peut également estimer l'épaisseur de la couche cristallisée, d'après la *Figure 3.35 (a)* celle-ci semble faire 7 μm . Il est plus difficile de mesurer celle-ci sur la *Figure 3.35 (a)* étant donné que l'interface est moins nette.

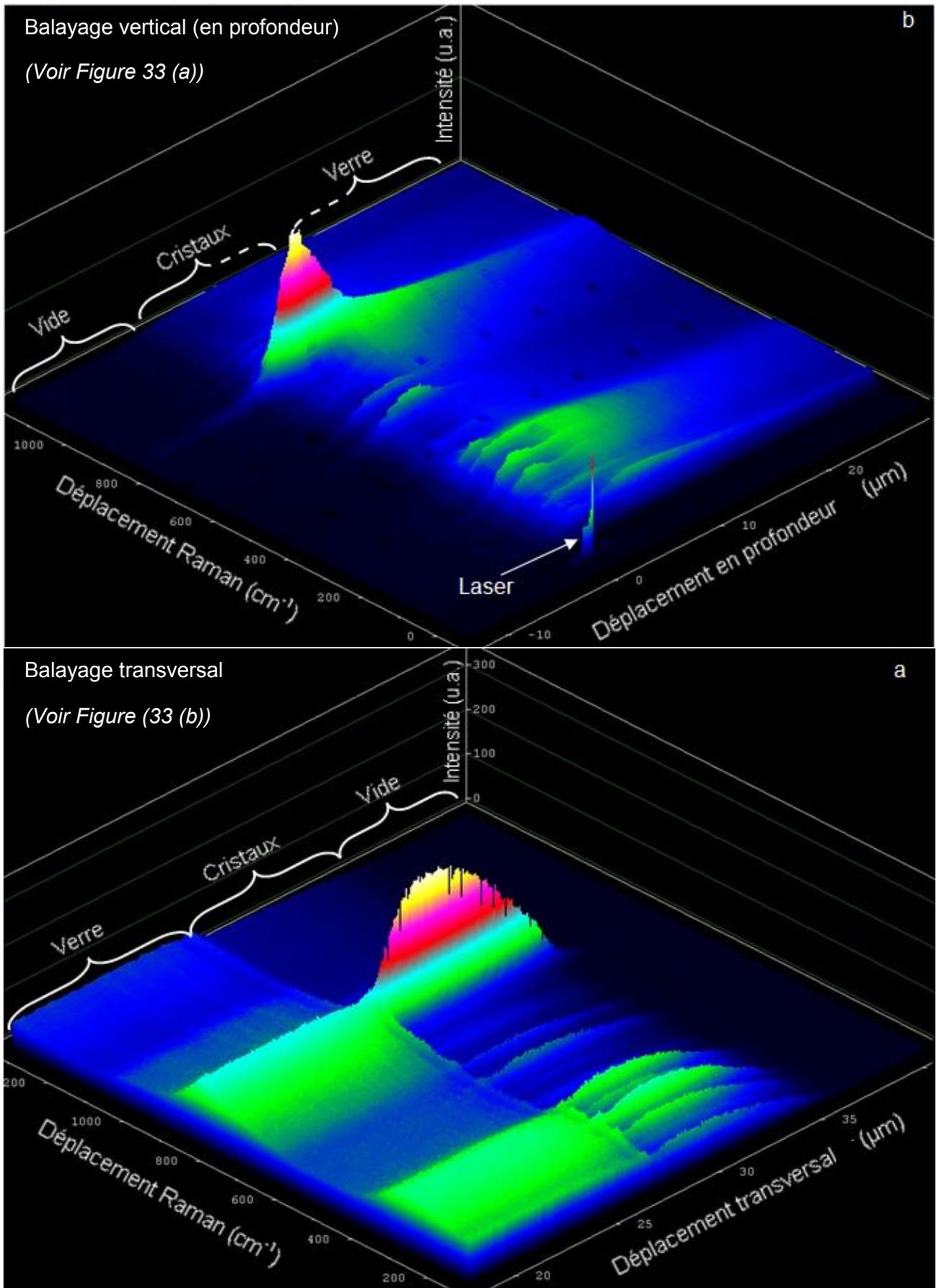


Figure 3.35 : Ensemble des spectres acquis par spectroscopie Raman en balayage en profondeur (a) et latéral (b).

Afin d'y voir plus clairement, certains de ces spectres ont été normalisés (par rapport à leur raie la plus intense) et représentés sur la *Figure 3.36*, dans le cas du balayage profondeur (a) et en latérale (b).

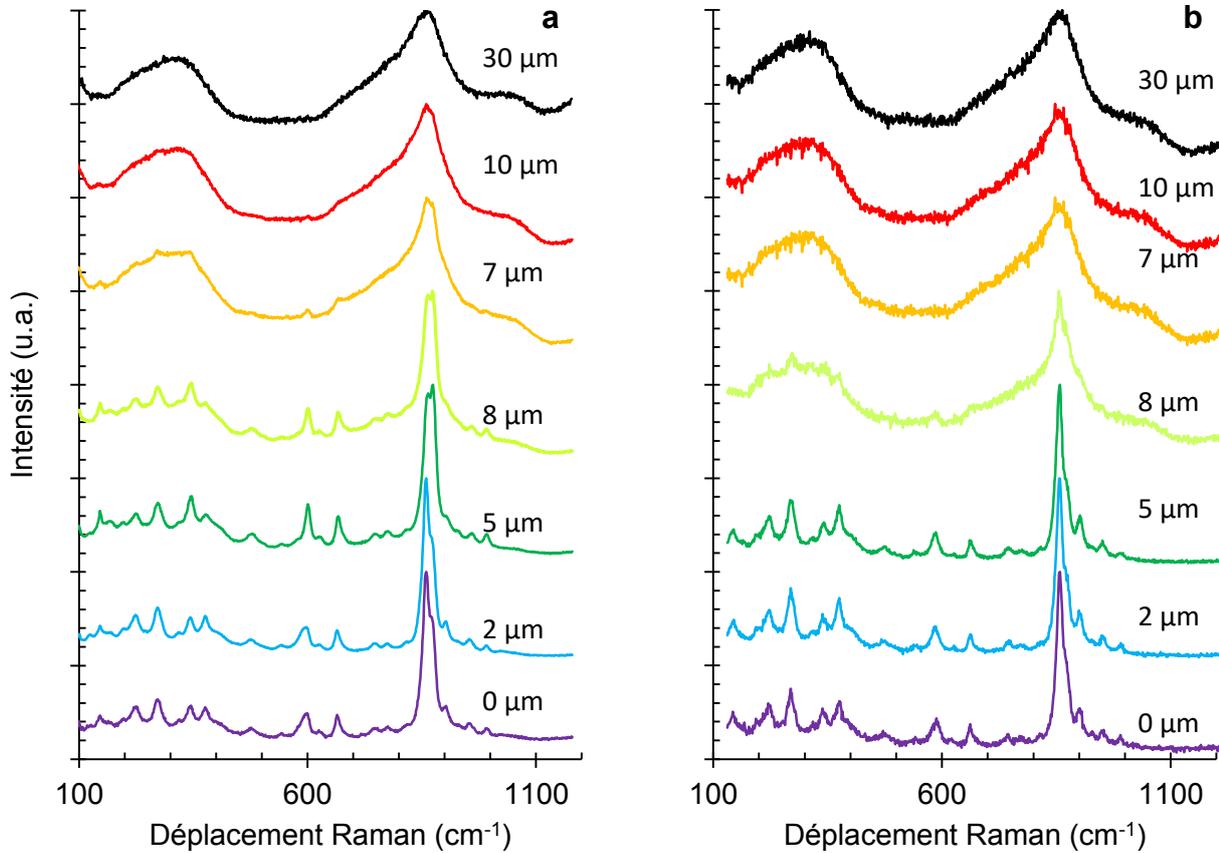


Figure 3.36 : Spectres Raman pris selon différents déplacement en profondeur (a) et latéral (b).

L'analyse de ces spectres Raman se fait d'après des résultats acquis par de précédents auteurs sur le cristal de fresnoite, particulièrement par [27] [28] et [29]. Dès 0 μm, l'allure du spectre est très proche de celle de celui la fresnoite $Ba_2TiSi_2O_8$ [29] [27]. D'après la connaissance des positions atomiques, symétries et analyses de facteur de groupe, M. Galebelica-Robert et P. Tarte [29] représentent la maille du cristal de fresnoite d'après les modes suivants [30] [31] (3.15) :

$$\Gamma = 11A_1 + 8A_2 + 6B_1 + 10 B_2 + 20E \quad (3.16)$$

Où 31 modes sont actifs à l'infrarouge : (11 A_1 + 20 E) et 47 actifs au Raman (11 A_1 + 6 B_1 + 10 B_2 + 20 E). Les bandes de vibrations entre 200 et 400 cm^{-1} sont attribuées à des modes E et B_2 et correspondent à la grande bande à 310 cm^{-1} du spectre Raman du verre (*Figure 3.36*). Cette bande est principalement attribuée aux vibrations de Ba-O. La bande à 666 cm^{-1} correspond à l'étirement de ν_s (Si-O-Si) (A_1). Cette bande est très large et très faible dans le verre.

Les deux plus grandes bandes à 861 cm^{-1} et 874 cm^{-1} correspondent à la grande bande du verre à 856 cm^{-1} et confirment la présence de groupes TiO_5 puisqu'elle est attribuée à une liaison courte $\gamma(Ti-O)$. Les bandes 861 cm^{-1} et 874 cm^{-1} sont également attribuées respectivement (dans le cristal) aux modes de vibrations $A_1 \nu_s(SiO_3)$ et $A_1 \nu_{as}(SiO_3)$.

Les bandes à 904 cm^{-1} et la très faible bande à 928 cm^{-1} sont attribuées toutes deux à 2 $B_2 \nu_s(SiO_3)$ et $\nu_{as}(SiO_3)$. Les bandes à 960 cm^{-1} et 994 cm^{-1} sont attribuées aux modes E $\nu'_s(SiO_3)$ et $B_1 \nu'_{as}(SiO_3)$.

On observe un aplatissement de la plus part des bandes à partir de 8 μm dans le cas du déplacement transversal (b) et 10 μm dans le cas vertical (a). Dès lors, le spectre est similaire à celui obtenu sur le verre parent (§ 2.2.2). On en conclut qu'après un déplacement de 8 μm , la zone focale se situe en dehors de la couche cristallisée, dans la matrice vitreuse.

On remarque également que les spectres Raman pris dans le verre sont bien plus bruités lors du déplacement en latérale (b) qu'en profondeur (a). Cela peut être dû tout d'abord à la taille de la zone focale. Due à sa distorsion dans le cas du déplacement en profondeur (*Figure 3.34*) celle-ci est plus grande et donc lisse davantage le signal Raman du verre. Aussi, l'origine du bruit dans le cas du déplacement transversal peut être due aux imperfections de la surface.

3.4. Orientation de la cristallisation

3.4.1. Traitement par ultrasons

La méthode décrite précédemment (§ 1.5.2) a été utilisée pour orienter les cristaux à la surface du verre cristallisé de composition $x = 0,20$. Un échantillon de verre a été soumis à la température de cristallisation, T_p , pendant 2 heures, de telle sorte que celui-ci cristallise le plus possible. Une fois refroidi à température ambiante, ce massif a été réduit en poudre fine. La taille des grains a été estimée par observation MEB à 0,1 – 1 μm .

Une analyse DRX de cette poudre permet de confirmer la formation de fresnoïte Ba₂TiSi₂O₈ (*Figure 3.37*). Cette poudre présente non seulement des raies similaires mais également des intensités très proches du diffractogramme de la fresnoïte (ICDD : 00-022-0513), signe qu'aucune orientation préférentielle n'est présente. Le traitement par ultrasons (UST, UltraSonic Treatment) consiste à diluer cette poudre dans une suspension aqueuse (5 % mass.) et à y plonger un échantillon de verre non cristallisé de la même composition [32].

L'ensemble est ensuite mis en vibration (37 kHz, 240 W) à l'aide d'un bain à ultrasons pendant 15 minutes (*Figure 3.38*). L'échantillon est rincé, séché puis soumis à un traitement thermique similaire à ceux effectués précédemment, 800 °C pendant plusieurs heures. Un échantillon témoin (même verre mais n'ayant pas subi de traitement UST) est placé en même temps dans le four électrique.

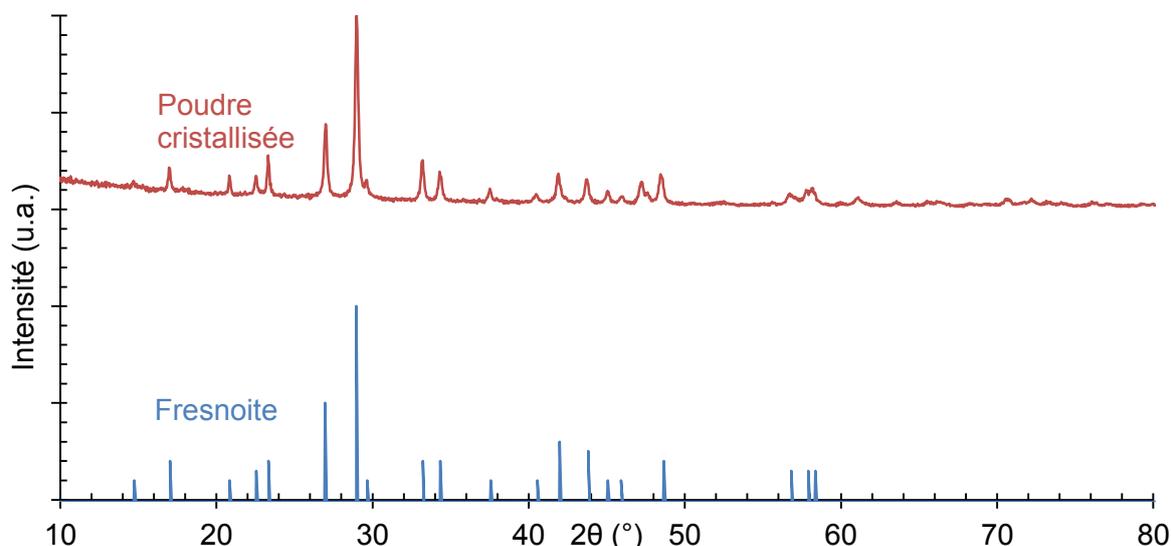


Figure 3.37 : Comparaison spectre DRX du verre cristallisé réduit en poudre (rouge) et de la Fresnoïte Ba₂TiSi₂O₈ (ICDD : 00-022-0513) (bleu).

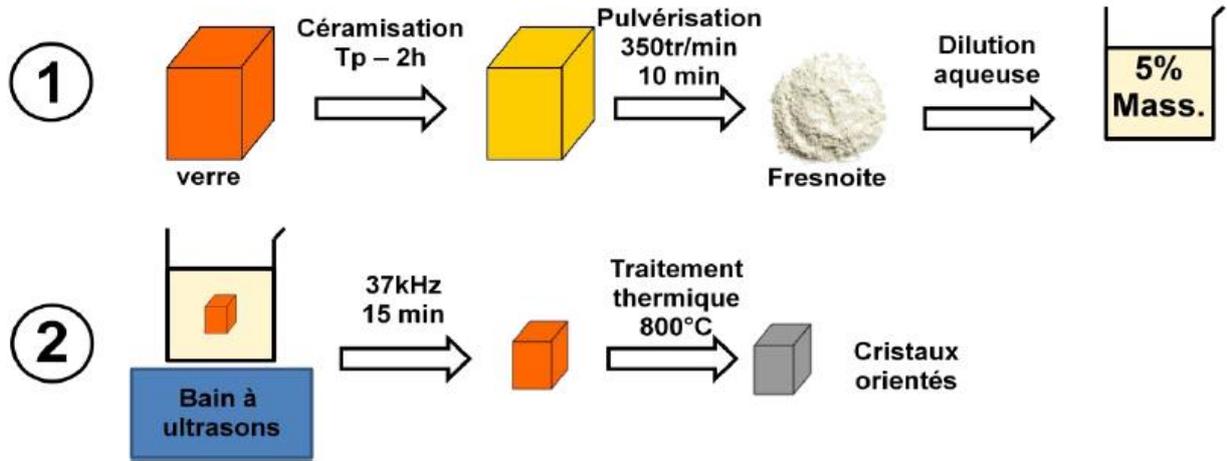


Figure 3.38 : Etapes du traitement par ultrasons (UST) pour orienter les cristaux surfaciques.

3.4.2. Suivi de l’orientation par DRX

Une analyse DRX fut effectuée sur des échantillons traités par ultrasons et des traitements thermiques de 20 et 45 heures à 800 °C (UST), ainsi que sur deux échantillons témoins (No-UST). Les pics sont normalisés par rapport au plus intense de chaque diagramme. Ces diagrammes DRX sont représentés sur la Figure 3.40. On peut dès lors remarquer que les échantillons témoins, n’ayant pas subi le traitement UST, présentent une orientation préférentielle dans la direction [001], c'est-à-dire l’axe c du cristal (§ 1.7.1). Si l’on note P et P_{hkl} tels que (3.17 ; 3.18) :

$$P_{hkl} = I_{hkl}/I_{211} \tag{3.17}$$

$$P = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 P_{00i} \tag{3.18}$$

Où I_{211} est l’intensité de la raie la plus intense de la fresnoite $Ba_2TiSi_2O_8$. Cet indice P peut renseigner sur le degré d’orientation dans la direction [001]. En effet, il permet de comparer les intensités relatives des pics relatifs aux directions [001], [002], [003] et [004] par rapport à la raie de plus grande intensité de la fresnoite (ICDD : 00-022-0513), [211].

Si la valeur de cet indice est plus importante pour un verre cristallisé que pour le cristal de fresnoite, cela signifie que l’intensité des raies [00i] est plus élevée et donc que l’orientation de la croissance cristalline dans la direction [001] est favorisée.

Différentes valeurs de P_{hkl} sont reportées sur les diagrammes DRX (Figure 3.39). Les indices P calculés pour les différents échantillons sont reportés dans le Tableau 3.4.

Tableau 3.4 : Indice P calculés pour différents échantillons.

Fresnoite (ICDD)	Poudre cristallisée	No-UST 20H	No-UST 45H	UST-20H	UST-45H
0,10	0,13	1,41	4,10	9,62	142,08

P_{Fres} , la valeur de cet indice calculé depuis la fiche ICDD, vaut 0,10. P_{poudre} , la valeur de cet indice pour la poudre de verre cristallisé broyé (*Figure 3.37*) vaut 0,13 confirmant la proximité avec la fiche ICDD et l'absence d'orientation préférentielle pour cette poudre.

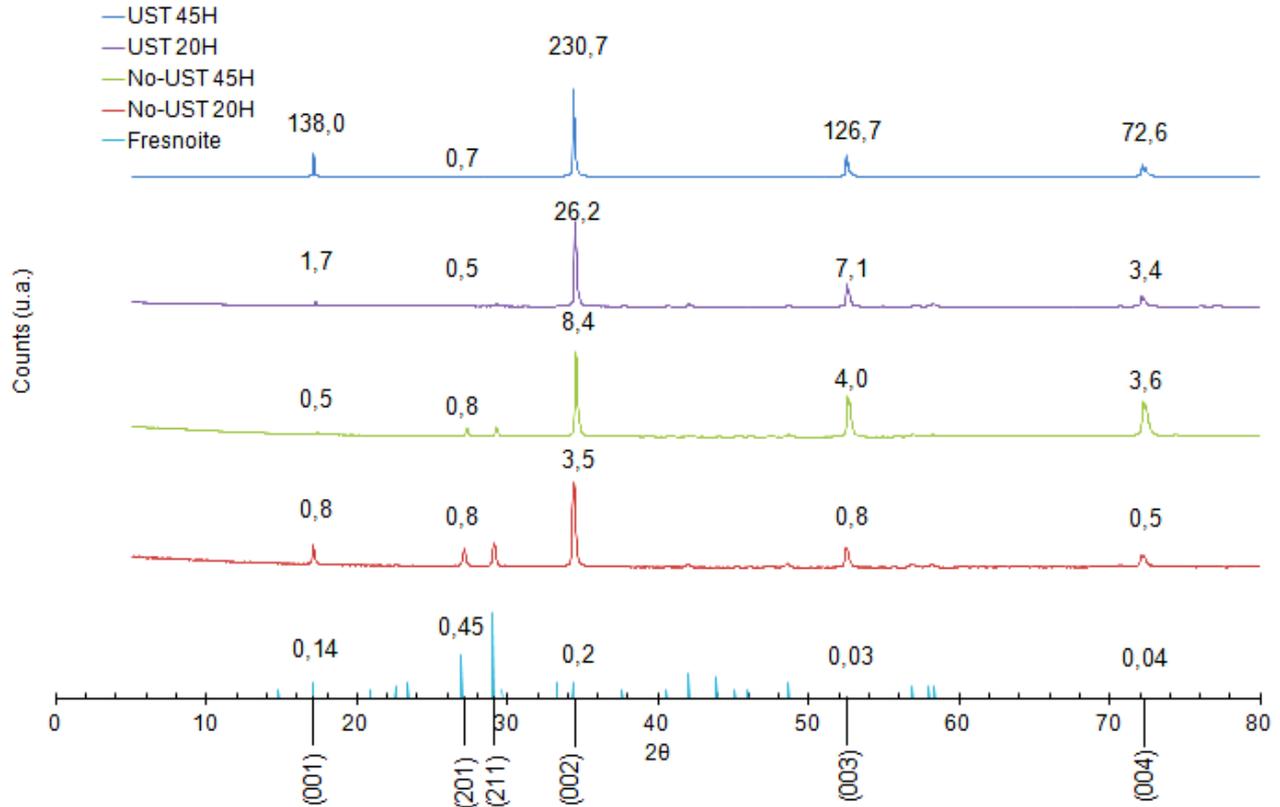


Figure 3.39 : Comparaison des diagrammes DRX (normalisés par rapport à l'intensité du pic de plus grande intensité) des échantillons avec et sans traitement à ultrasons et traités thermiquement à 800 °C pendant 20 et 45 heures. Les pics issus de la fiche ICDD de la fresnoite sont également représentés. Les nombres au-dessus des pics indiquent les valeurs des indices P_{hkl} correspondants.

Pour le verre n'ayant pas subi le traitement UST, $P_{\text{no-UST 20H}} = 1,41$ démontrant que même sans traitement spécifique une orientation cristalline forte est présente. Pour le verre ayant subi le traitement UST, l'indice $P_{\text{UST 45H}}$ vaut 142,08 indiquant une orientation très forte selon la direction [001].

L'UST a eu un effet significatif sur l'orientation de la croissance cristalline. Malgré la simplicité et l'efficacité du procédé on trouve peu d'exemple de son utilisation dans la littérature [32] [33] [34] [35] [36]. Dans ces articles, les auteurs ont également réussi à orienter la cristallisation de fresnoite dans des matrices vitreuses, tout en augmentant la transparence par la même occasion [33]. Toutefois, il n'est pas affirmé que cela soit directement le traitement UST qui soit responsable de cette amélioration de la transparence du matériau, celle-ci pourrait aussi être due à l'orientation cristalline ou tout simplement à la cristallisation. Dans ce cas cela pourrait expliquer pourquoi les éprouvettes dévitrifiées semblent moins colorées et opaques que la matrice vitreuse (*Figure 3.11*). En effet, comme nous l'avons montré précédemment, même sans UST les vitrocéramiques présentent une orientation préférentielle (*Figure 3.39*).

La raison de cette augmentation de la transparence lors de la cristallisation peut être liée à la phase résiduelle (ici de composition TiO₂ – 4SiO₂, donc particulièrement riche en SiO₂). Ainsi, la composition de celle-ci jouerait un rôle dans la transparence, au vu de sa composition on peut en effet s'attendre à ce que qu'elle soit peu colorée. De même, si cette phase résiduelle se distribue de manière homogène en domaines de petites tailles, elle ne contribuera pas à l'opacification du matériau [37] [38].

Les mécanismes de l'UST ne sont pas encore totalement compris [32] [33]. Toutefois, il fut montré que l'UST ne fonctionnait que lorsque la matrice avait naturellement tendance à cristalliser de manière orientée [33] [36] et que lorsque les particules utilisées étaient des cristaux de la phase cristalline qui croissait [32]. Aussi, il apparut que les particules résiduelles à la surface du verre jouaient un rôle dans la nucléation [36]. Il fut également remarqué que le liquide servant à la dilution des particules jouait un rôle, ainsi le phénomène était accentué lors de l'utilisation d'éthanol plutôt que d'eau distillée [34].

Ces particules se déposeraient à la surface du verre et formeraient ainsi des sites de nucléation. Pour aller plus loin, nous proposons deux explications à ce phénomène :

- Le traitement par ultrasons a pour effet de répartir de manière homogène les particules à la surface du verre. Celles-ci forment des sites prioritaires de nucléation. Lors du traitement thermique, les nucléis (au niveau de ces sites) croissent de manière simultanée. Si ceux-ci sont suffisamment proches les uns des autres (particules fines), cette simultanéité est alors la cause de l'orientation car les cristaux n'ont d'autre choix que de croître de manière orientée (ils se « gênent » les uns les autres).
- Le traitement par ultrasons a pour effet d'orienter les particules précurseur(e)s les unes par rapport aux autres. Lors de la croissance, ceux-ci croissent alors naturellement dans la même direction.

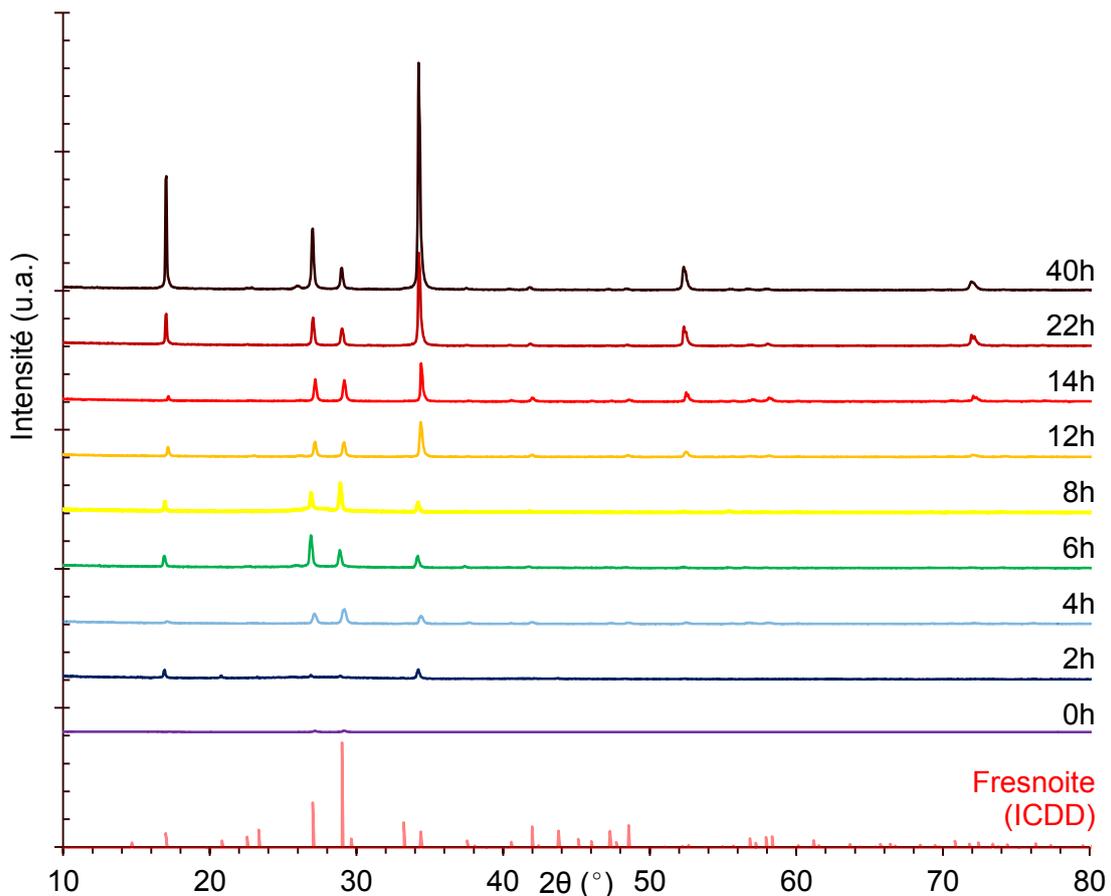


Figure 3.40 : Diagrammes DRX réalisés sur la surface d'échantillons massifs traités à différents temps de traitement thermique à 800 °C (Sans UST). Les pics de la fresnoite $Ba_2TiSi_2O_8$ sont également représentés.

On peut également remarquer que l'orientation est d'autant plus importante que le temps de traitement est long, quand bien même il n'y ait pas de traitement par UST ($P_{\text{no-UST } 20\text{H}} < P_{\text{no-UST } 45\text{H}}$ et $P_{\text{UST } 20\text{H}} < P_{\text{UST } 45\text{H}}$).

Afin de confirmer cela, des éprouvettes ont été traitées à 800 °C pendant différentes durées leur surface a été ensuite analysée en DRX, la *Figure 3.40* présente l'ensemble de ces spectres tandis que la *Figure 3.41* donne les valeurs de l'indice P calculées d'après ceux-ci.

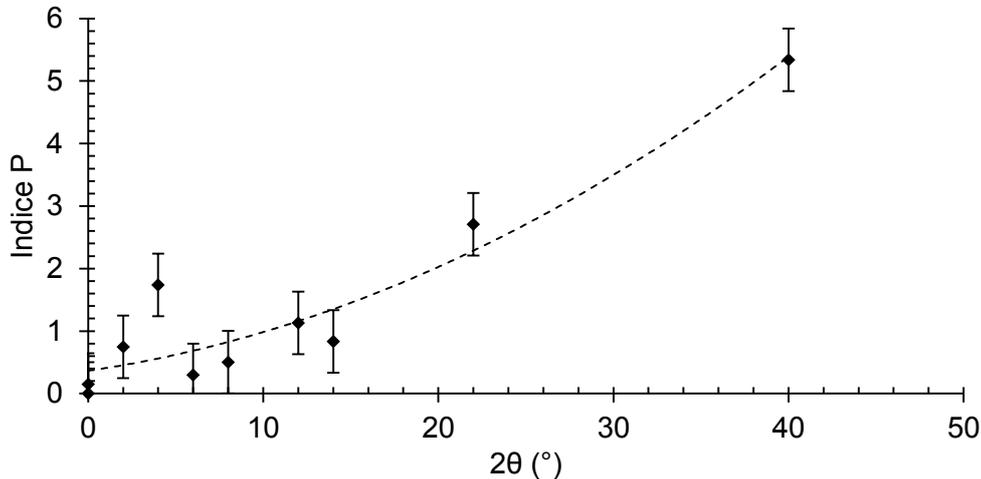


Figure 3.41 : Indices P calculés à partir des spectres DRX réalisés sur la surface d'échantillon (*Figure 3.40*) massifs traités à différents temps de traitement thermique à 800 °C. La ligne pointillée est un guide pour les yeux.

La *Figure 3.41* donne une idée de l'évolution cinétique de l'orientation de la cristallisation dans le cas où le traitement UST n'est pas utilisé. Il est également possible de calculer la profondeur à laquelle le rayonnement X pénètre dans le verre en se basant sur l'équation de Beer-Lambert (3.19) :

$$I = I_0 \exp(-\mu \rho z) \quad (3.19)$$

Où I est I_0 sont respectivement l'intensité du rayonnement de la lumière sortante et entrante, ρ la densité du matériau, μ le coefficient d'absorption volumique et z la profondeur. Le coefficient d'absorption volumique est calculé en prenant en compte les valeurs d'absorption des différents atomes qui composent le verre, trouvé dans des tables [39] en fonction de l'énergie absorbée (correspondant à la raie $K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, (§ 3.1.2), soit environ 8 keV).

En prenant $I/I_0 = 10^{-3}$, (valeur à laquelle on peut considérer que l'intensité du faisceau sortant est quasi-nulle), on peut alors calculer une valeur de z .

Pour Ba₂TiSi₂O₈ on trouve alors $z \approx 73 \text{ \mu m}$, ce qui donne un ordre d'idée de la profondeur maximale dont on tire encore des informations lors d'une analyse DRX. D'après l'analyse optique de la cinétique de croissance en profondeur (*Figure 3.31*), la couche cristallisée est sensée atteindre cette profondeur lorsque le traitement à 800 °C pour une durée d'une trentaine d'heures.

3.4.3. Observation optique

Un microscope Olympus BX60 a été utilisé pour prendre des clichés des éprouvettes dont la cristallisation est orientée. La microscopie est un moyen efficace et rapide pour caractériser l'état de surface d'une éprouvette, notamment lors du polissage. Ce microscope possède un zoom maximum de x400.

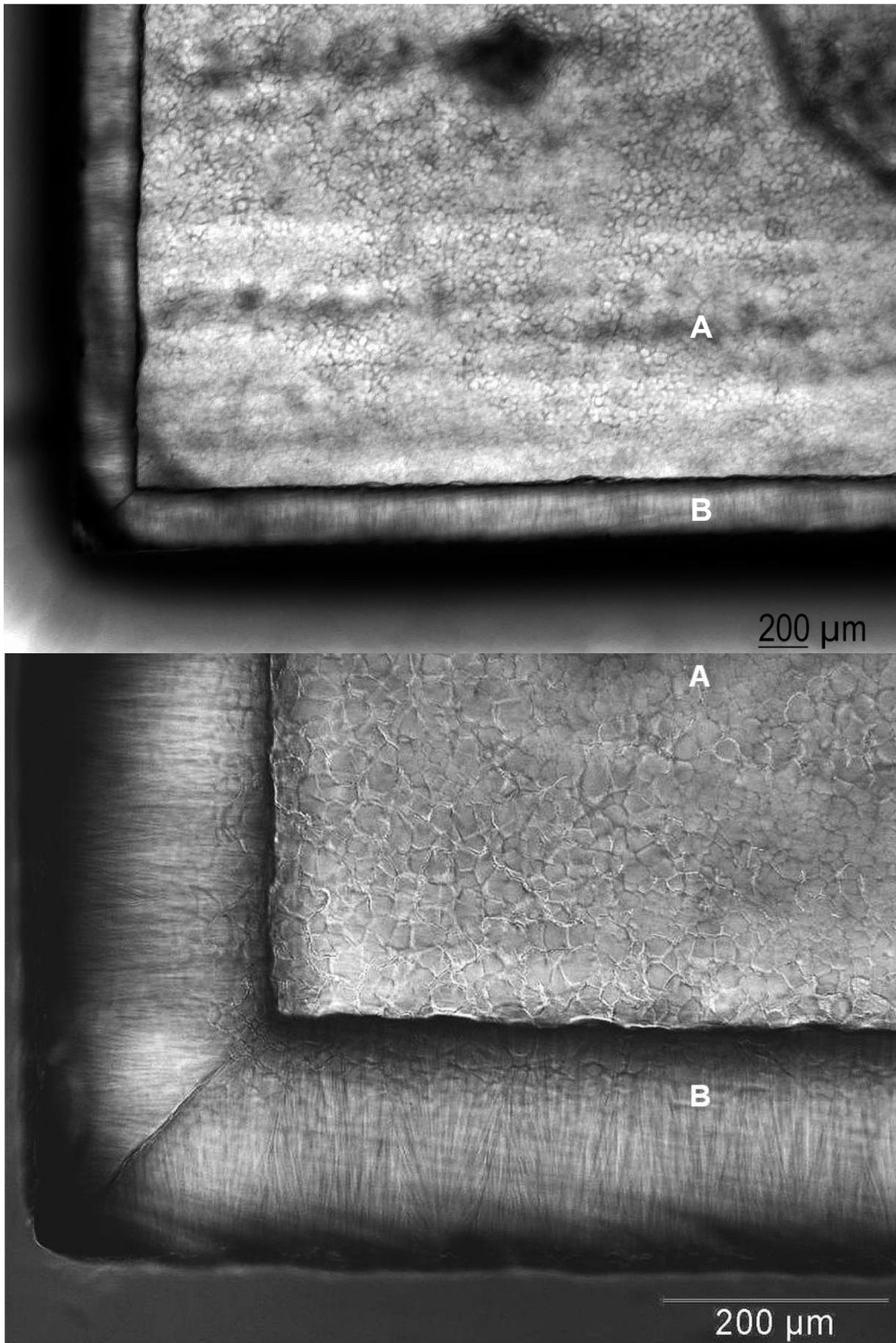


Figure 3.42 : Observations par microscopie optique par transparence d'une éprouvette de verre $x = 0,20$ vitrocéramisée à 800 °C pendant 75 heures après UST, polie en surface (Figure 3.43).

Après un traitement par ultrasons et un traitement thermique à 800 °C pendant 75 heures, un échantillon de verre $x = 0,20$ a été poli puis observé au microscope optique. Le schéma *Figure 3.43*, explique comment l'échantillon a été préparé. Sa surface a été rectifiée d'environ $100 \mu\text{m} \pm 20 \mu\text{m}$ puis polie au papier diamanté avec des grains de $1 \mu\text{m}$.

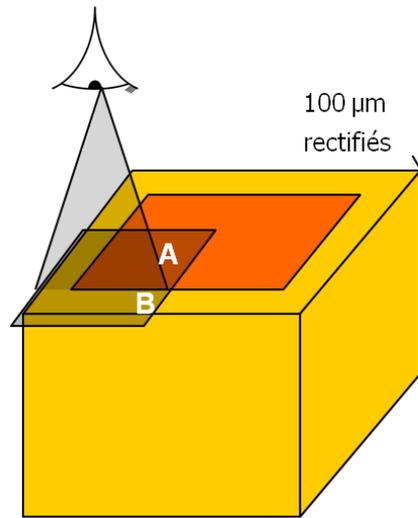


Figure 3.43 : Schéma de la préparation de l'échantillon pour l'observation au microscope optique (Figure 3.42).

Dans la zone « B », indiquée sur le cliché, on peut voir par transparence, la tranche des cristaux latéraux. Dans la zone « A » on voit les cristaux de la surface observée, dont l'orientation est normale à la direction d'observation.

Le choix du verre pour cette étude (§ 2.1), la détermination du type de cristallisation (§ 2.2.1) et des courbes de nucléation/croissance (§ 2.2.3), l'étude de la cinétique de cristallisation (§ 2.3) et la réalisation d'un traitement par ultrasons (§ 2.4) ont permis de réaliser des matériaux transparents, largement cristallisés en surface et dont les cristaux piézoélectriques sont orientés dans leur axe de polarisation (axe-c). Nous allons maintenant nous intéresser à l'étude des propriétés de ces matériaux, en commençant par leurs propriétés mécaniques (§ 2.5).

3.5. Propriétés mécaniques des vitrocéramiques

3.5.1. Indentation

Des indentations (plus de détails disponibles sur la technique au § 2.3.2) ont été réalisées sur le verre $x = 0,20$ cristallisé pendant 8 heures à 800 °C, et comparées à des indentations réalisées sur un verre du même batch n'ayant pas subi de traitement thermique spécifique (autre que recuit à T_g). Une image MEB de la tranche d'un échantillon traité à 800 °C pendant 8 heures est donnée sur la *Figure 3.30*.

Ces indentations ont été effectuées avec le Fisherscope et ont été réalisées avec une charge de 100, 250, 500, 750 et 1000 mN. La *Figure 3.44* donne l'évolution de la force appliquée par l'indenteur en fonction du déplacement de ce dernier.

Comme montré précédemment (§ 2.3.2) il est possible de calculer la dureté et le module réduit pour ces essais. La *Figure 3.45* donne le rapport entre la dureté de la couche cristallisée sur la dureté de la matrice vitreuse, en fonction de la profondeur maximale atteinte par l'indent, et de même pour le module d'élasticité réduit, E^* .

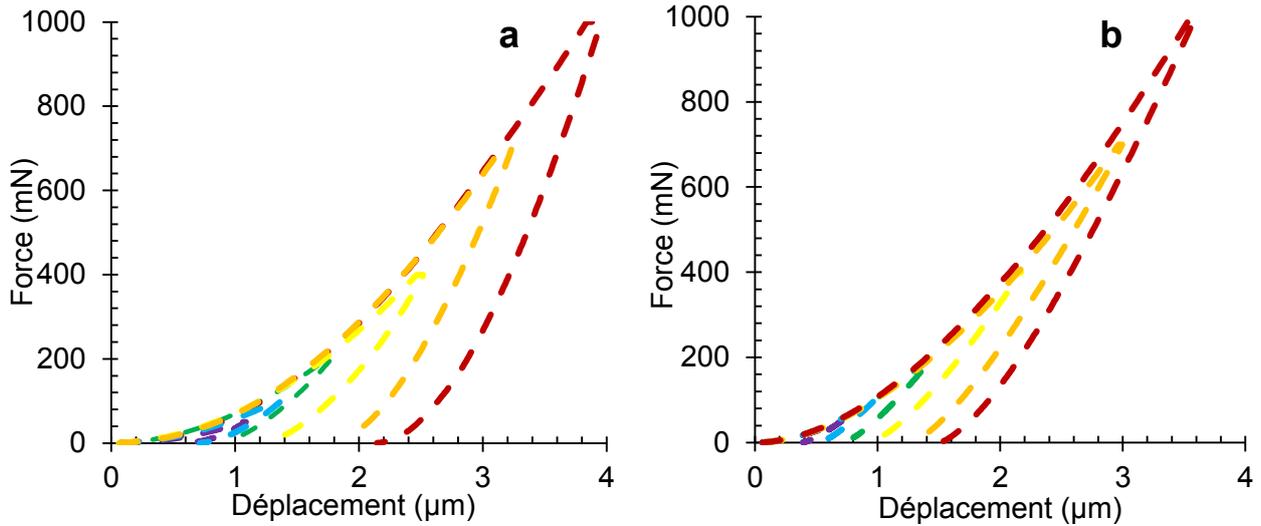


Figure 3.44 : Evolution de la force en fonction du déplacement de l'indenteur lors des essais d'indentation sur la surface du verre (a) et la surface d'un verre cristallisé pendant 8 heures (b).

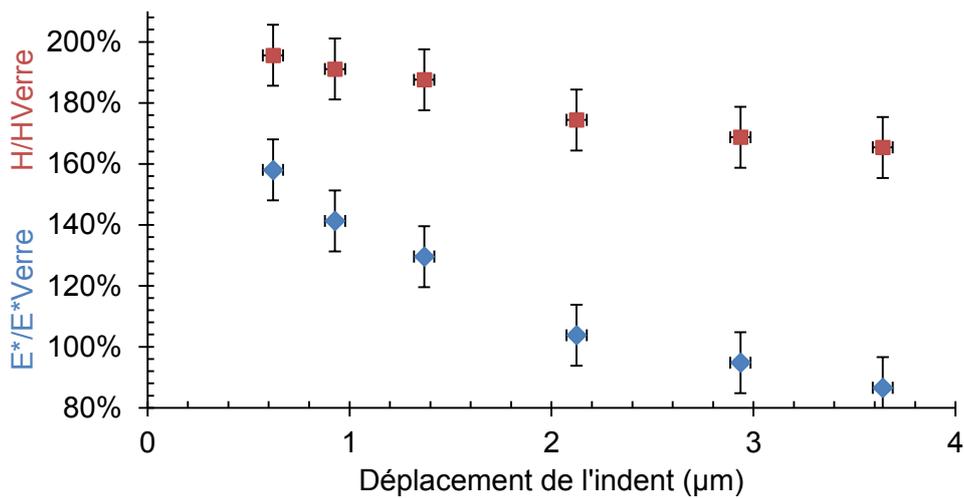


Figure 3.45 : Ratio de la dureté Vickers et du module réduit entre la couche cristallisée et le verre $x = 0,20$, en fonction de la profondeur maximale atteinte par l'indenteur.

On remarque alors comme lorsque la charge est faible, les valeurs de dureté et de module d'Young atteintes sont bien plus importantes sur la couche cristallisée que sur le verre, respectivement 9,5 (à 100 mN) et 132,3 GPa. Ces valeurs se stabilisent autour de la valeur du verre, à la fois pour le module d'Young et la dureté, aux alentours de 3 μm.

D'après l'étude de la cinétique de croissance de la couche cristalline, après 8 heures de traitement, l'épaisseur de celle-ci atteint environ 12 à 20 μm. Toutefois, lors d'une indentation, la zone en compression s'étend bien plus profondément que la simple distance de pénétration de l'indenteur.

Le schéma suivant représente cette idée. Ainsi, la zone sous l'empreinte affecte également la mesure. En revanche, il est difficile de connaître exactement la profondeur de cette zone.

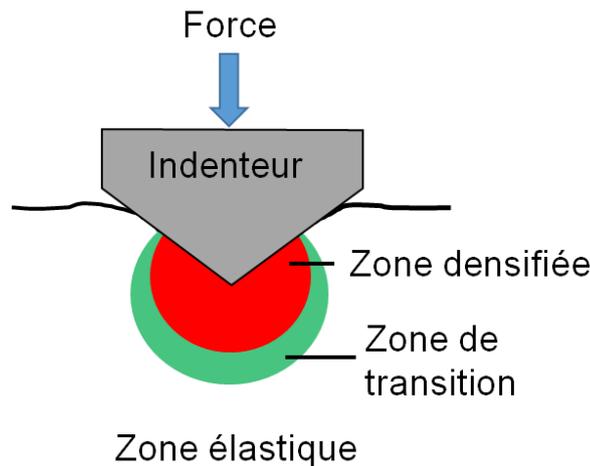


Figure 3.46 : Schéma de la zone de déformation sous un indenteur.

Une série d'indentations fut également effectuée sur la couche cristallisée (transversale). Pour cela, la surface d'un échantillon cristallisé durant 75 heures à 800 °C fut réduite d'environ 1 millimètre et polie à 1 µm au papier SiC. Des indentations furent ensuite effectuées au centre de cette surface, c'est-à-dire sur la partie vitreuse de l'échantillon ainsi que sur la tranche, c'est-à-dire sur la couche cristallisée. Les indentations de charge 3 N furent réalisées en utilisant l'indenteur Matsuzawa et les indents à 1 N, 0,5 N, 0,1 N et 0,02 N avec l'indenteur Fisherscope. Pour chaque effort, une série de 5 empreintes fut réalisée. Les empreintes ont ensuite été observées au microscope optique et au MEB.

Ces clichés sont reportés dans le *Tableau 3.5*. Un schéma indiquant l'orientation des cristaux sur les différentes photographies y est également donné.

Les empreintes sur le verre ont un aspect normal. Pour une charge faible (20 mN), aucune fissure radiale n'est présente. A 100 mN, une première fissure apparaît. Lorsque la charge augmente encore, des fissures radiales sont présentes aux 4 coins de l'empreinte. A partir de 1 N des fissures radiales-médianes apparaissent.

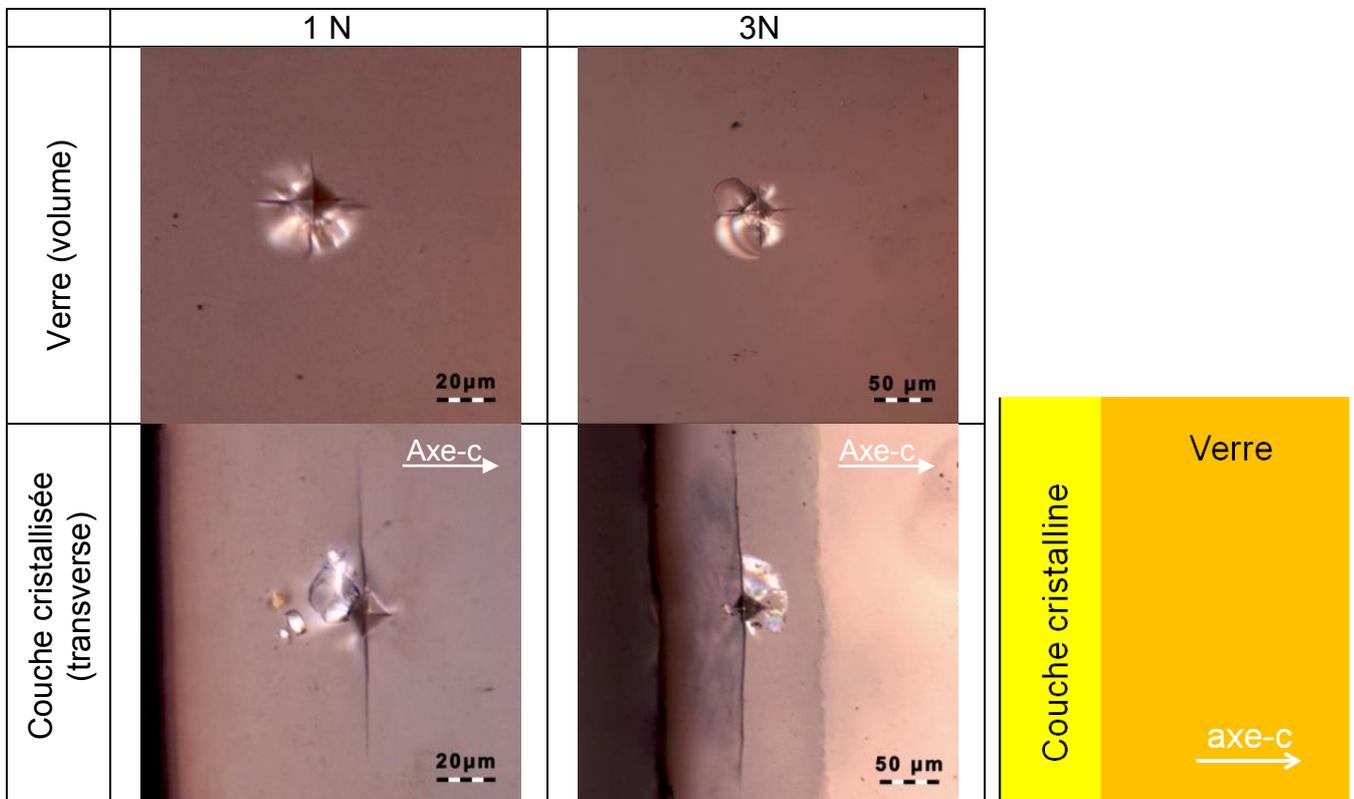
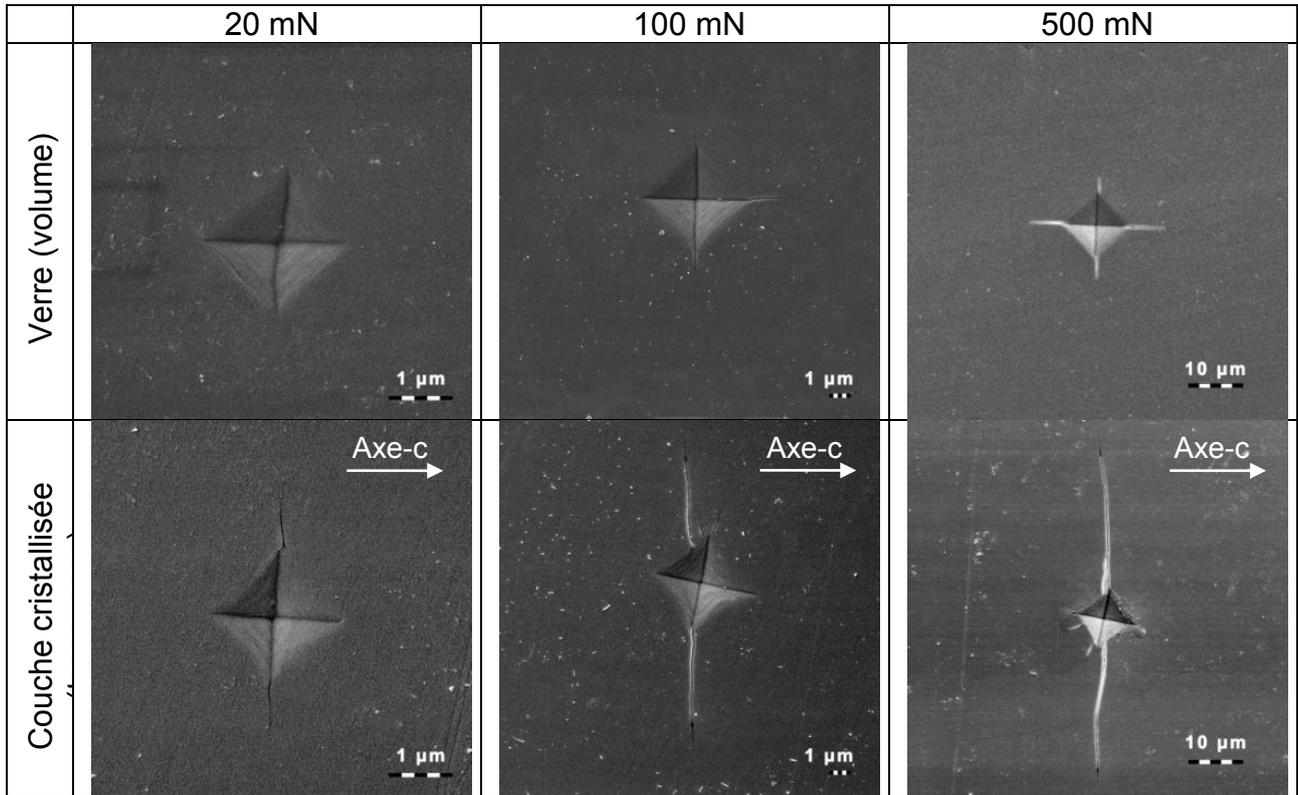
Dans le cas de la couche cristallisée, dès 20 mN des fissures radiales apparaissent dans une direction préférentielle (perpendiculaires à la direction de cristallisation). Lorsque la charge est augmentée, ces fissures croissent très fortement, mais aucune fissure n'est présente dans l'autre direction (parallèles à la direction de cristallisation).

A 1 N, des premières fissures radiales-médianes apparaissent. Même à 3 N aucune fissure n'est présente dans l'autre direction. Les seules fissures présentes sont perpendiculaires à la direction de la cristallisation, et d'une taille beaucoup plus importante (d'au moins un ordre de grandeur) que les fissures radiales de l'empreinte sur le verre.

Cela indique que la résistance à la fissuration est anisotrope dans le cas de la couche cristallisée, et bien plus importante parallèlement à la direction de cristallisation que perpendiculairement à celle-ci. Comme discuté précédemment (§ 2.4.2) la fresnoite possède une structure lamellaire composée de couches de Ba-O et de couches de tétraèdres TiO₅ et de groupements Si₂O₇ [40] (*Figure 3.47*).

Chapitre 3

Tableau 3.5 : Observations au MEB et au microscope optique d'empreintes d'indentation sur le verre et la tranche de la couche cristallisée pour différentes forces appliquées.



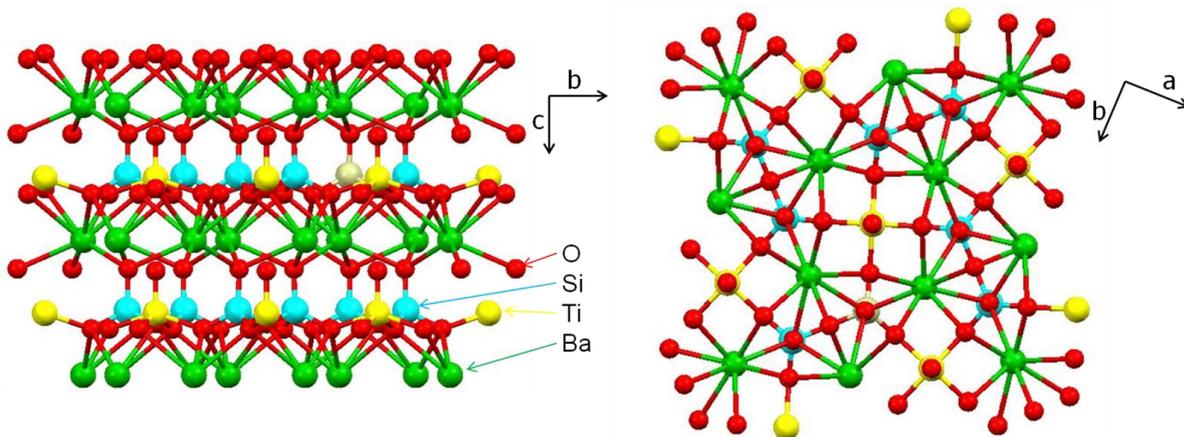


Figure 3.47 : Visualisation 3D de la structure de la fresnoite Ba₂TiSi₂O₈ (4451 - ICSD : Inorganic Crystal Structure Database) obtenue à partir du logiciel Mercury.

L'énergie de liaison pour la liaison diatomique Ba-O est de 562 kJ.mol⁻¹ tandis qu'elle est respectivement de 667 kJ.mol⁻¹ et 800 kJ.mol⁻¹ pour Ti-O et Si-O [41]. Des auteurs ont récemment montré que la fresnoite croissait parallèlement à son axe-c [37]. L'hypothèse émise ici est donc que les fissures croissent le long des chaînes de barium puisque la liaison Ba-O est plus faible que les liaisons Si-O et Ti-O.

3.5.2. Essai de flexion sur une vitrocéramique cristallisée en surface

La flexion 3 points [42] est une méthode très répandue pour évaluer la résistance d'un matériau en flexion. Elle permet aussi d'examiner le comportement élastique et d'éventuels effets composites (éprouvettes lamellaires, revêtues, etc...). Des éprouvettes de verre $x = 0,20$ de dimensions 20x4x1 mm³ ont été traitées thermiquement à 800 °C pendant 30 heures. L'épaisseur de la couche cristalline ainsi formée est estimée à 80 μm ± 5 μm. L'éprouvette est disposée entre deux rouleaux d'alumine séparés d'une distance de 18 mm. Un troisième rouleau est maintenu en équilibre par des plots en acier inoxydable et équidistants des deux rouleaux précédents (Figure 3.48). Un capteur d'effort de précision 10 mN permet d'enregistrer la mesure de l'effort, F, et un laser (de précision 10 nm) permet d'acquérir la mesure de la flèche, f, c'est-à-dire le déplacement du centre de l'éprouvette selon l'axe z. Une fois l'éprouvette en place, le piston supérieur est descendu à une vitesse de 50 μm/s jusqu'au contact du rouleau supérieur. Une fois le contact établi, le piston est descendu à une vitesse de 0,02 μm/s jusqu'à ce que la force atteigne 2 N.

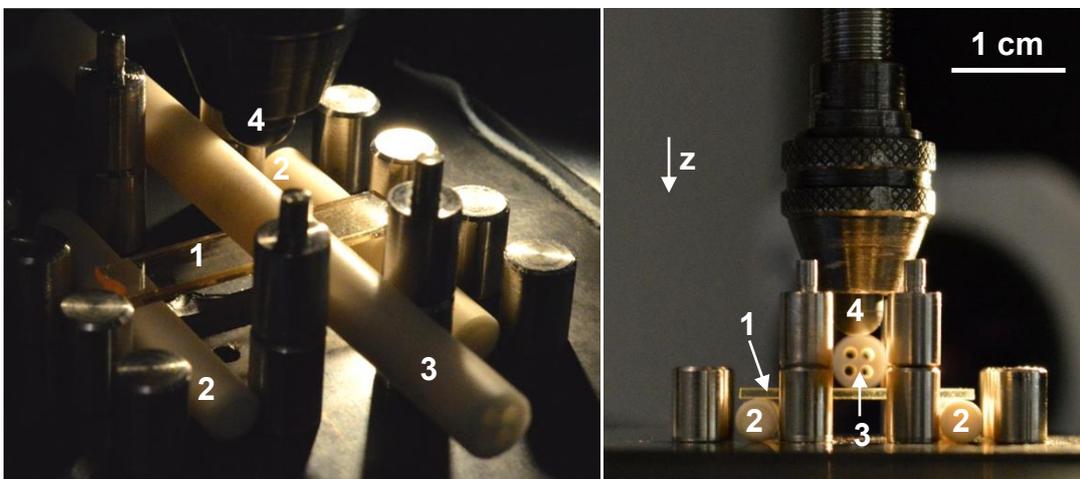


Figure 3.48 : Photographie du dispositif de flexion 3 points. 1) Eprouvette ; 2) Supports inférieurs en alumine ; 3) Rouleau supérieur en alumine ; 4) Piston supérieur et sphère de contact.

Le module d'Young s'exprime alors suivant l'expression (3.20) :

$$E = \frac{L^3 F}{48 I f} \quad (3.20)$$

Où L est la longueur séparant les deux points d'appuis inférieurs et I le module quadratique d'inertie valant (dans le cas d'une poutre rectangulaire) (3.21) :

$$I = BW^3/12 \quad (3.21)$$

Où B et W sont respectivement la largeur et la hauteur de l'éprouvette. Un premier essai est effectué avec une éprouvette de verre silico-sodo-calcique dont le module d'Young est connu. Cet essai permet d'évaluer la déformation de la colonne. Cette déformation est ensuite soustraite lors des essais suivants. Deux essais ont été réalisés, le premier sur une éprouvette de verre $x = 0,20$ et le deuxième sur la vitrocéramique possédant une couche cristalline de $\approx 80 \mu\text{m}$.

On utilise le principe de superposition pour déterminer le module d'Young de la couche cristallisée, E_{crist} , d'après ces deux essais. On suppose alors que l'essai sur la vitrocéramique revient à réaliser deux essais distincts, l'un sur la matrice, l'autre sur la couche cristalline, de telle sorte que, soit F la force et f la flèche, $F_{\text{vitro}} = F_{\text{couche}} + F_{\text{matrice}}$ et $f_{\text{vitro}} = f_{\text{couche}} = f_{\text{matrice}}$. D'après l'équation (3.20) on a donc (3.22) :

$$E_{\text{couche}} = \frac{L^3 (F_{\text{vitro}} - F_{\text{matrice}})}{48 f_{\text{vitro}} (I_{\text{vitro}} - I_{\text{matrice}})} \quad (3.22)$$

Sur la *Figure 3.49* sont données les courbes expérimentales (corrigées de la raideur de la machine) obtenues lors de ces essais. Sur le *Tableau 3.7* sont donnés les modules d'Young calculés pour le verre et la vitrocéramique en utilisant l'équation (3.22).

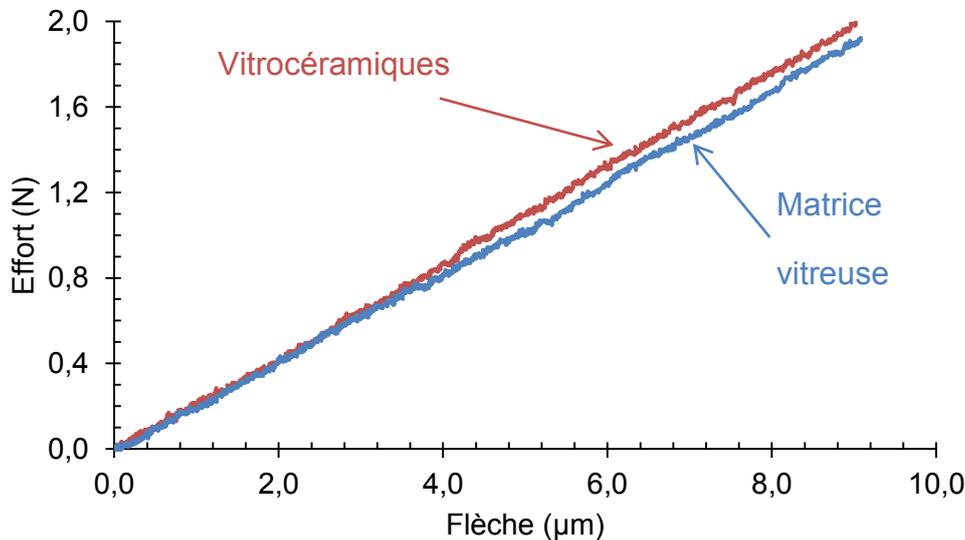


Figure 3.49 : Courbes effort – flèche pour : L'essai sur le verre (bleue) ; l'essai sur la vitrocéramique cristallisée (rouge).

Tableau 3.6 : Module d'Young calculés d'après les essais de flexion 3 points sur la matrice vitreuse, la vitrocéramique et la couche cristalline.

	Vitro	Matrice	Couche
Module d'Young (GPa)	94,8	88,4	118,2

La valeur du module d'Young obtenue pour la matrice vitreuse est de 92,7 GPa. La valeur moyenne obtenue par les trois méthodes utilisées précédemment (USE, RFDA et Indentation) (*Figure 2.52*) est de 83,2 GPa. Il existe donc un écart de $\approx 10\%$ avec les méthodes utilisées précédemment. Toutefois, l'écart n'est que de 6 % avec la valeur obtenue par indentation. On peut donc attribuer cette différence aux erreurs de mesures et écarts pouvant exister dans la composition vitreuse du verre (entre différents batches).

La vitrocéramique présente une valeur supérieure à celle de la matrice vitreuse. La couche cristalline permet donc de rigidifier le matériau. En utilisant le principe de superposition, l'équation (3.20) nous permet de déterminer une valeur de module d'Young pour la couche cristalline, celui-ci serait de 118,2 GPa, soit 34 % plus haut que la valeur déterminée pour la matrice vitreuse.

Si l'on compare cette valeur de 118,2 GPa à la valeur de module d'Young obtenue par USE sur la matrice vitreuse (*Figure 2.18*) on trouve une augmentation de l'ordre de 45 %. Les essais d'indentation sur la couche cristallisée ont permis d'estimer une augmentation du module d'Young de l'ordre de 58 % lors d'un faible chargement (100 mN) (*Figure 3.45*). On trouve donc des valeurs dans le même ordre de grandeur.

D'autres auteurs ont proposé des valeurs de module d'Young pour des nanocristaux de fresnoite dans des vitrocéramiques homogènes de composition 40 BaO – 20 TiO₂ – 40 SiO₂ [43]. En utilisant une loi des mélanges ils estiment le module d'Young de ces cristaux à 125 GPa, soit 56 % de la valeur de la matrice. Les résultats obtenus ici sont donc proches et permettent d'estimer la rigidité de la fresnoite Ba₂TiSi₂O₈.

3.6. Influence des matières premières

3.6.1. Premières observations

Lors de la fabrication de verres et vitrocéramiques, les matières premières sont d'une importance capitale, au cours de ces travaux, deux types de silices différentes furent utilisées (*Tableau 3.7*), il apparut que l'utilisation de l'une ou de l'autre changeait drastiquement le verre, notamment sa couleur et ses mécanismes de cristallisation.

Tableau 3.7 : Caractéristiques des deux silices utilisées.

Type SiO ₂	Fabricant	Chimie	Morphologie	Taille	Pureté	Impuretés
Granulés vitreux Poudre de quartz	Sigma-Aldrich	Verre	Granulés	0,85 – 4,75 mm	99,9%	métalliques
	Sigma-Aldrich	Quartz	Poudre	0,5 - 10 μm	99,0%	Inconnues



Figure 3.50 : Comparaison de l'aspect du verre $x = 0,20$ réalisé avec deux silices différentes (l'épaisseur des échantillons est similaire, $\approx 25\text{ mm} \pm 1\text{ mm}$).

La différence fut remarquée la première fois durant la coulée, malgré le fait que le traitement thermique fusion-coulée soit similaire, l'apparence des verres était très différente (*Figure 3.50*), le verre élaboré à partir de granulés vitreux est bien plus brun que le verre élaboré à partir de la poudre

de quartz. Lors de l'analyse de ces verres en RFDA, on remarque alors un comportement très différent à la cristallisation (*Figure 3.51*).

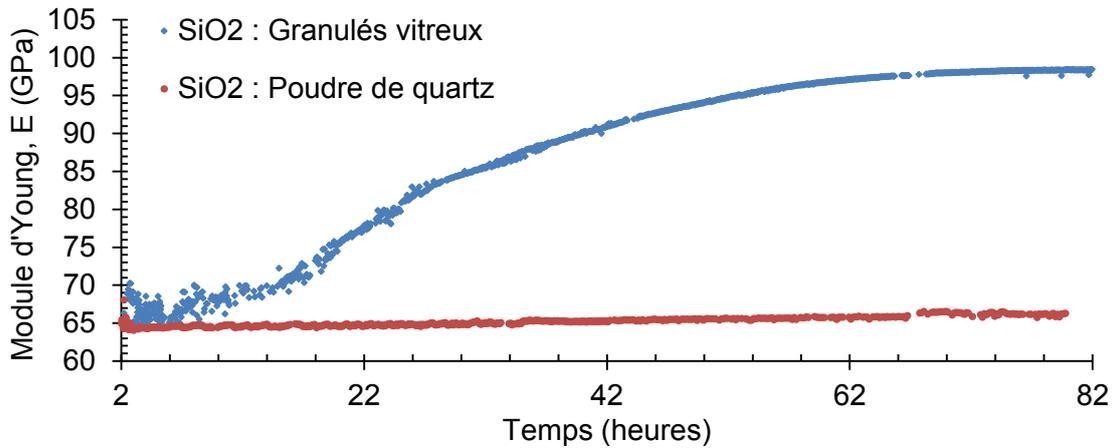


Figure 3.51 : Comparaison analyses RFDA de verres réalisés avec deux poudres de silice différentes, la température est augmentée à 10 °C/min, puis maintenue à 800 °C à partir de 1 heure 20 minutes, la température est alors maintenue à 800 °C.

Le module d'Young a alors été calculé d'après la procédure décrite dans le paragraphe (§ 2.4.2). Pour les deux verres la valeur du module d'élasticité à température ambiante est très proche, respectivement 85,0 GPa et 86,0 GPa pour le verre à base de quartz et de granulés vitreux. La température a été augmentée jusqu'à une température potentielle de cristallisation, 800 °C, à une vitesse de 10 °C/min. La température a alors été maintenue à 800 °C.

Lorsque la Tg est dépassée et que la température de traitement thermique est atteinte, 800 °C, la température est maintenue pendant plusieurs dizaines d'heures. L'évolution du module d'élasticité est alors très différente entre les deux matériaux. Dans le cas du verre réalisé avec la poudre de quartz, le module croît linéairement et très lentement (l'augmentation du module est de 3,3 % soit de 64,1 à 66,2 GPa).

Dans la même période, le module d'Young du verre à base de granulés vitreux passe de 64,3 à 98,4 GPa, soit une augmentation de 53,0 %. En revanche son évolution n'est pas linéaire et la valeur de 98,4 GPa est une valeur palier.

Pour le verre à base de quartz, l'augmentation du module est bien plus importante lorsque la température est abaissée et le module atteint une valeur de 84,9 GPa, très proche de la valeur initiale, (99,8 %). De plus, l'aspect des verres après le traitement est bien différent (*Figure 3.52*).

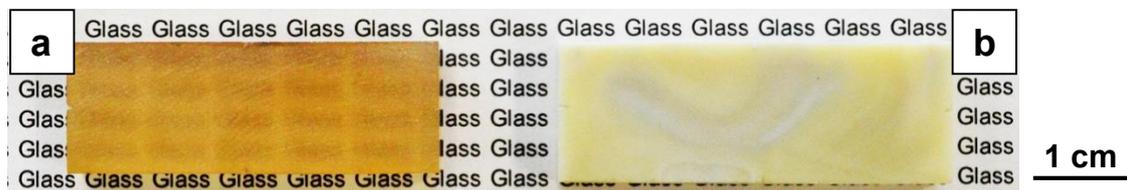


Figure 3.52 : Comparaison de l'aspect des éprouvettes après traitement thermique à 800 °C, du verre à base de quartz (a) et de granulés vitreux (b). L'épaisseur des éprouvettes est ≈ 5 mm.

Ces résultats laissent penser que les mécanismes et la cinétique de cristallisation sont très différents entre ces deux verres, alors que celui à base de silice vitreuse semble avoir cristallisé complètement, celui à base de quartz ne présente pas de changement d'aspect.

Une analyse DRX (*Figure 3.53*) réalisée sur ces deux massifs montre alors que ceux-ci présentent tous deux des signes de cristallisation. D'après les résultats d'analyse aux rayons X, les deux échantillons présentent des spectres caractéristiques de la Fresnoite. L'échantillon à base de silice vitreuse ne présente pas d'orientation particulière, l'intensité relative des pics est assez proche de celle de la fiche ICDD de la fresnoite Ba₂TiSi₂O₈.

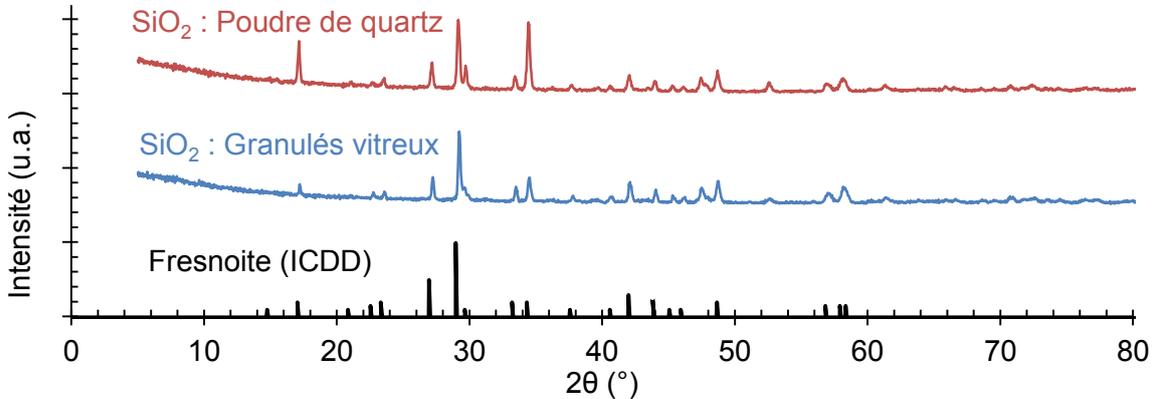


Figure 3.53 : Analyses DRX sur les verres à base des deux silices différentes, comparés avec les pics de la fresnoite (ICDD : Ba₂TiSi₂O₈).

En revanche, l'échantillon à base de silice sous forme de quartz présente une orientation favorisée dans la direction [001] puisque les pics correspondants aux indices hlk (001), (002) et (003) sont plus intenses que dans la fresnoite ICDD. Ceci concorde avec une cristallisation favorisée en surface, comme vu précédemment (§ 2.4.2).

3.6.2. Analyse thermique

Les deux verres ont ensuite été analysés thermiquement (DSC). Pour chaque verre, une analyse thermique a été effectuée sur différentes morphologies (< 20 μm ; 50 – 100 μm ; 100 – 200 μm, 1 mm – 3 mm). 50 mg ± 5 mg ont été introduits dans un creuset en platine et la température fut augmentée de 10 °C/min jusqu'à une température supérieure à celle du pic de cristallisation, 1100 °C. La *Figure 3.54* représente ces courbes DSC pour les deux verres.

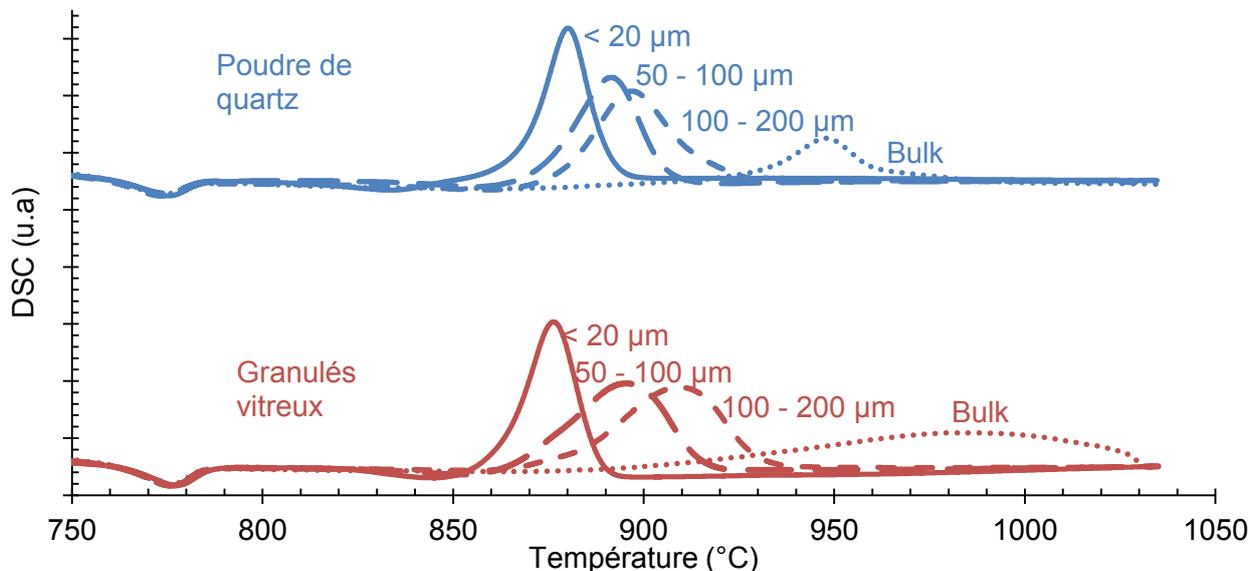


Figure 3.54 : Comparaison analyses DSC de verres réalisés avec deux poudres de silice différentes (10 °C/min).

Pour l'ensemble des analyses, la température de transition vitreuse est très proche (< 3 °C de différence), respectivement 756,5 °C et 755,3 °C pour les échantillons pulvérisés du verre à base de poudre de quartz et de granulés vitreux. Dans les deux cas, l'allure du pic de cristallisation varie avec la taille des grains. Ceci suggère que dans les deux cas, il y a cristallisation en surface en accord avec les conclusions tirées précédemment (§ 3.2.1). Le plus étonnant est qu'il y ait peu de différences entre les courbes DSC pour l'un ou l'autre verre alors qu'ils présentent un comportement différent en RFDA (Figure 3.51).

3.6.3. Analyse structurale

Des analyses Raman furent effectuées sur les deux verres et comparées sur la Figure 3.55. On remarque qu'il existe un très léger écart au niveau du pic à 870 cm^{-1} et au niveau du pic à 1080 cm^{-1} . Pour rappel, ces bandes sont respectivement liées au Ti[V] et au Q_3 de SiO_2 . Toutefois, la différence d'absorption des deux verres (différences de couleur) peut également avoir une influence sur l'intensité de ces spectres, si c'était le cas, alors le spectre du verre base de SiO_2 vitreux aurait tendance à avoir des bandes moins intenses, ce qui est le cas ici. Une autre technique est donc nécessaire pour conclure, une analyse de composition par EDS (Tableau 3.8). Ces analyses ont été effectuées sur les verres (Tableau 3.8) et sur la matière première (Figure 3.57).

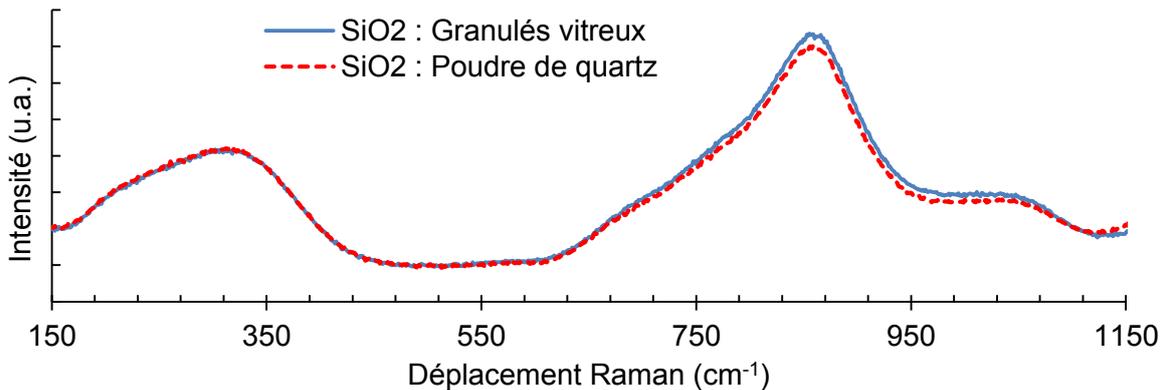


Figure 3.55 : Comparaison spectre Raman normalisés de verres réalisés avec deux silices différentes.

Ces analyses EDS ont été effectuées dans le volume d'échantillons des deux différents matériaux, pour chaque matériau, 3 analyses ont été effectuées sur des sites différents, les valeurs « composition théorique » indiquent la moyenne de ces analyses. Pour chaque composé, l'erreur moyenne quadratique est calculée (RMSE).

Les pourcentages molaires obtenus pour les différents composés sont très proches de ceux attendus « composition théorique », puisque la moyenne des RMSE est de 0,6. La Figure 3.56 donne les spectres EDS obtenus pour ces deux verres. La Figure 3.57 quant à elle donne les courbes de l'analyse EDS effectuée sur la matière première, la silice de départ.

Tableau 3.8 : Comparaison résultats EDS de verres obtenue depuis les deux verres réalisés avec les deux poudres de silice différentes (%mol.).

	Composition théorique	SiO ₂ : Particules vitreuses		SiO ₂ : Poudre de quartz	
		Composition	RMSE	Composition	RMSE
BaO	30,0 %	29,2 %	0,0 %	29,1 %	0,2 %
TiO₂	20,0 %	21,1 %	1,5 %	21,9 %	1,0 %
SiO₂	50,0 %	49,6 %	0,7 %	49,0 %	0,4 %

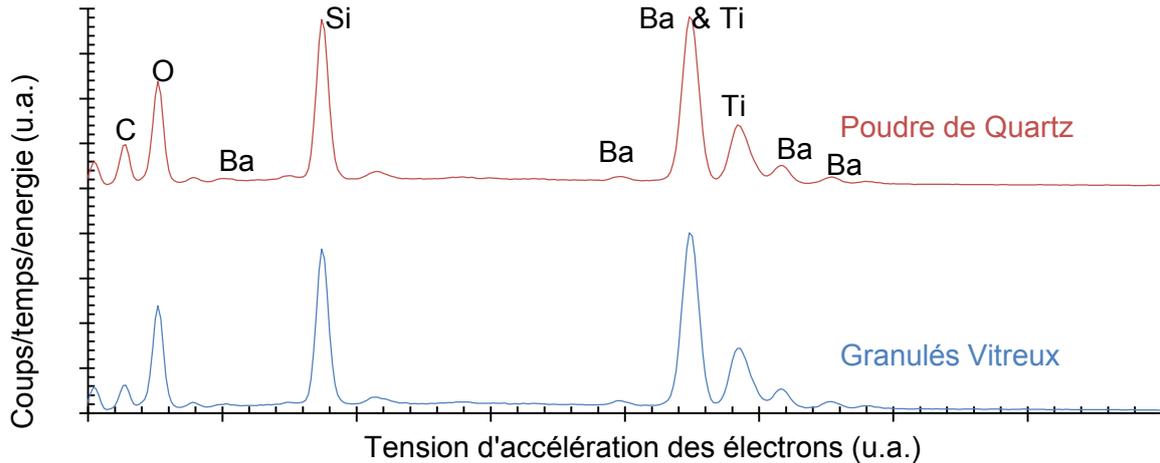


Figure 3.56 : Comparaison des spectres EDS obtenus pour les deux verres.

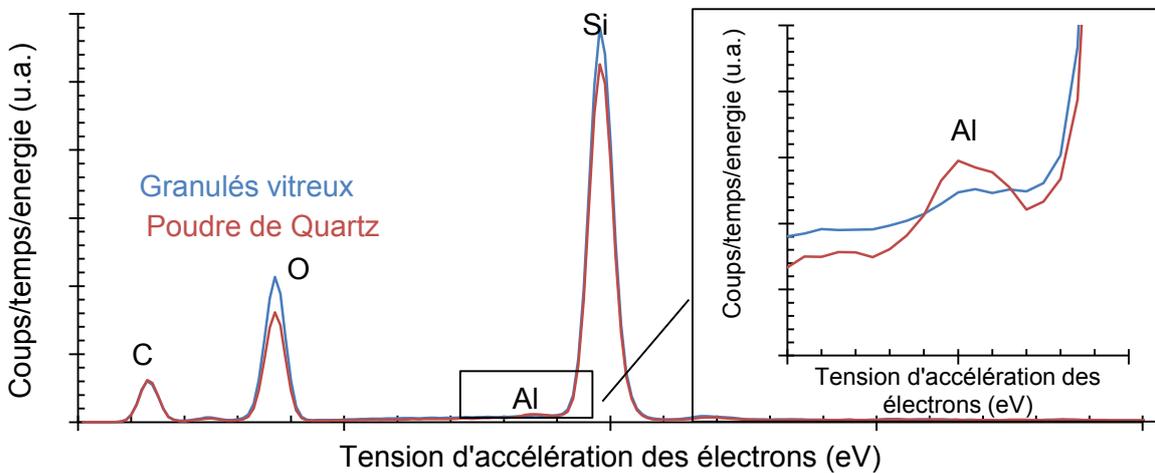


Figure 3.57 : Comparaison des spectres EDS obtenus pour les deux silices (matière première).

On remarque sur la Figure 3.57 la présence d'un très faible pic à gauche de celui de la silice, celui-ci correspond à l'aluminium. Celui-ci est notamment visible sur la silice à base de poudre de quartz. Lorsqu'on calcule les proportions molaires, celui-ci indique que dans cette poudre sont présents 0,35 %mol. d'aluminium pour 33,80 %mol. de silicium (le reste étant de l'oxygène et du carbone). Ce faible pourcentage d'impuretés pourrait être l'explication des observations précédentes (§ 2.6.1).

Cette étude met en lumière un problème bien connu des verriers mais peu discuté dans littérature, l'influence des matières premières. On a pu remarquer ici que le simple passage d'une silice à une autre dans le choix des matières premières avaient des conséquences considérables sur les propriétés du matériau, notamment sur la coloration et la dévitrification. Aussi, malgré un comportement différent, les spectres Raman sont très similaires, indiquant que la structure du réseau vitreux est inchangée.

Ce serait la présence d'impuretés qui seraient responsables de ces différences entre les deux matériaux. La précision de l'EDS ne permet pas de conclure convenablement sur la nature de ces impuretés. Des analyses plus précises seraient nécessaires afin d'identifier clairement la composition de ces impuretés.

Dans ce chapitre, c'est la silice à base de Quartz qui fut utilisée pour l'étude de la dévitrification du verre.

3.7. Conclusion

Après avoir décidé d'étudier la cristallisation du verre $0,30\text{BaO} - 0,20\text{TiO}_2 - 0,50\text{SiO}_2$ ($x = 0,20$) des analyses DRX et DSC ont permis d'identifier la phase cristallisant aux alentours de $800\text{ }^\circ\text{C}$, la fresnoïte $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$.

Des études par DSC ont ensuite permis de déterminer les courbes de nucléation/croissance et de déterminer les mécanismes de cristallisation dans ce verre. Il apparut que la cristallisation de surface fut majoritaire.

Après avoir étudié la cinétique de cristallisation par microscopie optique et analyse Raman, un traitement par ultrasons a été utilisé avec succès pour orienter la croissance cristalline. Des vitrocéramiques transparentes avec des cristaux orientés de fresnoïte sur une couche épaisse de $200\text{ }\mu\text{m}$ ont pu être élaborées.

Les propriétés mécaniques de ces matériaux composites ont été étudiées par indentation et flexion 3 point et il apparut que la présence d'une couche cristalline en surface augmente les propriétés élastiques du matériau de l'ordre de 25 à 50 % selon la taille de la couche cristallisée. Aussi, ces résultats ont permis d'estimer le module d'élasticité de la fresnoïte $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ entre 118 et 132 GPa. Ce qui confirme la valeur de 125 GPa déterminée par de précédents auteurs [43].

Finalement, il fut mis en évidence l'importance des matières premières dans la synthèse de verre. Ainsi, le simple fait de changer de silice et de passer d'une silice pure à 99,9 % à une à 99 % changeait drastiquement le comportement à la cristallisation. Aucun changement ne fut perceptible lors de l'étude par EDS, DSC et Raman du verre. Une analyse plus précise de la composition des matières premières permettrait d'identifier la nature de ces impuretés.

3.8. Références

- [1] Y. Takahashi, K. Kitamura, S. Inoue, Y. Benino, T. Fujiwara et T. Komatsu, «Effect of Heat-Treatment Temperature on Optical Properties of $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ Nanocrystallized Glasses» *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 113, pp. 419 - 423, 2005.
- [2] Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara et T. Komatsu, «Large Second-Order Optical Nonlinearities of Fresnoïte-Type Crystals in Transparent Surface-Crystallized gGasses» *Journal of Applied Physics*, vol. 95, n° 17, pp. 3503 - 3508, 2004.
- [3] C. Moynihan, A. Easteal, M. DeBolt et J. Tucker, «Dependence of the Fictive Temperature of Glass on Cooling Rate» *Journal of American Ceramic Society*, vol. 59, p. 12 - 16, 1976.
- [4] A. Augis et J. Bennett, «Calculation of the Avrami Parameters for Heterogeneous Solid State Reactions Using a Modification of the Kissinger Method» *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 13, pp. 283 - 292, 1978.
- [5] M. Marotta, S. Saiello, F. Branda et A. Buri, «Activation Energy of the Crystallization of Glass from DDTA Curves» *Journal of Material Science*, vol. 17, n° 11, pp. 105 - 108, 1982.
- [6] K. S. S. Matusita, «Kinetic Study on Crystallization of Glass By Differential Thermal Analysis-Criterion on Application of Kissinger Plot» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 38, pp. 741 - 746, 1980.
- [7] E. Zanutto, «Isothermal and Adiabatic Nucleation in Glass» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 89, pp. 361 - 370, 1987.
- [8] D. Neuville, L. Cormier, S. Caurant et L. Montagne, *Du Verre au Cristal, Nucléation Croissance et Démixtion, de la Recherche aux Applications*, Monts: EDP sciences, 2013.
- [9] X. Xu, C. Ray et D. Day, «Nucleation and Crystallization of $\text{Na}_2\text{O}-2\text{CaO}-3\text{SiO}_2$ Glass by Differential Thermal Analysis» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 74, pp. 909 - 914, 1991.
- [10] H. Kissinger, «Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis» *Analytic Chemistry*, vol. 29, n° 111, pp. 1702 - 1706, 1957.
- [11] T. Ozawa, «Kinetic analysis of Derivative Curves in Thermal Analysis» *Journal of Thermal Analysis*, vol. 2, n° 13, pp. 301 - 324, 1970.
- [12] K. Matusita et S. Sakka, «Kinetic Study on Non-Isothermal Crystallization of Glass by Thermal Analysis» *Bulletin on the Institute for Chemical Research*, vol. 59, n° 13, pp. 159 - 171, 1981.

- [13] N. Afify, «Crystallization Kinetics of Overlapping Phases in Se_{0.6}Ge_{0.2}Sb_{0.2} Chalcogenide Glass» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 126, pp. 130 - 140, 1990.
- [14] N. Afify, M. Abdel-Rahim, S. Abel El-Halim et M. Hafiz, «Kinetics Study of Non-Isothermal Crystallization in Se_{0.7}Ge_{0.2}Sb_{0.1} Chalcogenide Glass» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 128, pp. 269 - 278, 1991.
- [15] P. Loiseau, D. Caurant, O. Majerus, N. Baffier et C. Fillet, «Crystallization Study of (TiO₂,ZrO₂)-Rich SiO₂-Al₂O₃-CaO Glasses: Part II Surface and Internal Crystallization Processes Investigated by Differential Thermal Analysis (DTA)» *Journal of Materials Science*, vol. 38, pp. 853 - 864, 2003.
- [16] A. Karamanov, I. Avramov, R. Pascova et I. Gutzow, «Variation of Avrami Parameter During Non-Isothermal Surface Crystallization of Glass Powders with Different Sizes» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, pp. 1486 - 1490, 2012.
- [17] M. Grofmeier, F. Natrup et H. Bracht, «Barium Diffusion in Mixed Cation Glasses» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, p. 5822 - 5827, 2007.
- [18] T. Rouxel, «Thermodynamics of Viscous Flow and Elasticity of Glass Forming Liquids in the Glass Transition Range» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 135, p. 184501, 2011.
- [19] J. Dyre, N. Olsen et T. Christensen, «Local Elastic Expansion Model for Viscous-Flow Activation Energies of Glass-Forming Molecular Liquids» *Physical Review B*, vol. 53, p. 2171, 1996.
- [20] A. Marotta, A. Buri et F. Branda, «Nucleation in Glass and Differential Thermal Analysis» *Journal of Materials Science*, vol. 16, pp. 341 - 344, 1981.
- [21] C. Ray, K. Ranasinghe et D. Day, «Determining Crystal Growth Rate-Type of Curves in Glasses by Differential Thermal Analysis» *Solid State Sciences*, vol. 3, pp. 727 - 732, 2001.
- [22] E. Zanutto et V. Fokin, «Recent Studies of Internal and Surface Nucleation in Silicate Glasses» *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, vol. 361, pp. 591 - 613, 2003.
- [23] P. James, «Nucleation in Glass Forming Systems a Review» chez *Advances in Ceramics, Vol. 4*, Columbus, J.H. Simmons, D.R. Uhlmann & G.H. Beall: The American Ceramic Society, 1982, pp. 1 - 48.
- [24] R. Santos, L. Santos, R. Almeida, J. Deubener et L. Wondraczek, «Crystallization of Niobium Germanosilicate Glasses» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 183, pp. 128 - 135, 2010.
- [25] K. Narita, Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara et K. T. , «Prominent Nanocrystallization of 25K₂O-25Nb₂O₅-50GeO₂» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87, pp. 113 - 118, 2004.
- [26] A. Cabral, V. Fokin, E. Zanutto et C. Chinaglia, «Nanocrystallization of Fresnoite Glass. I. Nucleation and Growth Kinetics» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 330, pp. 174 - 186, 2003.
- [27] S. Markgraf et S. Sharma, «Raman Study of Glasses of Ba₂TiSi₂O₈ and Ba₂TiGe₂O₈» *Journal of American Ceramic Society*, vol. 75, n° 19, pp. 2630 - 32, 1992.
- [28] S. Markgraf et S. Sharma, «Raman Study of Fresnoite-Type Materials: Polarized Single Crystal, Crystalline powders, and Glasses» *Journal of Material Research*, vol. 8, n° 13, pp. 635 - 648, 1993.
- [29] M. Gabelica-Robert et P. Tarte, «Vibrational Spectrum of Fresnoite (Ba₂TiO₂Si₂O₇) and Isostructural Compounds» *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 7, pp. 26 - 30, 1981.
- [30] B. De Angelis, R. Newnham et W. White, «Factor Group Analysis of the Vibrational Spectra of Crystals» *American Mineralogist*, vol. 57, pp. 255 - 268, 1972.
- [31] W. Fateley, N. McDevitt et F. Bentley, «Infrared and Raman Selection Rules for Lattice Vibrations: the Correlation Method» *Applied Spectroscopy*, vol. 25, pp. 155 - 173, 1971.
- [32] Y. Ding, N. Madusa, Y. Miura et A. Osaka, «Preparation of Polar Oriented Sr₂TiSi₂O₈ Films by Surface Crystallization of Glass and Second Harmonic Generation» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 203, pp. 88 - 95, 1996.
- [33] A. Endo, S. Sakida, Y. Benino et T. Nanba, «Effect of Ultrasonic Surface Treatment on the Transparency and Orientation of Fresnoite Surface Crystallization» *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, vol. 18, p. 112015, 2011.
- [34] Y. Ding, A. Osaka et Y. Miura, «Surface Crystallization of Lithium Diborate on Glass Induced by Ultrasonic Treatment» *Materials Letters*, vol. 18, pp. 78 - 83, 1993.
- [35] Y. Ding, A. Osaka et Y. Miura, «Enhanced Surface Crystallization of Beta-Barium Borate on Glass Due to Ultrasonic Treatment» *Journal of American Ceramic Society*, vol. 77, n° 13, pp. 749 - 752, 1994.
- [36] Y. Ding, A. Osaka et M. Yoshinari, «Stimulated Surface Crystallization of Lithium Niobate on Tellurite Glass Due to Ultrasonic Treatment» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 178, pp. 103 - 108, 1994.
- [37] W. Winiewski, K. Takano, Y. Takahashi, T. Fujiwara et C. Russel, «Microstructure of Transparent Strontium Fresnoite Glass-Ceramics» *Scientific Reports*, vol. 5, p. 9069, 2015.

- [38] Y. Yamazaki, Y. Takahashi, R. Ihara et T. Fujiwara, «Surface Crystallization of Fresnoite-Type Crystallized Glasses with Large Thickness» *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 119, n° 110, pp. 757 - 762, 2011.
- [39] «<http://physics.nist.gov>» 2004. [En ligne].
- [40] P. Moore et S. Louisnathan, «The Crystal Structure of Fresnoite, Ba₂(TiO)Si₂O₇» *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 130, pp. 438 - 448, 1969.
- [41] W. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 96th Edition, 2015.
- [42] «Flexural Properties Testing of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials» chez *ISO*, *178 ASTM D790*.
- [43] K. Shinozaki, T. Honma et T. Komatsu, «Elastic Properties and Vickers Hardness of Optically Transparent Glass-Ceramics with Fresnoite Ba₂TiSi₂O₈ Crystals» *Materials Research Bulletin* 46, pp. 922 - 928, 2011.

Chapitre 4

Verres et électricité

Dans ce chapitre, nous commencerons par aborder des généralités électriques ainsi que le principe de la spectroscopie d'impédance, une méthode efficace pour déterminer la conductivité d'un verre en température. Cette technique sera ensuite utilisée pour déterminer les propriétés électriques des différentes nuances de verres synthétisées précédemment (§ 2.1.1). Les analyses du chapitre 2 sur la structure de ces verres nous permettront d'interpréter les résultats de spectroscopie d'impédance. Nous évaluerons également la constante diélectrique de ces matériaux.

Aussi, nous évaluerons le caractère piézoélectrique de la vitrocéramique synthétisée au chapitre 3, par impédancemètre et d_{33} -mètre.

La dernière partie sera consacrée à l'étude d'un champ électrique sur la viscosité du verre. Nous ferons d'abord l'état de l'art des phénomènes liant viscosité d'un verre à un champ électrique puis nous nous intéresserons plus précisément à l'effet d'un champ électrique sur la viscosité du verre. Pour ces expériences, l'appareil de fluage utilisé dans le chapitre 2 (§ 2.3.3) a été utilisé. Nous étudierons un effet récemment découvert [1], le ramollissement d'un verre sous champ électrique. Après avoir confirmé les résultats de ces précédents auteurs lors de l'application d'un champ DC, nous verrons que l'effet d'un champ électrique AC peut être d'autant plus prometteur en termes de potentielles applications de ce phénomène. Finalement, nous évaluerons l'effet d'un champ électrique sur les propriétés élastiques d'un verre en température.

4.1. Généralités électriques

4.1.1. Conductivité électrique

Lorsque l'on applique un champ électrique à un matériau, qu'il soit isolant (non-parfait) ou non, celui-ci est traversé par un courant électrique. En effet, un courant électrique existe quand une charge Q est transférée d'un point à un autre d'un matériau. Les porteurs de charges peuvent être de nature électronique ou ionique. L'intensité de courant I à l'instant t est définie comme (4.1) :

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (4.1)$$

Où Q est la charge en Coulomb. Dans le cas d'un fil conducteur de section A , on peut également définir l'intensité de courant d'après le vecteur densité de courant \vec{j} tel que (4.2) :

$$I = \int^A \vec{j} \cdot \vec{dS} \quad (4.2)$$

On constate alors que la densité de courant est liée au champ électrique par la relation (4.3) :

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (4.3)$$

La constante σ est appelée conductivité électrique, elle est liée à la nature du matériau et aux conditions dans lesquelles il se trouve. On définit la résistivité ρ comme l'inverse de la conductivité. La conductivité est exprimée en $S.m^{-1}$ et la résistivité en $\Omega.m$. Selon les matériaux, la conductivité électrique peut atteindre des valeurs de $10^8 S.m^{-1}$ à $10^{-22} S.m^{-1}$. Lorsque l'on applique une tension continue à une éprouvette d'un matériau isolant, celui-ci n'étant pas parfait, elle est traversée par un courant que l'on peut mesurer. Dans un conducteur de longueur L et de section S , on définit la résistance R comme (4.4) :

$$R = \frac{\rho L}{S} \quad (4.4)$$

Cette dernière suit la loi d'Ohm et peut ainsi s'exprimer en fonction du courant I traversant l'éprouvette (4.5).

$$R = U/I \quad (4.5)$$

4.1.2. Polarisation

Un moment dipolaire électrique est une répartition hétérogène de charges électriques telles que le barycentre des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives. En appliquant un champ électrique à un matériau, il est possible de faire apparaître des moments dipolaires. On caractérise alors l'état électrique du milieu par son moment dipolaire par unité de volume, plus précisément, en tout point, par la densité de moment dipolaire aussi dit vecteur de polarisation, \vec{P} .

On distingue les molécules polaires des molécules non-polaires. Les molécules polaires sont des molécules présentant un moment dipolaire électrique même en l'absence d'un champ électrique extérieur. Pour les molécules non polaires, en l'absence de champ électrique extérieur, ces molécules ne possèdent pas de moment dipolaire. Il suffit pour cela qu'elles possèdent un centre de symétrie : c'est le cas des molécules diatomiques constituées d'atomes identiques, des molécules linéaires telles que CO_2 , à symétrie tétragonale comme CH_4 et CCl_4 ou benzénique comme C_6H_6 .

Sous l'application d'un champ électrique, plusieurs phénomènes de polarisation peuvent intervenir dans un matériau : La polarisation électronique, la polarisation ionique (aussi dite atomique) et enfin la polarisation par orientation (aussi dite dipolaire). On pourra aussi mentionner la polarisation interfaciale qui opère à l'échelle macroscopique.

Soit l'action d'un champ extérieur \vec{E} et \vec{D} l'excitation électrique, aussi appelée vecteur de déplacement ou champ Coulombien, \vec{P} peut s'exprimer tel que (4.5) :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (4.5)$$

Où ϵ_0 est la permittivité du vide. Dans le cas d'un champ électrique appliqué suffisamment faible ou si le diélectrique est isotrope, la polarisation suit la loi suivante (4.6) :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (4.6)$$

Où χ est une constante nommée susceptibilité diélectrique. Le produit $\epsilon_r \epsilon_0 = \epsilon$, où ϵ_r est la constante diélectrique, est alors nommé permittivité, et est défini de telle sorte que (4.7) :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (4.7)$$

Alors dans le cas d'une densité, d , de particules identiques de masse molaire M on peut montrer que (4.8) :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{d} = \frac{1}{3} N_A \alpha \quad (4.8)$$

Cette formule est connue sous le nom de formule de Clausius-Mossotti et est une relation entre la polarisabilité microscopique α d'un milieu diélectrique et sa constante diélectrique macroscopique ϵ_r . Dans le cas d'un diélectrique parfait, la constante diélectrique se définit comme le rapport entre la capacité d'un système d'électrodes immergées dans le milieu diélectrique, C , et la capacité de la même configuration d'électrodes dans le vide C_0 (4.9) :

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad (4.9)$$

$$\text{Soit en complexe : } \bar{\epsilon}_r = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' \quad (4.10)$$

Lorsqu'un champ électrique extérieur est appliqué à un matériau diélectrique, les dipôles vont s'aligner avec ce champ. Si l'orientation du champ est alors variable (champ alternatif), les dipôles vont suivre cette orientation variable. Cependant, cela ne se fait pas de manière instantanée, un certain temps, dit temps de relaxation diélectrique, est nécessaire. Si la période d'oscillation du champ électrique est plus faible que le temps de relaxation du type de polarisation considéré, ce mécanisme de polarisation ne suivra plus la variation d'orientation du champ, et sa contribution à la polarisation globale du diélectrique va diminuer (*Figure 4.1*).

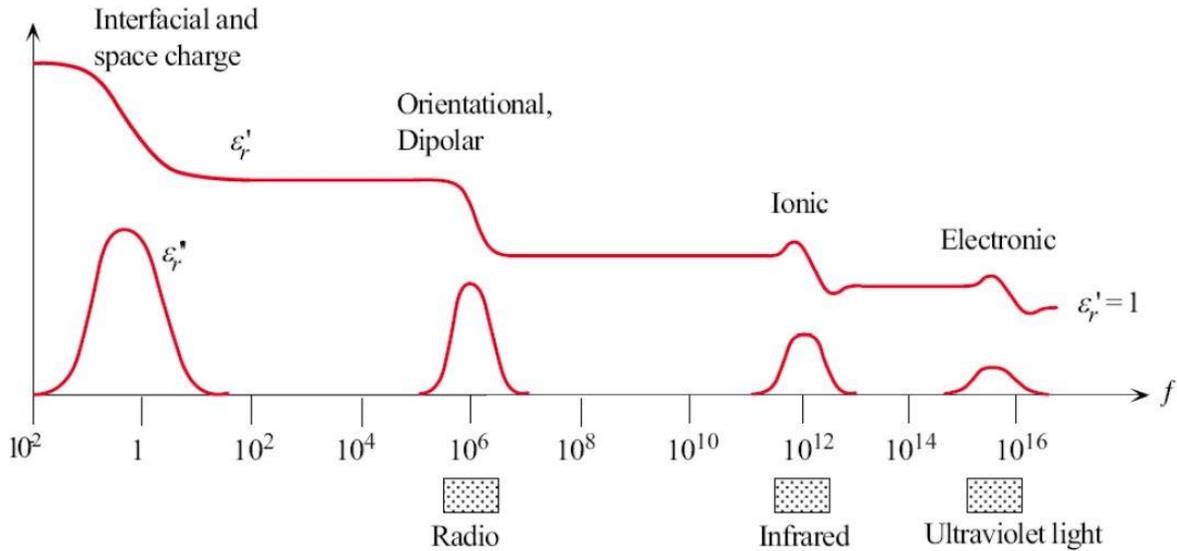


Figure 4.1 : Variation de la constante diélectrique complexe en fonction de la fréquence.

Lorsque la fréquence va augmenter, chaque mécanisme de polarisation va tour à tour ne plus suivre cette dernière, la constante diélectrique va alors diminuer. Les mécanismes de polarisation ionique et électroniques peuvent tout deux être perçus comme un oscillateur harmonique, pouvant ainsi entrer en résonance. On observe alors un pic sur le diagramme $\epsilon_r'' = f(\text{fréquence})$, correspondant aux modes ionique et électroniques. On observe également une chute en constante diélectrique à la suite de ces fréquences de résonance. Ceux-ci correspondent au déphasage du système entraînant une réponse en antiphase du mécanisme considéré.

A fréquence plus élevée, le système ne suit plus du tout le champ électrique et le mécanisme cesse de contribuer à la polarisation globale du matériau. Les pics de ϵ_r' correspondent quand à eux à une augmentation des pertes diélectriques autour de ces fréquences.

Ces dernières sont en effet particulièrement élevées aux alentours des fréquences de résonance et de relaxation des différents mécanismes de polarisation. Le retard de la polarisation sur le champ électrique est la cause de ce phénomène. Pour résumer, les effets liés à l'application d'un champ électrique à un matériau diélectrique ont lieu à plusieurs échelles :

- Macroscopique, c'est le cas de la polarisation interfaciale, mais aussi de la diffusion atomique où ionique.
- Moléculaire, c'est le cas de la polarisation d'orientation.
- Atomique, c'est le cas de la polarisation atomique
- Subatomique, c'est le cas de la polarisation électronique

A ces différentes échelles et si la fréquence est suffisamment faible, le champ électrique a pour effet de polariser le matériau mais aussi d'engendrer de la diffusion d'espèce (atomique, ionique ou électronique). Ces phénomènes de polarisation et diffusion engendrent des pertes dites diélectriques, qui résultent en une augmentation de la température du matériau.

4.1.3. Propriétés diélectriques des verres

Dans les verres conducteurs ioniques a toujours lieu conduction DC et relaxation diélectrique. Ces phénomènes sont corrélés mais leur relation n'a pas été démontrée dépendante de la composition [2]. Dans la plupart des verres, la conduction ionique est un phénomène thermiquement activé et la conduction DC suit une loi arrhénienne du type (4.11) :

$$\sigma_{DC}T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a^{DC}}{k_B T}\right) \quad (4.11)$$

Où σ_0 est un facteur pré-exponentiel, k_B la constante de Boltzmann, E_a^{DC} l'énergie d'activation pour la conduction DC. Lorsque les ions sont responsables de la conduction l'énergie d'activation varie entre 50 kJ/mol (0,52 eV) et 146 kJ/mol (1,52 eV). Le terme σ_0 dans l'équation (4.11) s'exprime telle que (4.12) [3] :

$$\sigma_0 = \frac{F^2 v_0}{6R} l^2 n \quad (4.12)$$

Où v_0 est la fréquence de vibration ($\approx 10^{13}$ Hz), l la distance moyenne de saut cationique, n la concentration en alcalins (cations), R la constante des gaz parfaits et F la constante de Faraday. L'énergie d'activation des phénomènes de relaxation diélectriques peut être obtenue d'après l'équation (4.13) [4] :

$$f = f' \exp\left(-\frac{E_a^M}{k_B T}\right) \quad (4.13)$$

Où f est la fréquence du champ électrique, f' un facteur pré-exponentiel, E_a^M l'énergie d'activation pour les pertes diélectriques. La conduction DC dans la plupart des verres suit la loi empirique décrite par la relation de Barton-Nakijima-Namikawa (BNN) (4.14) [5] :

$$\sigma_{DC} = p \varepsilon_0 \Delta \varepsilon \omega_m \quad (4.14)$$

Où $\Delta \varepsilon$ est le changement de permittivité, ω_m est la fréquence du pic de perte, p un facteur de corrélation. Cette équation implique que E_a^{DC} et E_a^M soient égaux [6]. Cette dernière remarque tient du fait que la conduction DC et la relaxation diélectrique à basse fréquence proviennent le plus souvent du même processus de diffusion pour des porteurs de charges similaires.

Ainsi, étudier les énergies d'activation pour la conduction DC et la relaxation diélectrique peut apporter des informations quant à la structure du verre. Pour de nombreux systèmes vitreux, il fut montré que la constante diélectrique croît avec la température [7] [8] [9] [10] [11]. Ceci est généralement dû à une diminution des énergies de liaisons, ayant pour conséquence deux phénomènes opposés :

- Une augmentation de l'agitation thermique qui a pour conséquence de réduire la constante diélectrique en favorisant l'orientation aléatoire des dipôles au dépend de la polarisation d'orientation.

- La réduction des interactions moléculaires facilitant le mouvement des molécules et atomes, et donc la polarisation d'orientation.

A faible température, les contributions ioniques et électroniques à la polarisabilité totale sont faibles, lorsque la température augmente elles augmentent. La constante diélectrique dépend également fortement de la composition du verre. Parmi les verres utilisés pour leurs propriétés diélectriques, on trouve de nombreuses compositions avec des métaux de transitions (Vanadium [12], Bismuth [13], Niobium [14], Titane [15]...).

La constante diélectrique à 1 MHz peut être aussi haute que 33,5 pour des verres types SiO_2 - Li_2O - Nb_2O_5 [16]. La constante diélectrique à température ambiante et 1 MHz est respectivement

aux alentours de 3,8, 4,6 et 7,3 pour la silice vitreuse, les verres boro-silicatés et verre silico-sodocalciques [17].

4.1.4. Spectroscopie d'impédance

La relation précédente (4.5) est limitée aux circuits à un seul élément, une résistance idéale, ce qui signifie que les hypothèses suivantes sont faites :

- Le circuit suit la loi d'Ohm pour toutes les gammes de courant et de tension.
- La valeur de la résistance est indépendante de la fréquence.
- Le courant alternatif et la tension associée sont en phase.

Ces hypothèses sont cependant très grossières et en réalité les matériaux résistifs se comportent de manière très différente. C'est ici que le concept d'impédance est introduit. A la manière de la résistance, l'impédance mesure la capacité d'un circuit à résister au flux de charges électriques à travers un élément, sans que les hypothèses ci-dessus soient faites.

On définit alors l'impédance, \underline{Z} , comme le nombre complexe qui relie la tension complexe, \underline{U} , et l'intensité complexe, \underline{I} , aux bornes de l'élément considéré (4.15).

$$\underline{Z} = \underline{U}/\underline{I} \quad (4.15)$$

La spectroscopie d'impédance consiste donc à imposer une tension alternative, U_t , à un élément et à mesurer sa réponse en courant I_t . Le signal imposé peut donc être décrit tel que (4.16) :

$$U_t = U_0 \sin(\omega t) \quad (4.16)$$

Où U_t est le potentiel au temps t , U_0 l'amplitude du signal, ω la fréquence angulaire. La relation entre la fréquence angulaire et la fréquence est (4.17) :

$$\omega = 2\pi f \quad (4.17)$$

Pour un système linéaire, la réponse en courant, I_t , est déphasée de Φ et possède une amplitude I_0 différente telle que (4.18) :

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (4.18)$$

Alors
$$Z = U_t/I_t = Z_0 \sin(\omega t)/\sin(\omega t + \phi) \quad (4.19)$$

Soit en complexe :
$$\underline{Z} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0(\cos \phi + j \sin \phi) \quad (4.20)$$

Une manière de représenter cette impédance est le diagramme de Nyquist, c'est-à-dire représenter la partie complexe de l'équation (4.20) en fonction de sa partie réelle. Pour une fréquence donnée la longueur de la flèche représente le module de Z , $|Z|$ et l'angle qu'elle forme avec l'axe des abscisses représente l'angle de phase, $\arg(Z)$.

Le diagramme de Nyquist offre une vue rapide de l'évolution des données et il est possible d'en tirer des conclusions aussi bien qualitatives que quantitatives. L'inconvénient principal de cette représentation est qu'elle ne fait pas apparaître la valeur de fréquence mesurée pour chaque point.

La forme du diagramme de Nyquist peut nous apporter des informations essentielles à la compréhension des phénomènes qui contrôlent la conduction. Ainsi, en déterminant un système électrique équivalent, on peut d'une part comprendre le comportement de l'échantillon et d'autre part caractériser ses propriétés électriques.

La forme du diagramme de Nyquist la plus simple est un arc de cercle centré sur l'axe des abscisses (Figure 4.2). C'est le comportement le plus basique, celui d'un matériau homogène. Le circuit équivalent est alors celui d'un circuit RC parallèle.

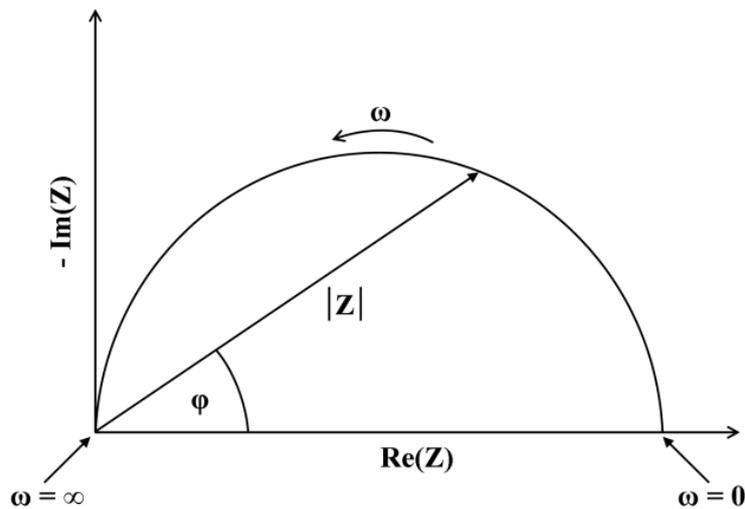


Figure 4.2 : Diagramme de Nyquist pour un circuit RC parallèle.

Pour un tel circuit on a (4.21) :

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} \quad (4.21)$$

$$Z = \frac{1}{\frac{1}{R} + j\omega C} = \frac{R}{1 + j\omega RC} \quad (4.22)$$

En multipliant le numérateur et le dénominateur par le conjugué du dénominateur on obtient (4.23) :

$$Z = \frac{R - j\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (4.23)$$

Soit sous la forme $Z = Z' - jZ''$:

$$Z = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (4.24)$$

On peut alors écrire (4.25) : $\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2$ (4.25)

Ce qui correspond dans le plan complexe à un cercle centré en $R/2$ de rayon $R/2$. D'après (4.25), l'impédance tend vers la résistance intrinsèque du matériau, R , lorsque la fréquence tend vers 0 et vers 0 lorsque la fréquence tend vers l'infini. Aussi, on peut déterminer la capacité, C , d'après l'équation (4.26) :

$$f_0 = 1/(2\pi RC) \quad (4.26)$$

Où f_0 est la fréquence de relaxation, c'est-à-dire la fréquence pour laquelle $\text{Im}(Z)$ est maximale. Ainsi si la réponse du matériau correspond à celle d'un circuit RC, la représentation de Nyquist nous permet d'avoir une lecture quantitative de la résistance et de la capacité de l'éprouvette.

Le diagramme de Nyquist offre une lecture qualitative efficace et rapide du comportement diélectrique du matériau. De sa forme on peut déduire le type de circuit équivalent qui correspond au comportement du matériau. Pour une céramique par exemple, le diagramme de Nyquist n'est pas composé d'un mais de plusieurs arcs de cercle, chacun correspondant aux différents types de conductivité potentiels (intergranulaire ou au joints de grains).

Il est donc également possible de déterminer la présence de cristaux dans une matrice vitreuse en étudiant la forme du diagramme de Nyquist. Le dispositif d'IS utilisé ici (*Figure 4.3*) est composé de :

- Un analyseur d'impédance (HP 4284A Impedance analyser),
- Un poste de travail avec le logiciel Zview v.2.6b,
- Un système d'électrodes,
- Un four cylindrique,
- Un système de refroidissement hydraulique.

Les éprouvettes sont des disques de diamètre de 10 mm et d'épaisseur 1 mm. Afin d'avoir que le contact électrique satisfaisant, il est nécessaire de disposer une encre de platine sur les faces parallèles de l'éprouvette.

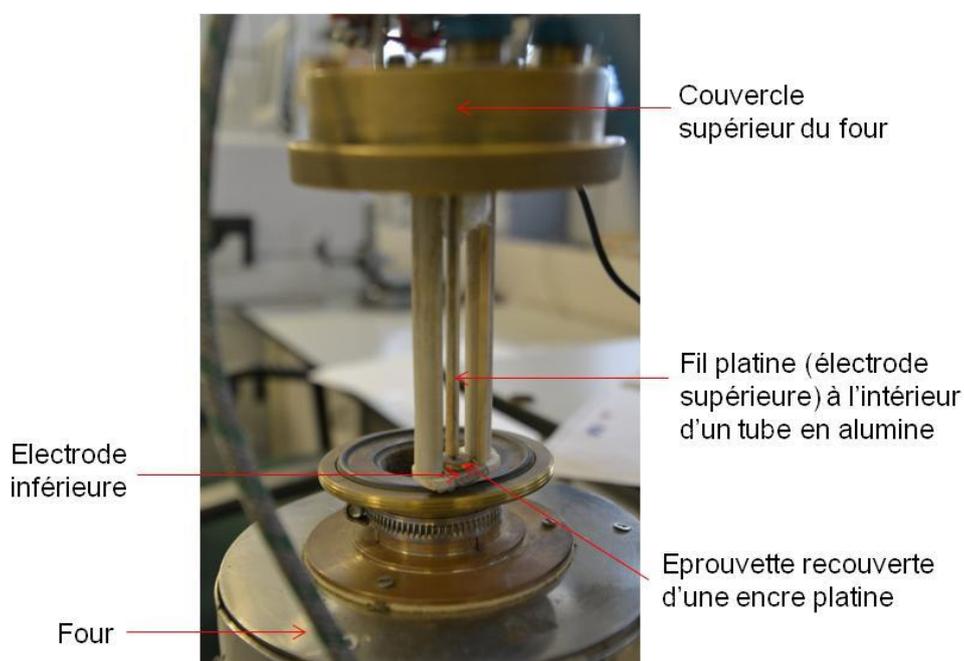


Figure 4.3 : Photographie du dispositif de spectroscopie d'impédance.

Une fois l'encre de platine appliquée les éprouvettes sont mises en température afin d'éliminer les résidus organiques de l'encre et de fritter le platine. Le frittage de l'encre de platine doit s'effectuer à la température maximale atteinte lors de l'analyse spectroscopique. En effet, s'il est effectué à une température plus basse, alors lors de l'expérience l'encre frittera lorsque la température sera supérieure à celle du préfrittage. Ceci aura pour conséquence de parasiter les mesures.

Il faut cependant également éviter d'effectuer un préfrittage à température trop élevée ($> T_g$) car celui-ci pourrait alors modifier les propriétés du verre (possibilité de début de cristallisation).

Dans le cas présent, le préfrittage a été effectué jusqu'à 770 °C. Pour autant, les mesures ont été effectuées jusqu'à une température de 800 °C. Il faut donc être conscient que les résultats des mesures pour des températures entre 770 °C et 800 °C doivent être prises avec précautions.

4.2. Propriétés électriques et piézoélectriques des verres et vitrocéramiques BTS

4.2.1. Détermination du type de conductivité

Des éprouvettes cylindriques (diamètre 10 mm ; épaisseur 1 mm) ont été recouvertes d'une pâte de platine et installées dans le dispositif de spectroscopie d'impédance décrit précédemment (§ 4.1.1). L'analyse a ensuite été conduite de 100 Hz à 1 MHz avec une montée en température de 2 °C/min jusqu'à 800 °C. Une mesure a été faite tous les 10 °C. Il est possible d'analyser les données avec 4 formalismes différents : Impédance complexe $Z = \text{Re}(Z) - j\text{Im}(Z)$; Admittance complexe $Y = (Z)^{-1}$; Module complexe $M = j\omega C_0 Z$ et permittivité $\varepsilon = (j\omega C_0 Z)^{-1}$. ω et C_0 sont respectivement la fréquence angulaire et la capacitance. Ici il fut choisi de travailler avec l'impédance complexe dont $\text{Re}(Z)$ et $\text{Im}(Z)$ sont respectivement la partie réelle et la partie imaginaire. L'ensemble des verres ont été étudiés par spectroscopie d'impédance, sur la *Figure 4.4* sont représentées les parties imaginaires en fonction des parties réelles obtenues pour 4 des 7 verres ($x = 0 ; 0,10 ; 0,20 ; 0,30$).

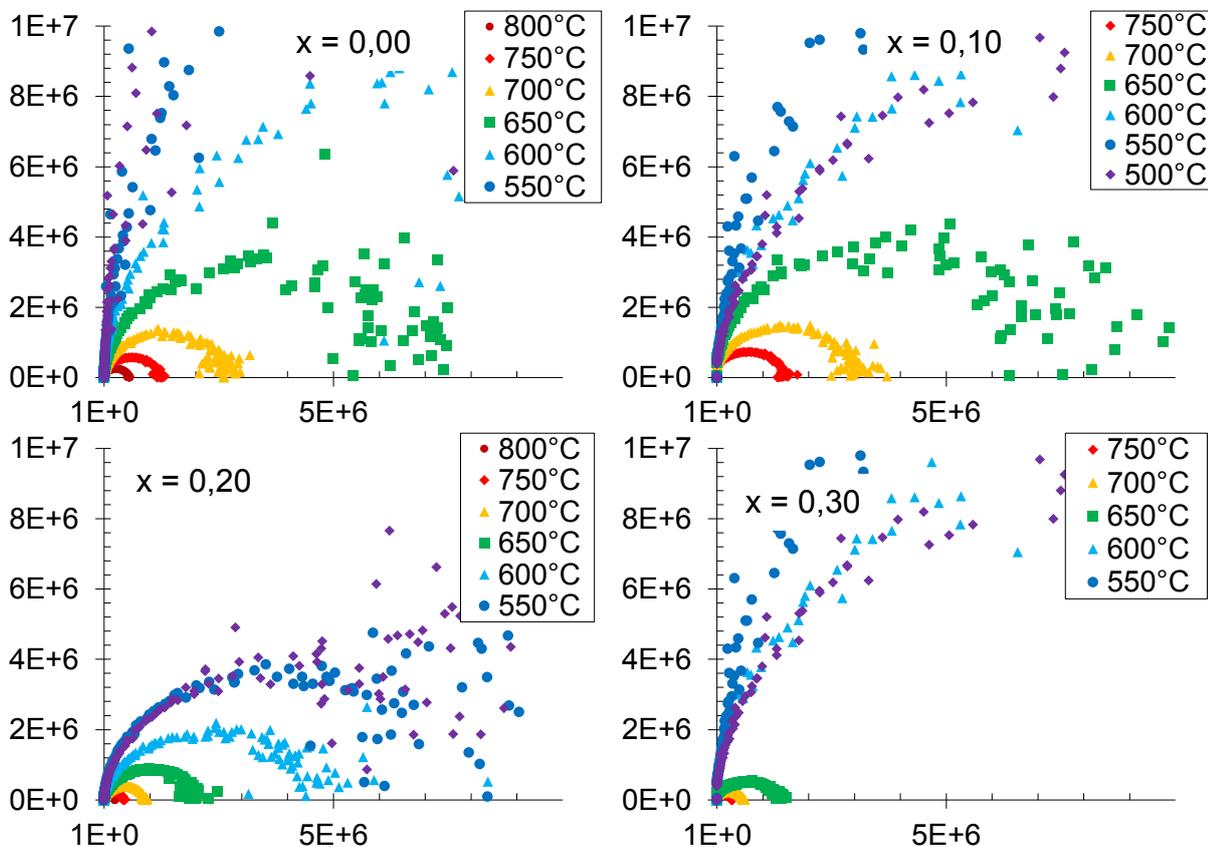


Figure 4.4 : Diagramme de Nyquist ($\text{Im}(Z)$ en fonction de $\text{Re}(Z)$) pour différentes températures et pour différentes nuances ($x = 0 ; 0,10 ; 0,20 ; 0,30$). Valeurs en Ω .

A trop basse température, la mesure est très bruitée, l'intensité est trop faible si bien qu'à lieu une dispersion des résultats. La forme en demi-cercle de ces résultats peut se comparer à celle d'un circuit RC. Ceci indique qu'une phase homogène est responsable de la conduction, toutefois, il est possible qu'il y ait différents porteurs de charges.

La résistance s'obtient en prenant l'intersection de la partie droite (basses fréquences) du demi-cercle avec l'axe de l'impédance réelle. Au dessous de 600 °C il est difficile d'obtenir une mesure correcte de la résistance du matériau. La taille de ces arcs de cercle évolue avec la température, la résistance diminue, signe que la conductivité du matériau augmente lorsque la température est plus élevée. L'évolution des propriétés avec la composition du verre est discutée plus loin (§ 4.2.2).

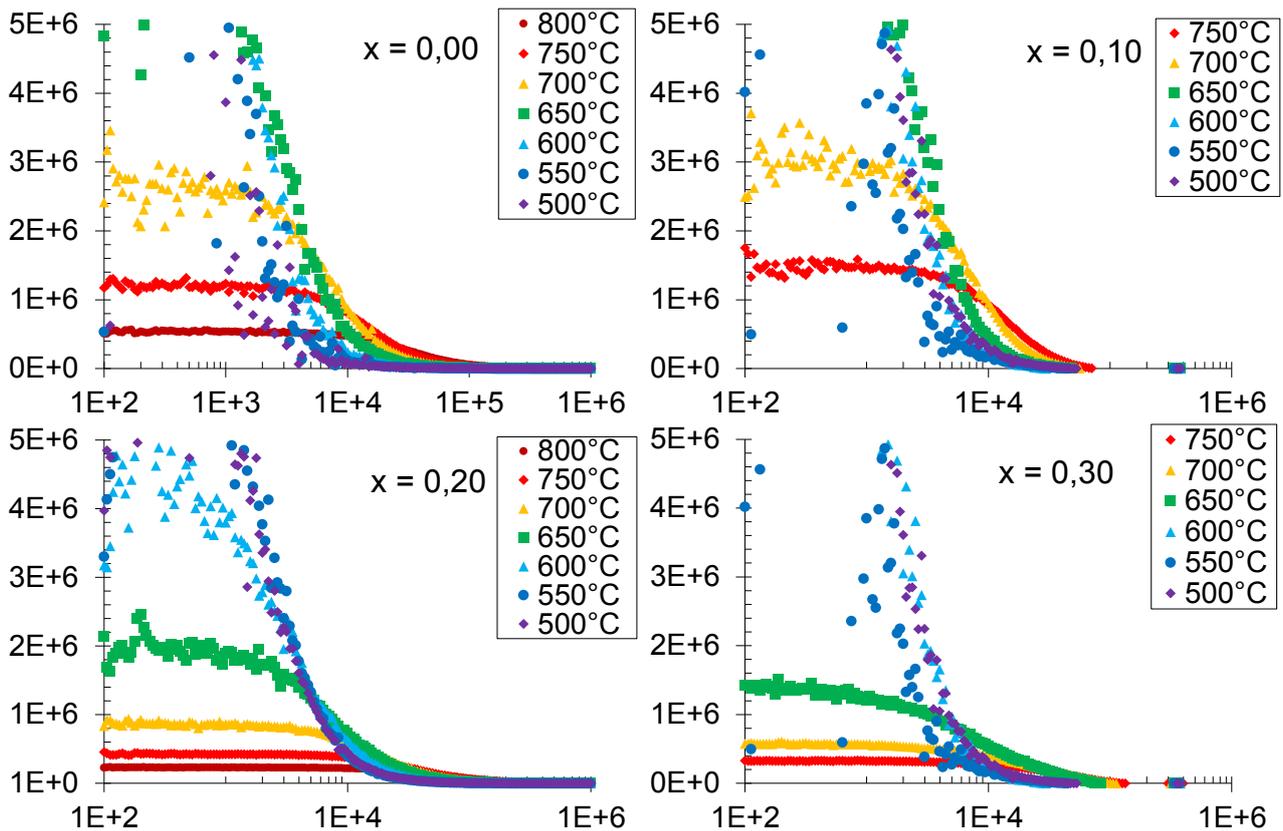


Figure 4.5 : Variation de la partie réelle de l'impédance, $Re(Z)$ avec la fréquence, f (Hz), pour différentes nuances ($x = 0,00 ; 0,10 ; 0,20 ; 0,30$). Valeurs en Ω .

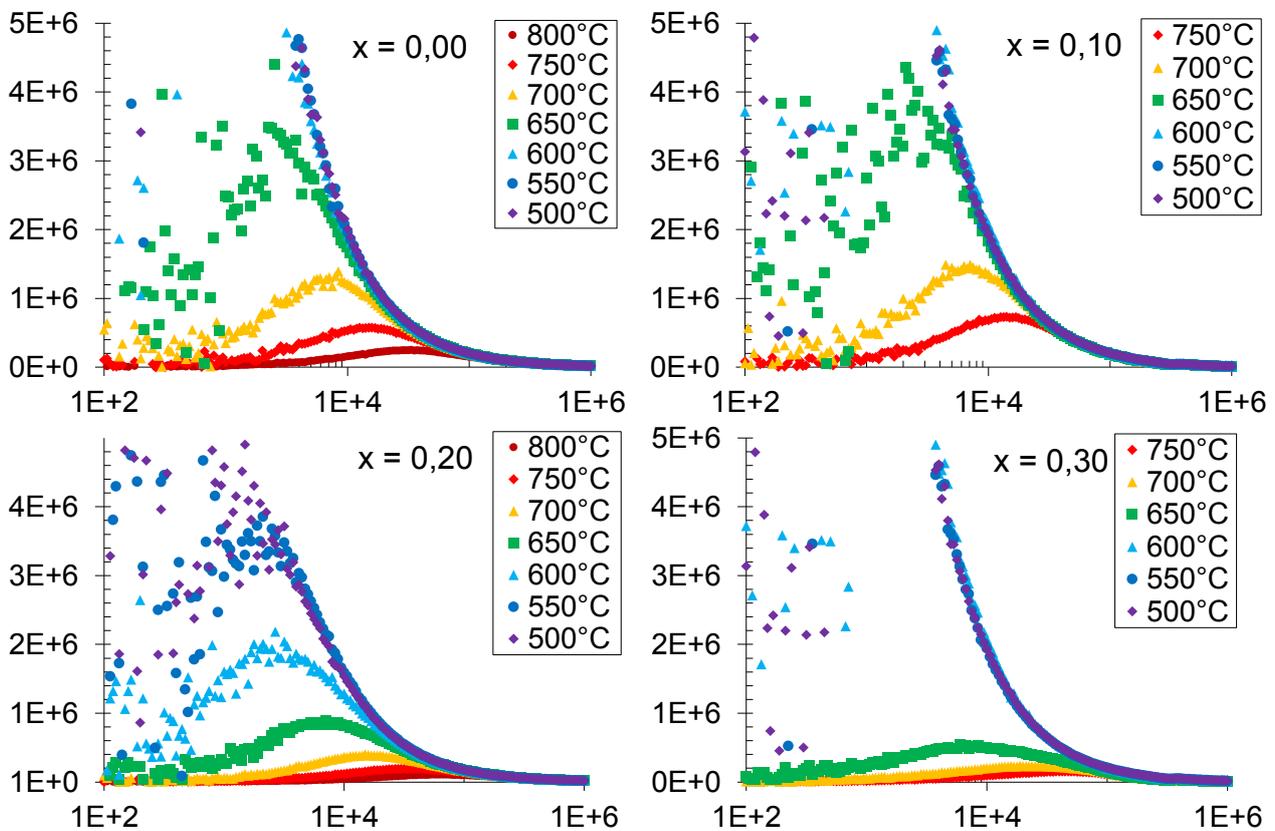


Figure 4.6 : Variation de la partie imaginaire de l'impédance, $Im(Z)$ avec la fréquence, f (Hz), pour différentes nuances ($x = 0,00 ; 0,10 ; 0,20 ; 0,30$). Valeurs en Ω .

Comme nous l'avons vu précédemment (§ 4.1.4), plusieurs données sont extractibles des ces analyses et concernant la résistivité et la relaxation diélectrique de ces matériaux. Toutefois, avant de discuter ces résultats et de les lier à la structure des verres (§ 4.2.2), il est nécessaire de déterminer l'origine des phénomènes électriques ayant lieu dans le verre. La première question à laquelle nous souhaitons répondre est donc : Quelle est la nature des porteurs de charges ?

La conduction peut être ionique ou électronique. Dans ces verres se trouve le titane, métal de transition. En existant sous différents états d'oxydation au sein de ces verres (Ti^{4+} et Ti^{3+}) les atomes de titane peuvent être à l'origine de sauts d'électrons (entres des atomes de titane d'états d'oxydation différents). Si c'était le cas alors l'augmentation du titane aurait certainement pour conséquence de diminuer la résistivité.

Il se pourrait également que la conduction soit ionique. Certains auteurs ont conclu que la conduction était ionique dans des verres de compositions très proches $40BaO - 20TiO_2 - 40SiO_2$ [18]. Le barium serait alors probablement responsable de la conduction.

Les *Figure 4.5* et *Figure 4.6* montrent d'autres représentations des mesures sur ces 4 verres, respectivement l'évolution des parties réelles et imaginaires en fonction de la fréquence. On y observe une augmentation de la fréquence de relaxation, f_0 , avec la température, pour l'ensemble des verres étudiés. La fréquence de relaxation se lit comme la fréquence pour laquelle la partie imaginaire est maximale. La fréquence de relaxation est trop basse pour que la conduction soit simplement électronique, en effet, une conduction électronique suggère une fréquence de relaxation plus élevée (> 1 MHz). La *Figure 4.7* donne l'évolution des parties réelles et imaginaires de l'impédance comparées à une modélisation par un circuit RC, pour le verre $x = 0,20$ à 800 °C.

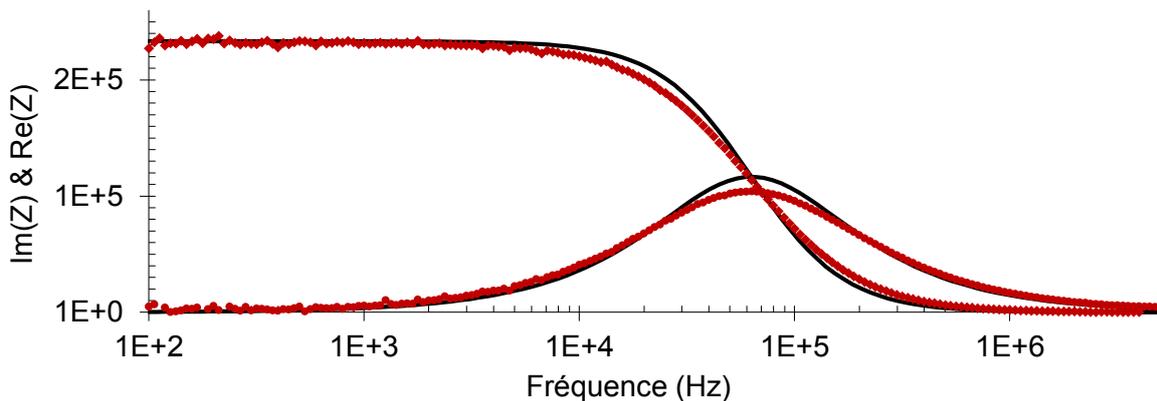


Figure 4.7 : Variation des parties réelle & imaginaire de l'impédance du verre $x = 0,20$ en fonction de la fréquence (rouge), modèle d'un circuit RC parallèle (noire). Valeurs en Ω . A 800 °C.

La concordance entre ces courbes (*Figure 4.7*) est telle qu'on peut affirmer que le comportement du verre est bien comparable à celui d'un circuit RC parallèle. Un léger écart avec le diagramme d'un solide conducteur parfait indique tout de même qu'il existe une relaxation diélectrique. Le pic de la partie imaginaire est en effet plus large et moins haut que celui du circuit RC parallèle.

La partie imaginaire (*Figure 4.6*) est symétrique et centrée sur la fréquence de relaxation. La symétrie de ce pic indique qu'un seul processus de relaxation a lieu. Le pic de fréquence peut en effet donner des informations sur le temps de relaxation moyen pour le champ électrique. Le fait que ce pic soit large indique une dispersion des temps de relaxation de tous les porteurs de charges présent dans le matériau. Ainsi, la comparaison de la forme de ce pic (et notamment sa largeur) pour les différentes compositions vitreuses peut aider à déterminer la nature des porteurs de charges. La *Figure 4.8* représente les diagrammes réels (*c*) et imaginaires (*a*) de tous les verres étudiés à une température normalisée ($0,97 T_g$), ainsi que les diagrammes complexes normalisés par la valeur maximum du pic de relaxation (*b*).

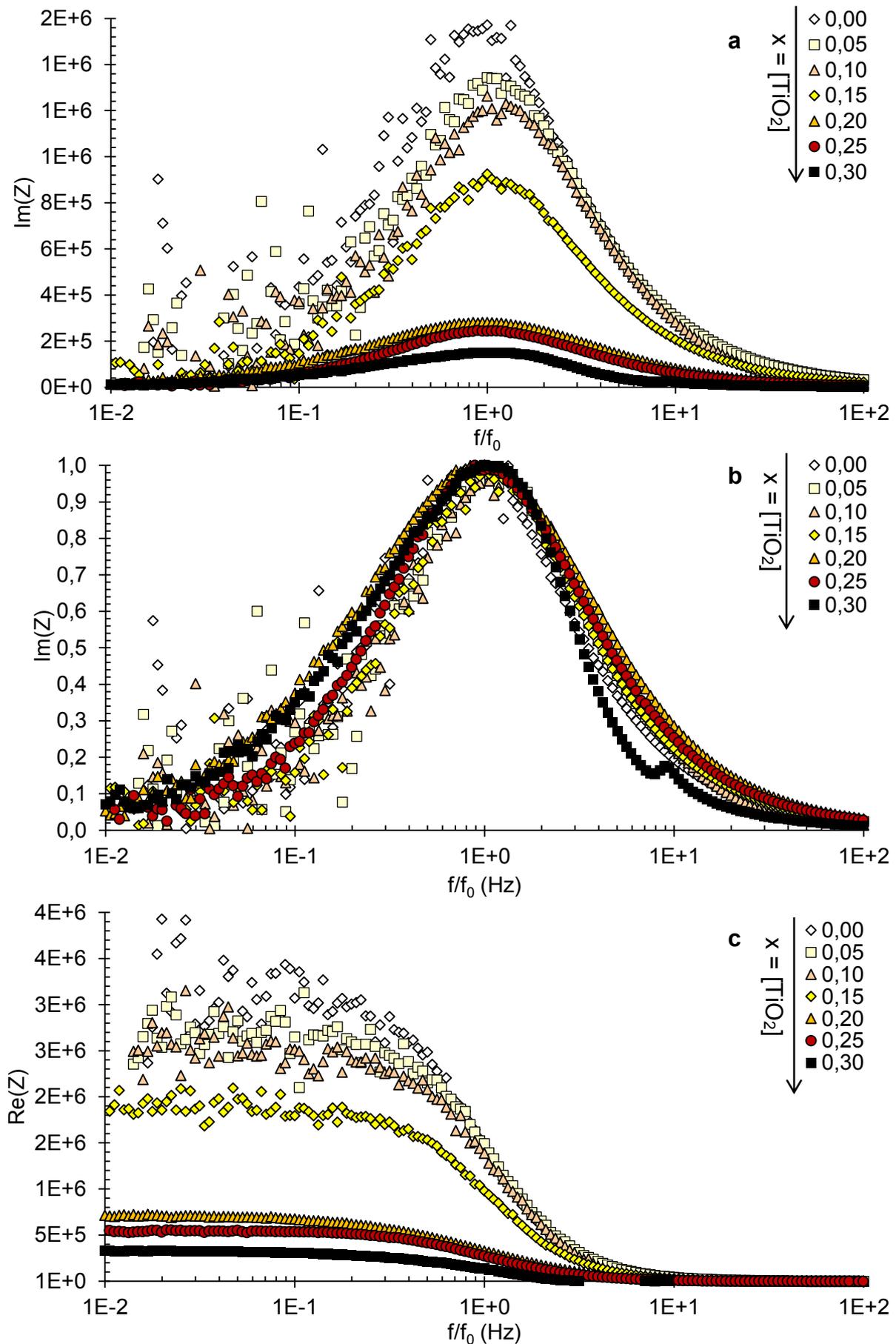


Figure 4.8 : Variation des parties imaginaires (en Ω) (avec (b) et sans (a) normalisation) et réelles (c) en fonction de la fréquence (normalisée sur la fréquence de relaxation) à $0,97 T_g (\pm 0,5 \%)$.

Sur ces diagrammes la largeur du pic ne varie pas avec la composition. Ceci indique que la nature des porteurs de charges est la même pour les différentes compositions vitreuses.

Etant donné que ceci est vrai aussi bien pour le verre $0,30\text{BaO} - 0,70\text{SiO}_2$ que pour le verre $0,30\text{BaO} - 0,20\text{TiO}_2 - 0,50\text{SiO}_2$ on peut en conclure que le titane ne participe pas directement à la conduction dans ces verres. Ceci ajouté au fait que la fréquence de relaxation est de l'ordre de 10 kHz laisse penser que la conduction par sauts d'électrons est ici négligeable. Le plus probable est donc le barium soit l'espèce principalement responsable de la conduction, comme l'ont remarqué de précédents auteurs pour des verres du système BTS [18].

4.2.2. Influence de la structure sur la conductivité

Maintenant que nous connaissons l'espèce responsable de la conduction dans ces verres (barium cationique), nous allons étudier quantitativement leur conductivité. Connaissant les dimensions de chaque éprouvette, il est possible de calculer la résistivité correspondante, pour chaque nuance (équations 4.24 & 4.25). Sur la *Figure 4.9* est représentée l'évolution de la résistivité avec la température pour les différents verres.

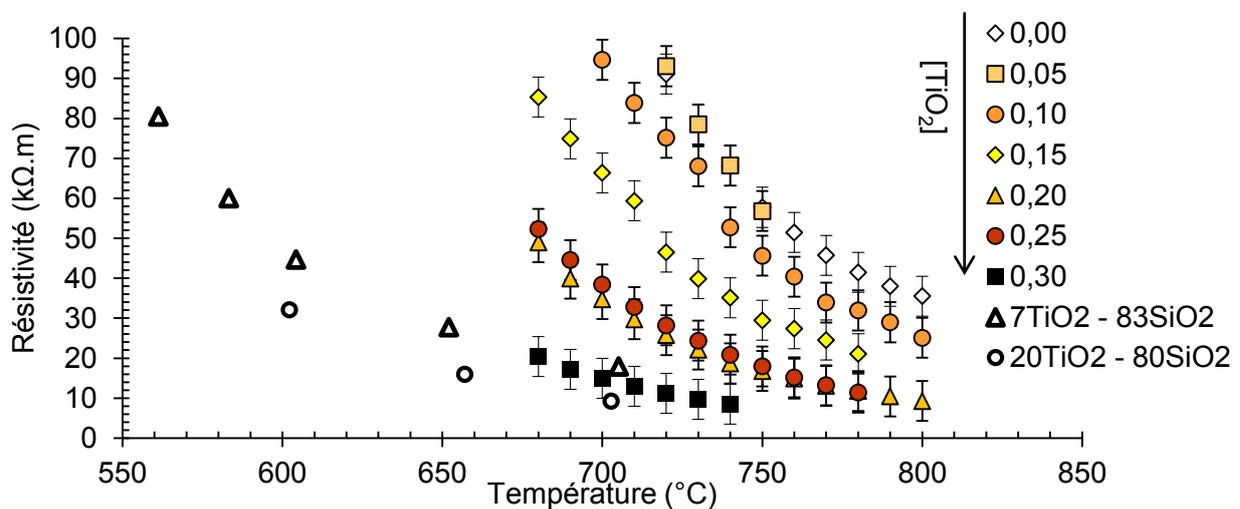


Figure 4.9 : Résistivité, ρ , des différentes nuances en fonction de la température, comparées à la littérature [17].

La résistivité est fortement dépendante de la température. Les verres ont des températures de transition vitreuse différentes, afin de pouvoir mieux comparer les valeurs de résistivité celles-ci sont tracées en fonction de T/T_g sur la *Figure 4.10*.

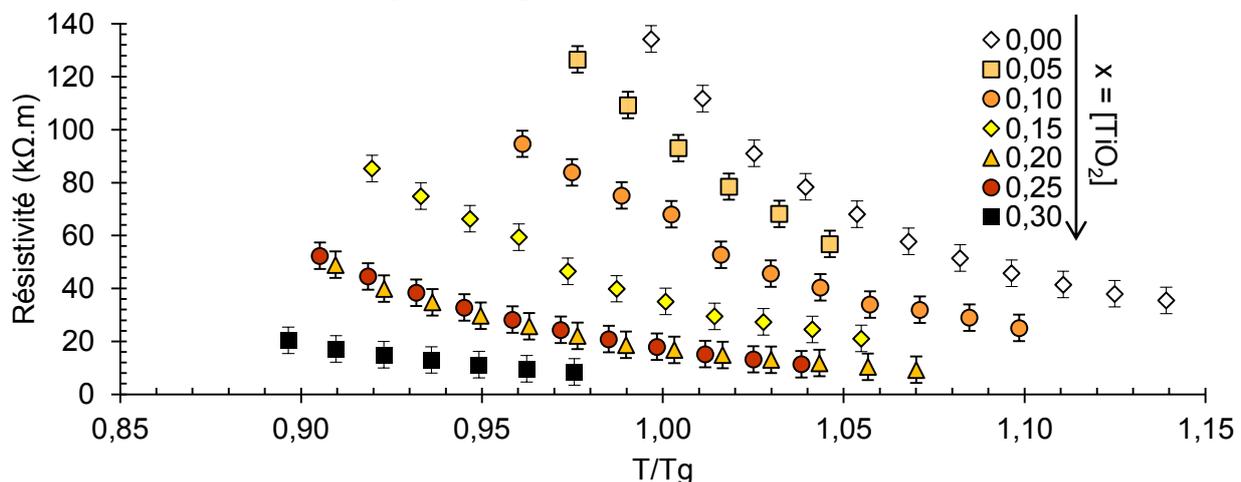


Figure 4.10 : Résistivité, ρ , des différentes nuances en fonction de T/T_g .

La résistivité aux alentours de T_g est de l'ordre de $135 \text{ k}\Omega\cdot\text{m}$ pour $x = 0,00$ tandis qu'elle est aux alentours à $8 \text{ k}\Omega\cdot\text{m}$ pour $x = 0,30$ (par extrapolation). La résistivité de ces verres est élevée et ces verres peuvent être considérés comme isolants. Certains matériaux vitreux ont des résistivités bien plus faibles à T_g , de l'ordre de $10 \text{ }\Omega\cdot\text{m}$ pour un verre LiAlSiO_4 [20]. La résistivité à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ est de l'ordre de $4 \cdot 10^5 \text{ }\Omega\cdot\text{m}$ dans des verres $40 \text{ BaO} - 60 \text{ SiO}_2$ [21]. Comme on peut le voir sur les deux figures précédentes, la résistivité est nettement plus importante quand $x = [\text{TiO}_2]$ est faible. Les valeurs de résistivité sont proches de la littérature pour des verres $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$, d'ailleurs, il fut précédemment remarqué que le titane diminuait la résistivité du verre dans des titano-silicates [19]. On peut aussi représenter l'évolution de la résistivité en fonction de la teneur en titane, pour une température donnée (*Figure 4.11*).

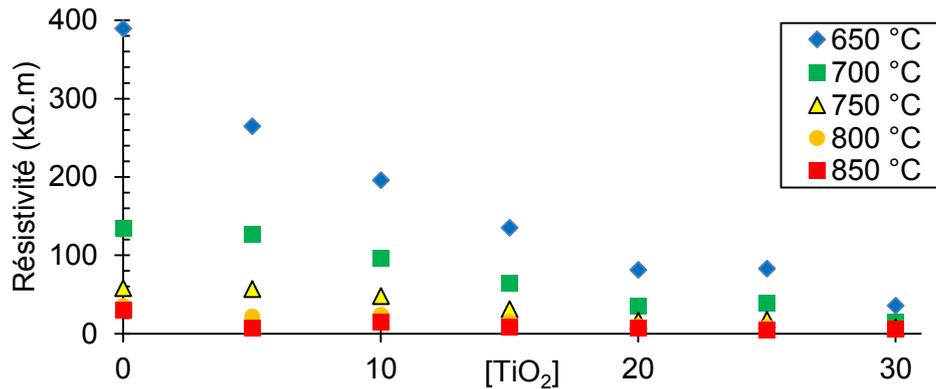


Figure 4.11 : Résistivité, ρ , en fonction de la teneur en $x = [\text{TiO}_2]$, pour différentes températures. Les valeurs ont été inter ou extrapolées.

La résistivité diminue avec la teneur en titane, ceci est étonnant puisque les verres aux titanes sont connus pour être diélectriques (§ 4.1.3). On remarque sur la *Figure 4.11* que la différence de résistivité entre ces verres et d'autant plus faible que la température est élevée et semble ainsi converger vers une valeur limite. La résistivité est peu sensible à la température dans le cas des verres à forte teneur en titane ($x = 0,30$) puisque celle-ci vaut respectivement $35,7 \text{ k}\Omega\cdot\text{m}$ et $8,7 \text{ k}\Omega\cdot\text{m}$ à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ et $850 \text{ }^\circ\text{C}$. A l'inverse, dans le cas du verre sans titane ($x = 0,30$) la résistivité vaut respectivement $389,5 \text{ k}\Omega\cdot\text{m}$ et $29,6 \text{ k}\Omega\cdot\text{m}$ à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ et $850 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette différence de sensibilité à la température est d'autant plus étonnante qu'il fut démontré au chapitre 2 que l'inverse se produisait dans le cas des propriétés mécaniques puisque la viscosité et le module de cisaillement étaient plus sensibles à la température dans le cas des verres à teneur élevée en titane (respectivement *Figure 2.49* et *Figure 2.43*).

Si l'on considère les résultats obtenus au chapitre 2, et en supposant que le barium est le porteur de charge responsable de la conduction, le fait que la résistivité soit décroissante avec la teneur en titane peut paraître contradictoire. En effet, précédemment nous avons montré que lorsque la proportion de TiO_2 est plus importante dans ces verres, la densité d'empilement atomique (*Figure 2.21*), le nombre d'oxygènes pontants par cation formateur de réseau (*Tableau 2.2*) et les valeurs de coefficient de viscosité (pour une température donnée) (*Figure 2.49*) étaient plus importants. Ainsi, la résistivité, due aux mouvements ioniques, diminue quand bien même le réseau est davantage réticulé et dense. Puisque la conduction est ionique on pourrait pourtant s'attendre à ce que l'augmentation de ces paramètres rende plus difficile la diffusion du barium.

La réponse réside peut-être dans l'hypothèse faite précédemment concernant la structure de ces verres (§ 2.5.2). En effet, il fut suggéré au chapitre 2 que l'augmentation de la teneur en titane dans ces verres avait pour conséquence l'apparition de chemins de barium au sein du verre. Ces zones riches en barium favoriseraient la proximité des atomes de barium et donc faciliteraient les sauts ioniques. En conséquence, lorsque le titane est davantage présent dans le verre la conduction ionique serait facilitée et la résistivité plus basse. Lors de l'augmentation de la température les différences structurales entre les différents verres s'atténueraient. Dans le liquide ces

hétérogénéités structurales ne sont plus présentes si bien que ces chemins de barium ne peuvent plus faciliter la conduction ionique. Etant donné que la teneur en barium est similaire entre les différentes compositions, la résistivité est alors identique pour ces différents verres. Cette explication concorde avec les résultats obtenus puisque sur la *Figure 4.11* la résistivité entre les différentes compositions semble converger à haute température.

La conductivité dite statique correspond aux déplacements ioniques de grande ampleur, « long-range », caractéristiques de la conduction DC. A toute les températures, la conductivité statique apparait à basses fréquences suivi par une dispersion et une augmentation à haute fréquences. Lorsque la fréquence est plus importante, la dispersion est due à la relaxation causée elle-même par des mouvements locaux d'ions. La conductivité, σ , dans des matériaux tels que les verres, les céramiques ou les polymères est ainsi souvent décrite comme étant composé d'une partie dépendante et une partie indépendante de la fréquence [22]. Elle s'écrit alors (4.27) :

$$\sigma(\omega) = \sigma_{DC} + A\omega^s \quad (4.27)$$

Où ω est la fréquence angulaire, $\omega = 2\pi f$, s est un exposant variant entre 0 et 1. Les deux parties σ_{DC} et $A\omega^s$ suivent une loi d'Arrhenius du type (4.11 ; 4.13). Dès lors, on peut représenter la conductivité et la fréquence de relaxation, f_0 , de manière arrhénienne (respectivement *Figure 4.12* & *Figure 4.13*).

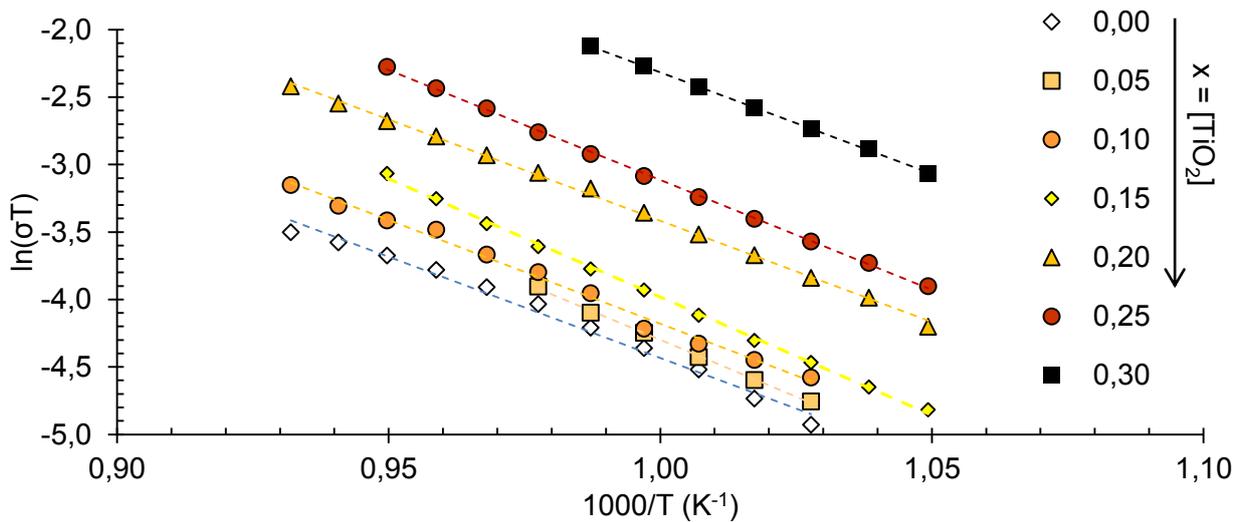


Figure 4.12 : Logarithme de la σT en fonction de $1000/T$.

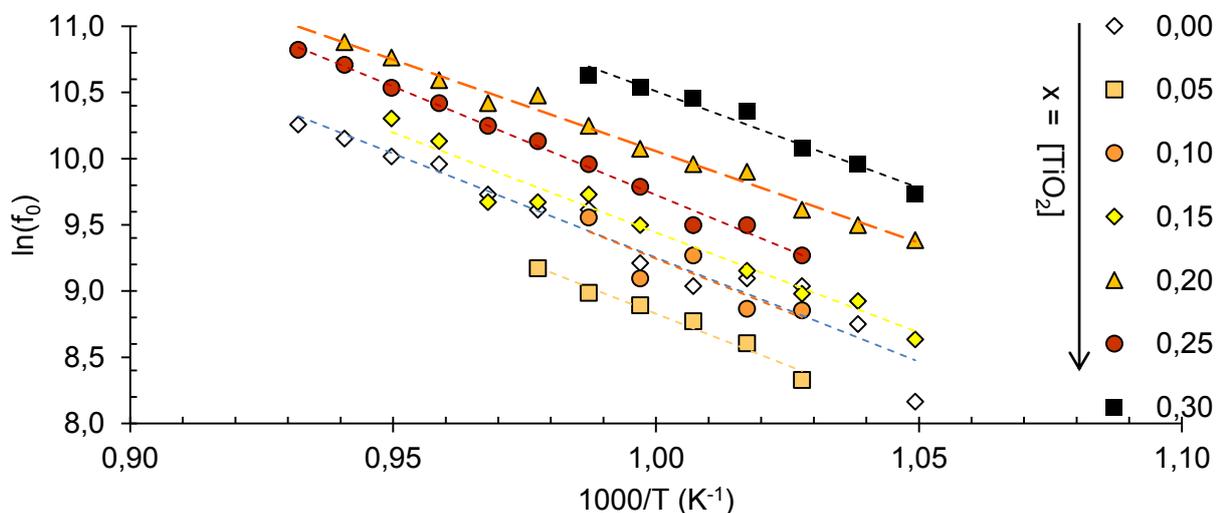


Figure 4.13 : Logarithme de la fréquence de relaxation en fonction de $1000/T$.

Aucune rupture de pente nette n'est visible sur les *Figure 4.12* et *Figure 4.13* ce qui confirme que la conduction est la conséquence d'un seul processus dans cette gamme de température. Il ne fut pas possible d'extraire des valeurs à plus basse température à cause du bruit présent dans le signal (*Figure 4.4*). Les énergies d'activation E_a^{DC} et E_a^M , calculées d'après les équations (4.11 ; 4.13) sont tracées en fonction de la composition sur la *Figure 4.14*.

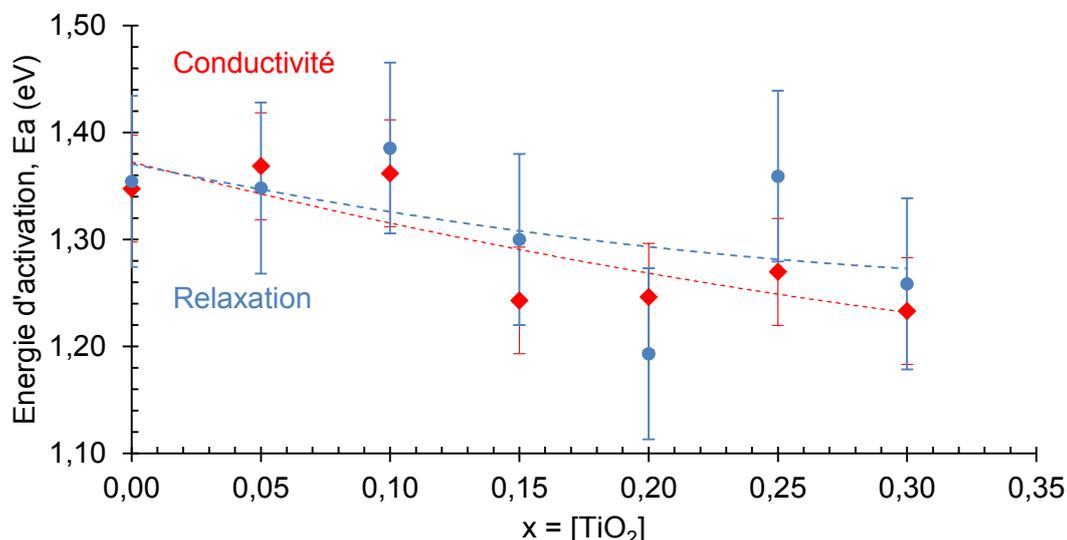


Figure 4.14 : Energie d'activation pour la conduction et la relaxation en fonction du %mol. de TiO₂, les lignes pointillées sont des guides pour les yeux.

Il faut tout d'abord tenir compte du fait que le calcul de l'énergie d'activation est teinté d'erreurs provenant d'une part de la mesure (dimensions des éprouvettes, signal, etc...) et d'autre part de la détermination des fréquences de relaxation et de la résistance. Comme nous l'avons vu précédemment, bien que la réponse est proche de celle d'un circuit RC des écarts subsistent *Figure 4.7*. En conséquence, les énergies d'activation ici déterminées et les interprétations qui en découlent sont à prendre avec précautions.

Les énergies d'activation pour la conduction et la relaxation diélectrique sont proches, pour l'ensemble des verres. Ceci indique que les processus responsables de ces deux phénomènes sont probablement les mêmes. L'énergie d'activation est globalement décroissante avec la teneur en TiO₂ puisque pour le verre x = 0,00 on a $E_a^{DC} = 1,35$ eV (130 kJ/mol) et pour x = 0,30, $E_a^{DC} = 1,23$ eV (119 kJ/mol). Ceci pourrait confirmer le fait que l'ajout de titane facilite la conduction ionique dans le verre.

L'énergie d'activation peut aussi apporter des informations permettant d'identifier les porteurs de charges responsables de la conduction. Certains auteurs se sont déjà intéressés à l'étude de la conduction électrique dans des verres BTS sans pour autant déterminer l'espèce mobile [18]. Ces auteurs ont pu déterminer une énergie d'activation dans des verres de fresnoite de l'ordre de 136 kJ/mol, donc très proche des valeurs ici déterminées.

L'énergie d'activation pour la conduction DC dans le système TiO₂ – SiO₂ est de l'ordre de 100 kJ/mol [19]. Les énergies d'activation associées aux sauts d'électrons (conduction électronique) dans le cas de titanates sont généralement entre 10 – 20 kJ/mol [23] ce qui nous permet d'exclure totalement la conduction électronique dans le cas de ces verres.

L'énergie d'activation du rutile TiO₂ est de l'ordre de 148 kJ/mol entre 350 °C et 800 °C et 177 kJ/mol au-delà [24]. Dans cette étude [24], il est suggéré que l'énergie d'activation à basse température est associée avec de la semi-conduction de bandes. Cette énergie est alors l'énergie nécessaire pour exciter les électrons de la bande de valence à la bande de conduction du titane.

Une autre suggestion serait que la conduction soit associée à la mobilité des oxygènes. La migration des lacunes d'oxygènes a été déterminée à ≈ 100 kJ/mol pour TiO₂ [25].

Enfin, on peut comparer les valeurs d'énergie d'activation calculées (119 – 130 kJ/mol) ici à celles de la diffusion du barium. L'énergie d'activation pour la diffusion du barium dans des verres $3\text{BaO} - 4\text{SiO}_2$ est de l'ordre de 138 kJ/mol tels que l'ont déterminé de précédents auteurs [26]. Les valeurs d'énergie d'activation E_a^{DC} calculées ici sont donc proches de celles pour la diffusion du barium dans des verres silicatés, ce qui conforte l'idée que le barium est l'espèce mobile pour la conduction ionique.

On observe aussi que globalement les énergies d'activation sont constantes jusqu'à $x = 0,10$ et décroissantes pour $x > 0,10$. Il fut remarqué un changement de structure important lors de l'étude structurale par spectroscopie lorsque $x > 0,10$ (§ 2.2.2). C'est un argument de plus qui laisse penser que des zones riches en Ba-O se formeraient lorsque la teneur en TiO_2 est augmentée et notamment lorsque $x > 0,10$. Ces zones riches en barium faciliteraient alors la diffusion du barium dans le verre, et donc la conduction ionique.

Ici la conduction a été étudiée dans une gamme de température relativement restreinte (680 à 800 °C). La connaissance des valeurs d'énergies d'activation à plus haute et plus basse température apporterait des informations supplémentaires qui permettraient de conclure plus facilement quant aux phénomènes ayant lieux ici.

Dans la partie suivante nous allons nous intéresser aux valeurs de constante diélectrique de ces verres.

4.2.3. Constante diélectrique

Il est possible de déterminer la constante diélectrique, ϵ_r , d'après [27] (4.28) :

$$\omega_0 = \sigma / 2\pi\epsilon_r\epsilon_0 \quad (4.28)$$

Où ω_0 est la fréquence angulaire de relaxation. La *Figure 4.15* présente la variation des parties réelles et imaginaire de la constante diélectrique du verre $0,30\text{BaO} - 0,25\text{TiO}_2 - 0,45\text{SiO}_2$ avec la fréquence (en Hz), pour certaines températures.

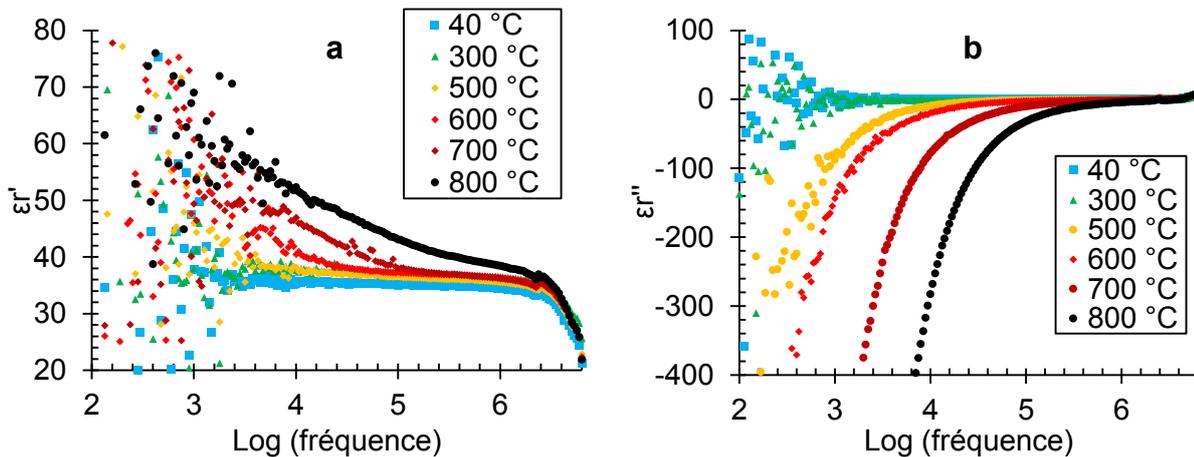


Figure 4.15 : Variation de la partie réelle, ϵ_r' (a), et la partie imaginaire, ϵ_r'' (b), de la constante diélectrique pour le verre $x = 0,25$ en fonction du logarithme de la fréquence (en Hz).

A faible température (40 °C) la variation de ϵ_r' est faible et sa valeur est proche de 35 jusqu'aux hautes fréquences. A fréquences faibles (< 1 kHz) il n'est pas possible de calculer des valeurs de constante diélectrique car celles-ci ne sont pas stables. Lorsque la température est plus importante, une hausse importante est remarquée à moyennes fréquences, pouvant atteindre une permittivité de 50 à 1 kHz et 800 °C. A toutes les températures, les parties réelles et imaginaires convergent à haute fréquence. La *Figure 4.16* donne les valeurs de la partie réelle des constantes

diélectriques des différents verres avec la température et la fréquence pour $f = 1 \text{ kHz}$; 10 kHz et 100 kHz . Il n'est pas possible d'obtenir des valeurs pour des fréquences inférieures à 1 kHz car la constante diélectrique est trop instable, comme le montre la *Figure 4.15 (a)*.

La constante diélectrique présente peu de variations avec la température dans le cas des verres pauvres en titane. Lorsque la teneur en titane est plus élevée, la constante diélectrique est sensiblement plus élevée. Ainsi à 100 °C la constante diélectrique vaut respectivement $19,4$ et $37,6$ à 0 et 30 \%mol. de TiO_2 . L'évolution de la constante diélectrique avec la composition est donnée sur la *Figure 4.17*. Lorsque la teneur en titane est importante ($x > 0,15$) la constante diélectrique augmente brusquement à haute température. La valeur de cette température est sensiblement la même pour les 3 verres ($x = 0,20$; $0,25$; $0,30$) et est croissante avec l'augmentation de la fréquence. Ainsi, cette température est respectivement de l'ordre de 400 °C ; 510 °C et 560 °C à 1 kHz , 10 kHz et 100 kHz . Cette augmentation soudaine est probablement due à la polarisation de l'électrode [28]. La polarisation de l'électrode est définie comme un phénomène pour lequel les porteurs de charges s'accumulent (ou se déplètent) à l'interface entre le matériau et l'électrode. La conséquence est que la conductivité DC diminue et la constante diélectrique augmente à basses fréquences [29].

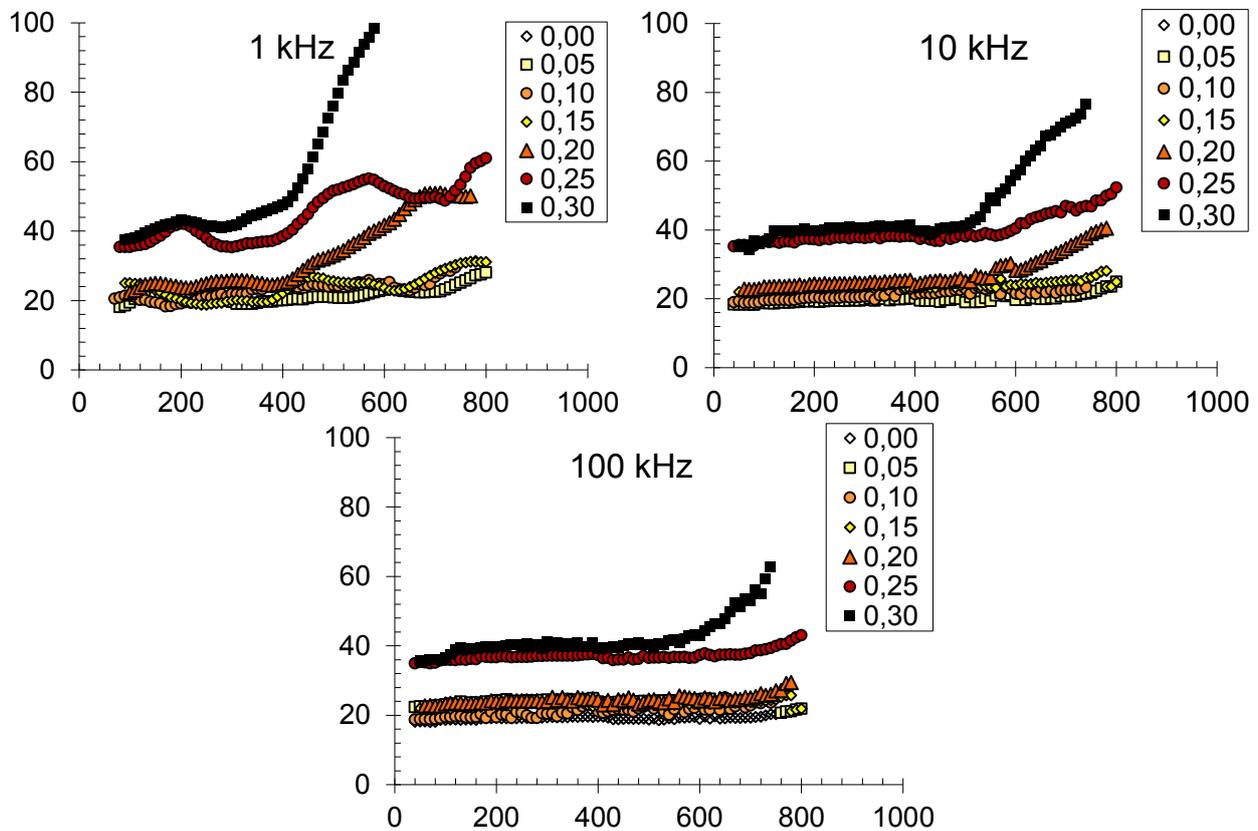


Figure 4.16 : Constante diélectrique réelle en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$), pour les différents verres $x = [\text{TiO}_2]$, à différentes fréquences (1 kHz ; 10 kHz ; 100 kHz).

Il apparaît que la constante diélectrique est très dépendante du ratio $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, ainsi celle-ci augmente avec la quantité de titane dans le verre, comme il fut précédemment observé par d'autres auteurs [30]. L'évolution de la constante diélectrique calculée depuis l'équation (4.28) à 1 kHz est comparée à des valeurs issues de la littérature (à 1 MHz) dans la *Figure 4.17*.

Aussi, la constante diélectrique est peu croissante lorsque la quantité de titane est faible ($< 20 \text{ \%mol.}$). Toutefois, on observe un écart important entre $x = 0,20$ et $x = 0,25$ puisque la constante diélectrique passe de $22,7$ à $35,21$.

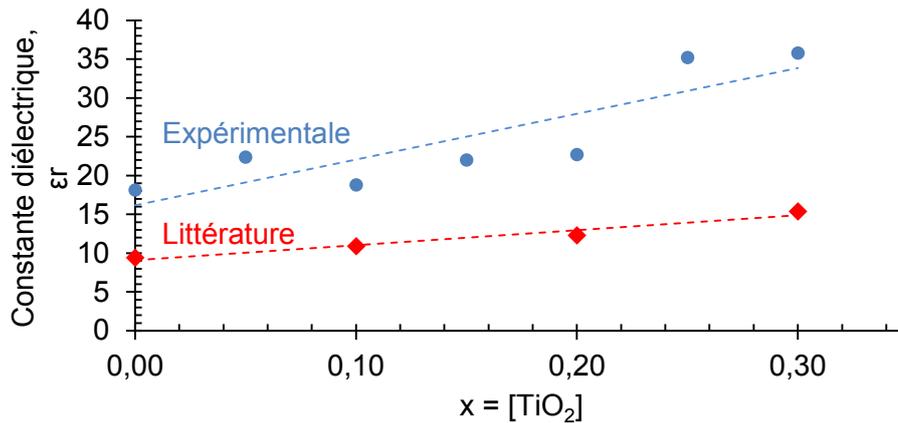


Figure 4.17 : Valeurs de constantes diélectriques à température ambiante et 1 kHz pour les différentes nuances (bleu) comparées à la littérature (1 MHz) (rouge) [30], les lignes pointillées sont des régressions linéaires.

Ces valeurs sont hautes pour des verres, la constante diélectrique à température ambiante et 1 MHz est respectivement aux alentours de 3,8, 4,6 et 7,3 pour la silice vitreuse, des verres borosilicatés et verre silico-sodo-calcique [17] (§ 4.1.3).

A.A. Appen et R.I. Bresker [31] ont proposé une formule pour calculer la constante diélectrique selon une loi des mélanges (4.29) :

$$\varepsilon = \sum_i x_i \varepsilon_i \quad (4.29)$$

Où x_i est la fraction molaire et ε_i un facteur caractéristique valant respectivement, pour BaO, TiO₂ et SiO₂ 20,5 ; 25,5 et 3,8. Ce calcul ne donne pas des résultats correspondant aux résultats expérimentaux, comme déjà remarqué par un autre auteur [19], puisque il donne 8,8 et 15,3 respectivement pour les verres $x = 0,00$ et $x = 0,30$ la tendance croissante de la constante diélectrique avec la teneur en TiO₂ est toutefois respectée.

L'augmentation de la constante diélectrique avec la quantité de titane peut être due à l'augmentation de la réticulation du réseau. Plusieurs auteurs ont ainsi remarqué que des verres présentaient une hausse de la constante diélectrique lors de la substitution des oxygènes par de l'azote (verres nitrurés) [32] [33] [34].

Aussi, il se pourrait que les groupements TiO₅ soient responsables de la polarisation (à 1 kHz). En effet, ce sont ces mêmes groupements qui sont responsables de la polarisation du cristal de fresnoite Ba₂TiSi₂O₈ (§ 1.7.1). Or nous avons montré au cours des chapitres précédents que des tétraèdres TiO₅ apparaissaient dans la structure du verre lors de l'augmentation de la teneur en titane (§ 2.2.2).

Il apparait donc que ces verres sont diélectriques. Ils présentent une résistivité relativement élevée et une constante diélectrique importante (pour des verres). Le plus étonnant est qu'ils présentent une tendance croissante aussi bien pour la conductivité que pour la constante diélectrique lorsque la teneur en oxyde de titane est augmentée.

Il est apparu que l'espèce responsable de la conduction soit probablement le barium. Au chapitre 2 nous avons supposé que des chemins de barium se formaient lors de l'ajout de TiO₂. L'hypothèse faite ici est donc que ces chemins de barium contribueraient à l'augmentation de la conductivité tandis que l'apparition de groupements TiO₅ contribuerait à l'augmentation de la polarisabilité du matériau.

Dans la suite, nous allons nous intéresser aux propriétés piézoélectriques de la matrice vitreuse et de la vitrocéramique étudiés aux chapitres 2 et 3, de composition 0,3BaO – 0,2TiO₂ – 0,5SiO₂.

4.2.4. Propriétés piézoélectriques de la vitrocéramique

Deux éprouvettes cylindriques de verre $x = 0,20$, d'épaisseur 1,4 mm et de diamètre 10 mm ont été préparées. Ces éprouvettes ont été dépolies au papier SiC de grain 0,1 mm. L'une des éprouvettes a subi un traitement par ultrasons similaire à celui décrit au chapitre 3 (§ 3.4.1) et a ensuite été traitée à 800 °C pendant 75 heures. Ce traitement a permis d'obtenir une couche cristalline de fresnoite $Ba_2TiSi_2O_8$ de 230 – 280 μm similaire à celle de l'échantillon observée par microscopie optique sur la *Figure 3.42*.

Ces deux éprouvettes, la matrice vitreuse « G » et la vitrocéramique « GC » ont été polarisées sous un champ de 3 kV pendant 90 minutes puis analysées par impédancemètre à température ambiante. Elles ont donc été recouvertes d'une laque d'argent (faisant office d'électrode) et soumises à une tension sinusoïdale de 2V et de fréquence variable (100 Hz – 1 MHz). La réponse en courant fut alors mesurée ce qui permet d'accéder à l'impédance complexe, \underline{Z} (voir équation 4.15).

Sur la *Figure 4.18* est représentée l'évolution du module de l'impédance et de l'angle de phase en fonction de la fréquence pour l'échantillon non-cristallisé (a) et la vitrocéramique (b), après polarisation des échantillons sous champ électrique continu.

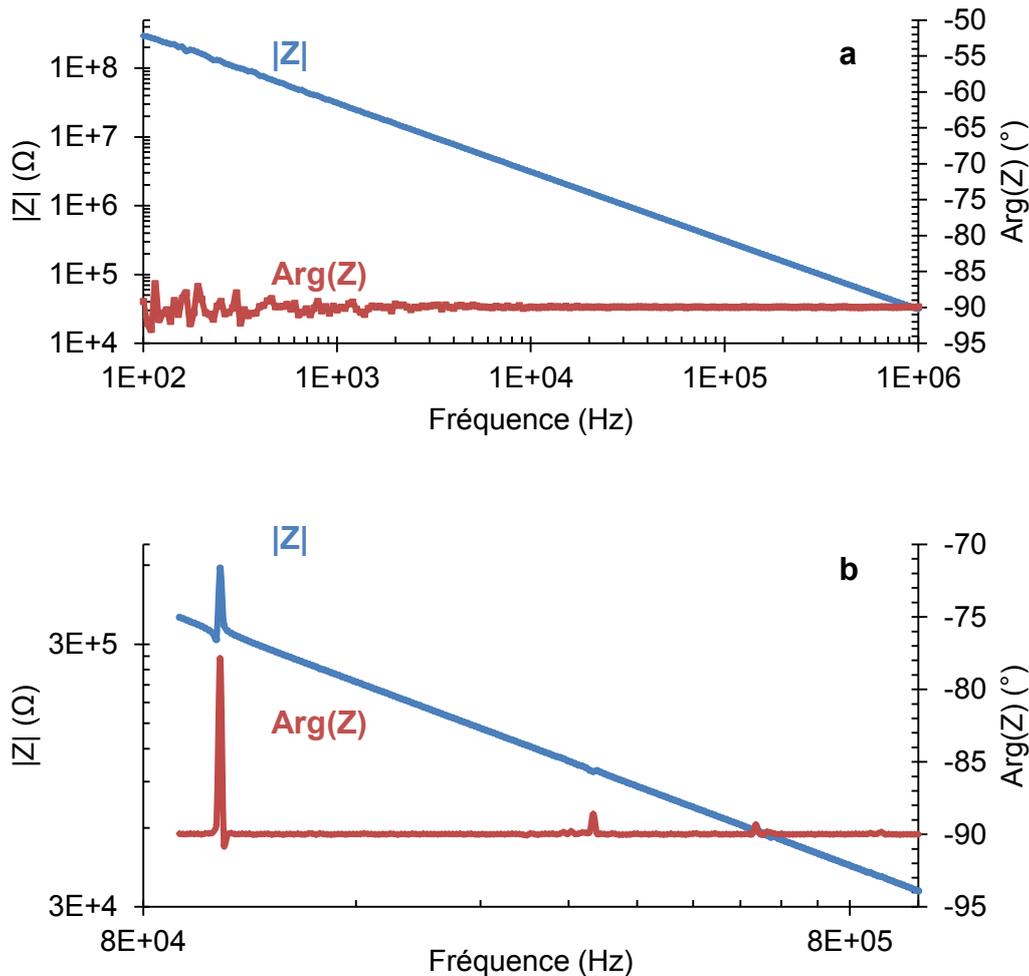


Figure 4.18 : Evolution du module et de l'argument de l'impédance complexe en fonction de la fréquence pour la matrice vitreuse ($x = 0,20$) et la vitrocéramique (800 °C ; 75 h).

Le comportement de la matrice vitreuse est linéaire et typique d'un diélectrique : le module de l'impédance diminue avec la fréquence et l'angle de phase est proche de -90° . Dans le cas de la vitrocéramique, un pic de résonance très visible apparaît aux alentours de 102,5 kHz correspondant au mode de résonance radial (fondamental). D'autres résonances sont également observées à plus haute fréquence (347,6 et 880,0 kHz) probablement associées aux harmoniques du mode fondamental (*Figure 4.19*).

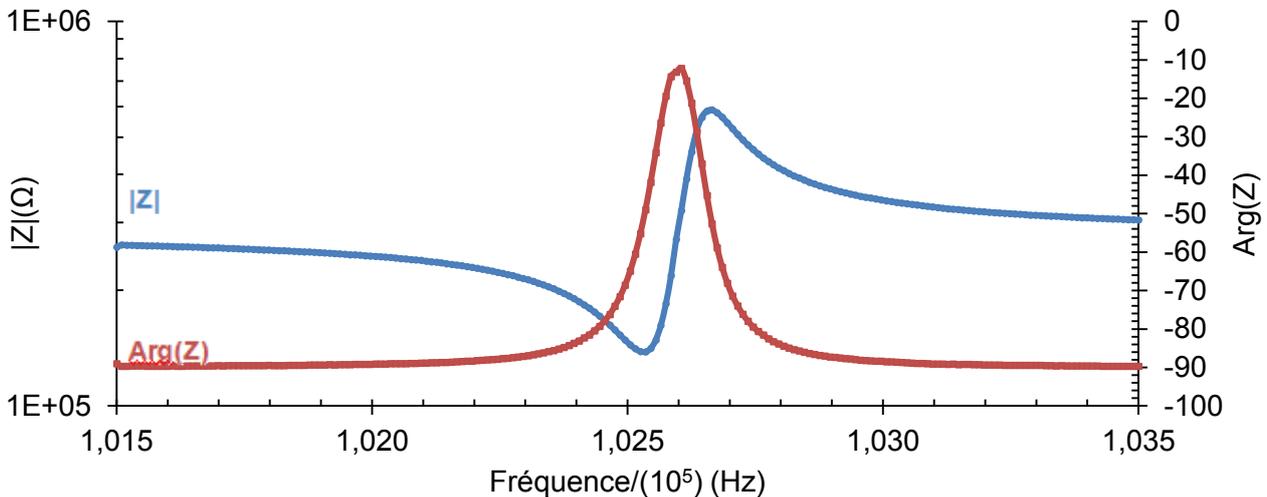


Figure 4.19 : Evolution du module et de l'argument de l'impédance complexe en fonction de la fréquence pour la vitrocéramique.

Le pic observable sur la *Figure 4.19* est caractéristique de la résonance d'un piézoélectrique. Toutefois, les valeurs extrêmes atteintes par l'angle de phase sont de -90° avant et après la résonance et de -30° au maximum du pic. Ceci indique que le matériau n'est pas totalement polarisé. En effet, un matériau totalement polarisé présenterait une évolution de l'angle de phase allant de -90° de part et d'autre du pic à $+90^\circ$ au maximum du pic. Ce résultat n'est pas étonnant compte tenu du fait que la matrice vitreuse (qui compose environ 80 vol.% de l'éprouvette) n'est pas polarisable. Cependant, le fait que la partie cristallisée de l'échantillon ait pu être polarisée sous champ électrique indique que le matériau correspondant présente bien un comportement ferroélectrique. Or, la fresnoite $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$, de groupe d'espace $P4bm$ [35], présente bien un comportement ferroélectrique.

Ceci confirme donc la présence de cette phase ferroélectrique et piézoélectrique au sein de l'échantillon. Afin d'étudier le comportement ferroélectrique de la vitrocéramique, le cycle d'hystérésis polarisation/champ électrique $P = f(E)$ a été mesuré (500 mHz sous 2 kV maxi), ainsi que le déplacement mécanique induit par le champ électrique par effet piézoélectrique inverse (*Figure 1.20*).

Le cycle d'hystérésis (*Figure 4.20*) ne présente pas signature de la ferroélectricité : le cycle observé est celui d'un diélectrique. Ceci est probablement dû au fait que la réponse ferroélectrique de la phase cristalline est faible et masquée par celle de la phase vitreuse. Par ailleurs, le déplacement induit est de l'ordre de grandeur du bruit de fond. Ceci n'est pas anormal compte tenu du faible volume de phase ferroélectrique / piézoélectrique d'une part, de la faible valeur de la constante piézoélectrique d_{33} de la fresnoite d'autre part ($d_{33} \approx 4,5$ pm/V pour le monocristal).

Ce coefficient a par ailleurs été mesuré au moyen d'un d_{33} -mètre. L'échantillon a été au préalable polarisé pendant 66 heures sous un champ électrique de 5 kV/cm. Cette méthode consiste à placer l'éprouvette entre deux pièces métalliques et lui appliquer une contrainte mécanique cyclique. Le courant électrique produit est alors mesuré à l'aide de l'appareil.

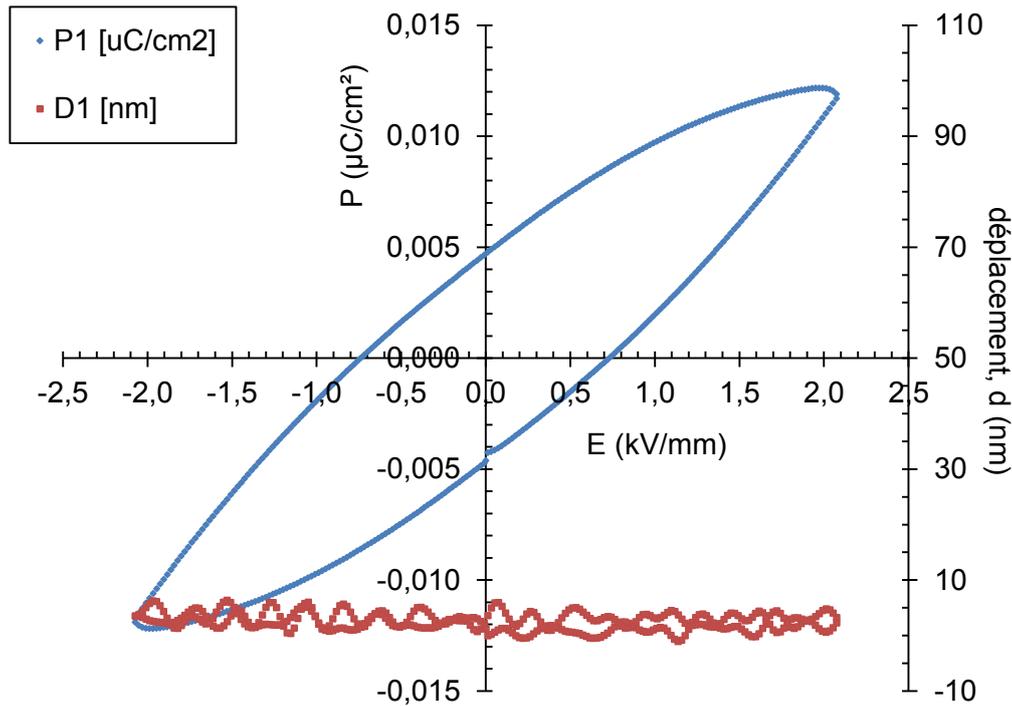


Figure 4.20 : Cycle d’hystérésis ferroélectrique pour la vitrocéramique, D1 indique l’évolution en déplacement et P1 celle de la polarisation.

Il est alors possible de calculer coefficient de proportionnalité (voir § 1.6.3) entre la variation de la contrainte, $\Delta\sigma$, et la variation de densité de charges de surface ΔQ , tel que (4.30) :

$$d_{33} = \left(\frac{\partial \Delta Q}{\partial \Delta \sigma} \right)_E \quad (4.30)$$

Le d_{33} ainsi mesuré vaut $1,35 \text{ pC/N} \pm 0,3 \text{ pC/N}$. Cette valeur, bien qu’inférieure à celle de la fersite monocristalline, ($4,5 \text{ pC/N}$ [36]) confirme toutefois le caractère ferroélectrique et piézoélectrique de ce matériau. Par ailleurs, la valeur de d_{33} mesurée confirme l’ordre de grandeur du très faible déplacement mécanique pouvant être obtenu sous champ lors de la mesure de la Figure 4.20 : $\delta e = d_{33} ; V_3 = 1.10^{-12} * 3.10^3 \approx 3 \text{ nm}$, soit un déplacement V inférieur à la résolution de la mesure.

4.3. Influence d’un champ électrique sur la viscosité d’un verre

4.3.1. Etat de l’art

Au cours de ces travaux, nous nous sommes également intéressés à l’effet d’un champ électrique sur la viscosité d’un verre. Les premiers travaux sur les effets d’un champ électrique sur la viscosité d’un liquide datent de 1946 [37]. C. Andrade et C. Dodd y démontrent qu’un champ électrique extérieur peut avoir un effet, qu’il nomme effet viscoélectrique, sur la viscosité d’un liquide. En faisant circuler différents liquides entre deux électrodes, ils mirent en évidence une hausse de viscosité lorsqu’un champ électrique (de quelques kV.cm^{-1}) est appliqué orthogonalement aux lignes de courant, dans le cas d’un liquide polaire et conducteur électrique. L’effet peut être mathématiquement décrit de la manière suivante (4.31) :

$$\frac{\Delta\eta}{\eta} = fE^2 \quad (4.31)$$

Où η représente la viscosité, E le champ électrique et f est un facteur nommé constante viscoélectrique ayant une valeur de l'ordre de $10^{-16} \text{ V}^{-2} \cdot \text{m}^2$. Aussi, ils remarquèrent que lors de l'application d'un champ alternatif, il n'y avait plus de changement de viscosité au-delà d'un certain seuil de fréquence. Cela s'explique alors par la formation de clusters aux voisinages des électrodes lors de l'application du champ, pour des liquides fortement ioniques. La présence d'un seuil de fréquence pour lequel l'effet n'est plus valable s'explique par le fait que lorsque la longueur d'onde est trop faible par rapport à la mobilité des ions, ces derniers n'ont alors plus le temps de se déplacer suffisamment pour former des gradients de concentration suffisants pour faire chuter la viscosité.

D'autres auteurs ont montré qu'un champ électrique peut avoir un effet sur la plasticité des céramiques et métaux, dit électroplasticité. Ainsi il fut remarqué qu'un champ de l'ordre de 10 à 100 $\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ augmente la mobilité des dislocations dans des cristaux d'halogénures alcalins à température ambiante, et réduit la contrainte d'écoulement dans des monocristaux [38]. Il fut également montré qu'un champ électrique extérieur augmente la dureté de l'acier [39]. Un champ d'1 $\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ retarde la transition austénite – bainite et réduit le coefficient de diffusion du carbone. Ainsi, 10 à 20 % de réduction de la contrainte d'écoulement fut obtenu sous un champ de 2 $\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ dans le cas de l'alliage 7475 Al. D'autres auteurs ont obtenu des résultats similaires sur un alliage 2024 Al - 15 %vol. SiC [39]. Une diminution de la cavitation fut également remarquée.

H. Conrad mit également en évidence un effet contraire dans le cas d'un alliage Al – 5 %mass. Zn à 240 – 300 °C [40]. Il remarqua que ces phénomènes avaient lieu seulement à des températures suffisamment élevées et pour des matériaux à petits grains ($< 20 \mu\text{m}$), c'est-à-dire lors des phénomènes de diffusions. Alors que dans un métal pur la charge d'une dislocation est négative, dans un alliage elle dépend des états d'oxydations des éléments en présence.

Dans un métal, la charge du champ extérieur n'est ressentie qu'aux niveaux des surfaces, c'est-à-dire aux surfaces de l'échantillon, joints de grains et défauts. Le champ électrique va donc faciliter la diffusion des dislocations dans un sens ou dans l'autre (selon la charge du défaut), facilitant ou retardant la déformation globale du matériau.

H. Conrad orienta ensuite ses recherches vers l'étude des céramiques. Il mit alors en évidence une diminution de la contrainte d'écoulement dans plusieurs matériaux, aussi bien à faible température ($T < 0,5 T_m$) qu'à plus haute ($T > 0,5 T_m$). Si un champ de 10 à 100 $\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ est nécessaire pour augmenter la mobilité des dislocations dans des monocristaux de sels minéraux (à température ambiante), une diminution remarquable de la contrainte d'écoulement fut atteinte dans le cas de polycristaux de NaCl pour des champs statiques de l'ordre de 1 $\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ seulement [41]. Ceci serait dû à un changement de cinétique de glissement de plans atomiques.

Conrad calcula qu'un champ d'1 $\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ réduirait de 12 % l'énergie d'activation nécessaire pour qu'il y ait glissement du plan (110) au plan (100) ou (111), toujours dans des polycristaux de NaCl. Il remarqua également que l'orientation du champ par rapport à l'axe de compression ne semblait pas avoir d'influence sur cet effet. Après ces observations, Conrad continua ses travaux et mit en évidence des effets similaires à haute température dans différentes céramiques polycristallines telles que MgO [42], Al_2O_3 [43] ou ZrO_2 [44].

Les effets électrovisqueux et électroplastiques comme ils sont nommés respectivement dans les solutions et dans les solides cristallins ont été mis en évidence il y a 150 ans déjà [45], puis fortement étudiés depuis le milieu du siècle dernier. Jusqu'à ce jour, aucune théorie ne fut établie permettant d'expliquer convenablement ces phénomènes.

Peu de résultats expérimentaux existent sur un possible effet du champ électrique sur la viscosité de verres. Toutefois, il fut mis en évidence un changement de température de transition vitreuse dans différents polymères [46] sous application de champs électrostatiques très puissant ($> 10 \text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}$). Certains auteurs, tels que [47] [48] [46] et [49] ont travaillé à l'établissement de lois théoriques permettant d'expliquer ces observations.

D'autres travaux récents ont mis en évidence l'existence d'un effet appelé EFIS (Electric Field-Induced Softening) ou effet « flash », dans des aluminosilicates de sodium [50] et verres $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O}$ [1].

Une forte hausse de la température et une chute de la viscosité sont observés lors de l'application d'un champ électrique DC intense sur un verre à haute température. Les auteurs suggèrent alors qu'une zone de déplétion ionique se forme au niveau de l'anode conduisant à un accroissement de l'effet Joule localement et une forte hausse de la température. Ils suggèrent également qu'un mouvement d'électrons a également lieu, produisant un effet lumineux (radiation Bremsstrahlung). Dans cette étude, nous nous intéressons au fluage de verres silico-sodo-calciques et BTS sous champ électrique DC & AC. La première partie concerne l'étude à champ électrique faible tandis que la deuxième à champ électrique plus fort. Finalement, nous aborderons l'influence d'un champ électrique sur les propriétés élastiques d'un verre silico-sodo-calcique.

4.3.2. Appareillage

Le viscosimètre à charge constante décrit précédemment (§ 2.4.3) a été utilisé pour cette étude. Un générateur de tension alternative Centrad GF467AF (0 – 10 V ; 10^{-3} – 10^4 Hz) est mis en série avec un amplificateur de tension Trek 2210 ($U \cdot 100$; 24 mA max), un ampèremètre FLUKE 289 et deux feuilles de platine, constituant les électrodes, sont situées de part et d'autre de l'éprouvette. Un voltmètre en parallèle aux bornes de l'éprouvette permet de mesurer la tension. La mesure de la température est effectuée par deux thermocouples ainsi qu'un pyromètre laser C-390 Cyclop visant l'échantillon à travers un trou réalisé dans la paroi thermique du four (Figure 4.21). Un schéma du dispositif est disponible sur la Figure 4.22.

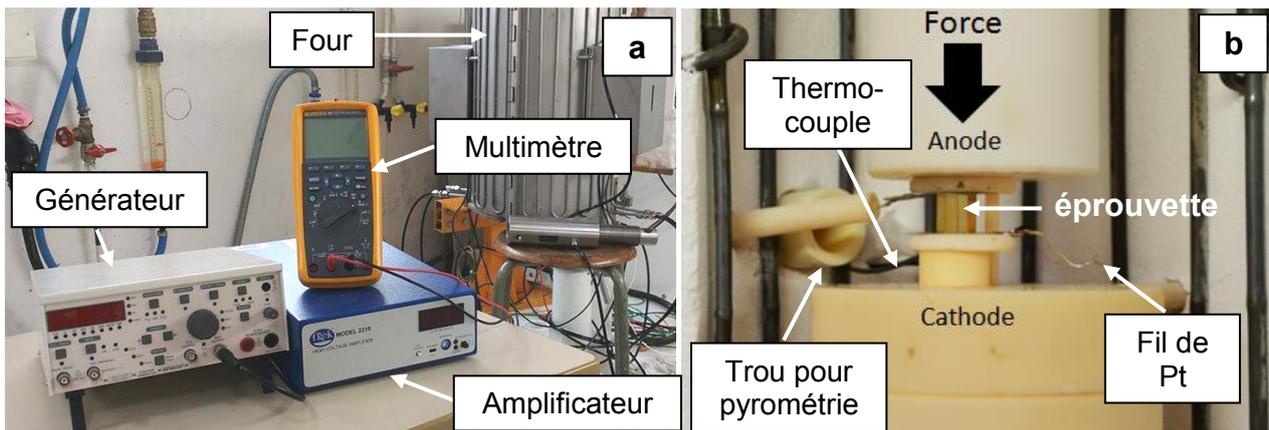


Figure 4.21 : Photographie du dispositif électrique (a) et du viscosimètre à charge constante (b).

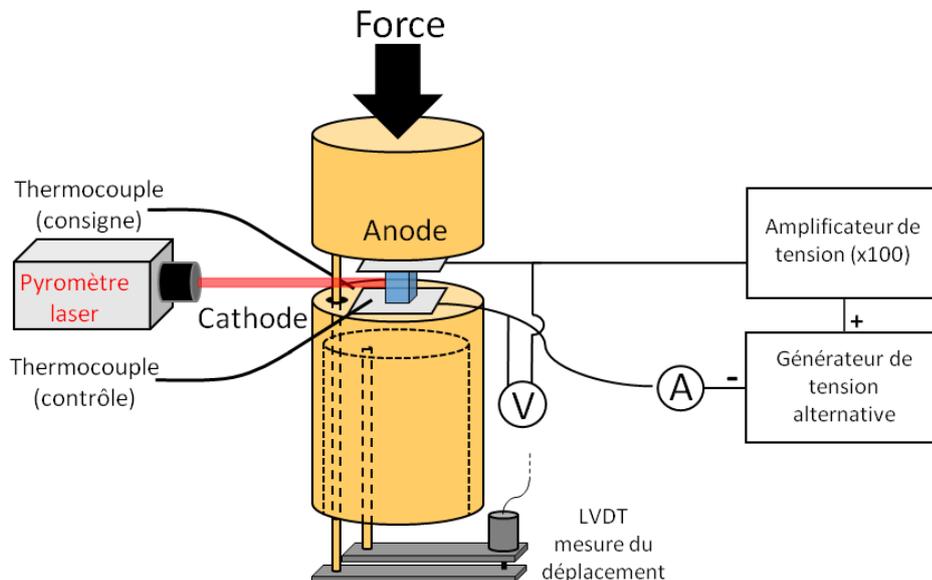


Figure 4.22 : Schéma du dispositif électrique couplé au viscosimètre à charge constante.

4.3.3. Influence d'un champ de faible tension

L'influence d'un champ de faible tension fut tout d'abord étudiée, c'est-à-dire pour une tension maximale de 500 V/cm. Les essais furent réalisés avec du verre silico-sodo-calcique et des verres BTS ($x = 0,00 ; 0,20$). Un échantillon cubique de verre ($4*4*7 \text{ mm}^3$) est mis en fluage sous charge constante, la contrainte initiale vaut 10 MPa. La température est augmentée de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à atteindre la température pour laquelle la viscosité vaut environ de $10^{13,5} \text{ Pa.s}$.

Une fois le stade de fluage secondaire atteint (lorsque la vitesse de déformation est constante) le générateur est mis sous tension. Sur la *Figure 4.23* la tension imposée est de 500 V/cm. Cette tension est maintenue pendant 10 heures. La déformation vraie (courbe noire), les températures de l'échantillon mesurées par l'intermédiaire d'un pyromètre laser (courbe rouge) et d'un thermocouple (courbe bleu) sont affichées sur la *Figure 4.23*. La zone grisée indique le moment pendant lequel le champ électrique est imposé. Comme on peut le voir sur la *Figure 4.23*, aucun changement n'est perceptible sur les mesures du déplacement et de la température.

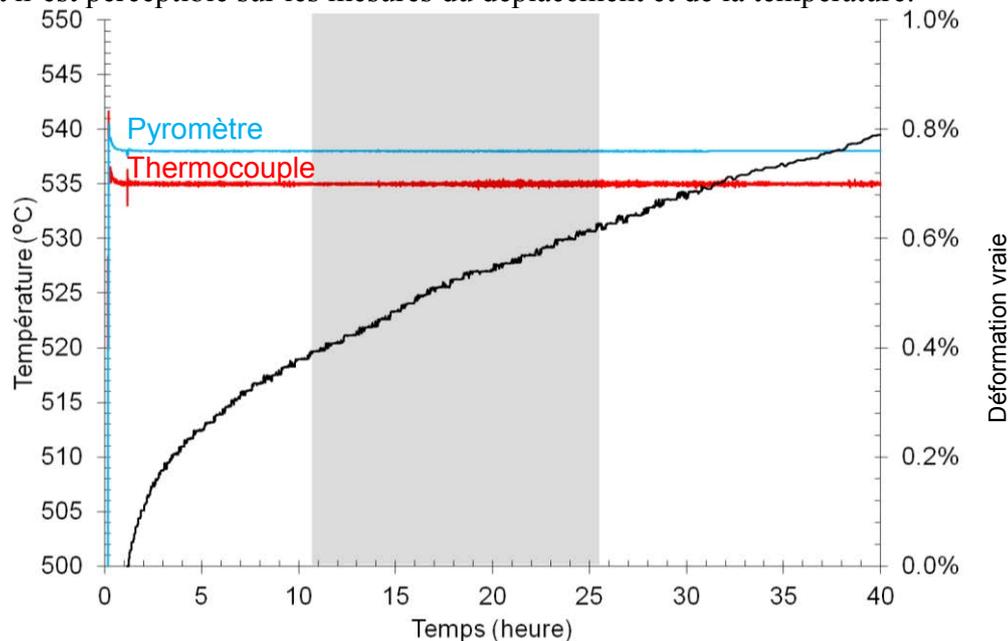


Figure 4.23 : Courbe de déformation (noire) pour un verre silico-sodo-calcique sous champ électrique continu (500 V/cm). En bleu et rouge sont représentées les températures obtenues respectivement par pyromètre laser et thermocouple-K. La zone grisée indique le moment où le champ E est actif. Contrainte initiale : 10 MPa.

Des expériences similaires ont été réalisées sur les verres $x = 0,00$ et $x = 0,20$ sous champ AC (sinusoïdal ; 500 V/cm pic à pic ; 1 kHz) et DC (500 V/cm) pour une viscosité de $10^{13,5} \text{ Pa.s}$. Les mesures thermiques et de déplacement lors de ces essais n'ont rien révélé non plus. Toutefois, lorsque le champ est suffisamment important, une hausse de l'intensité est enregistrée et le verre devient conducteur.

4.3.4. Tension de claquage du verre silico-sodo-calcique

Les premiers essais effectués permirent de mesurer la tension limite à laquelle ce phénomène apparaît. Pour cela, une éprouvette parallélépipédique de dimension $10*10*2 \text{ mm}^3$ est introduite dans le four entre les deux électrodes comme décrit précédemment, une tension continue est imposée et maintenue tout au long de l'essai. La température est ensuite augmentée de $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à ce que l'intensité mesurée augmente (à faible tension cette intensité est nulle). La température à laquelle se produit cet événement est reportée sur la *Figure 4.24*, pour différentes valeurs de tension.

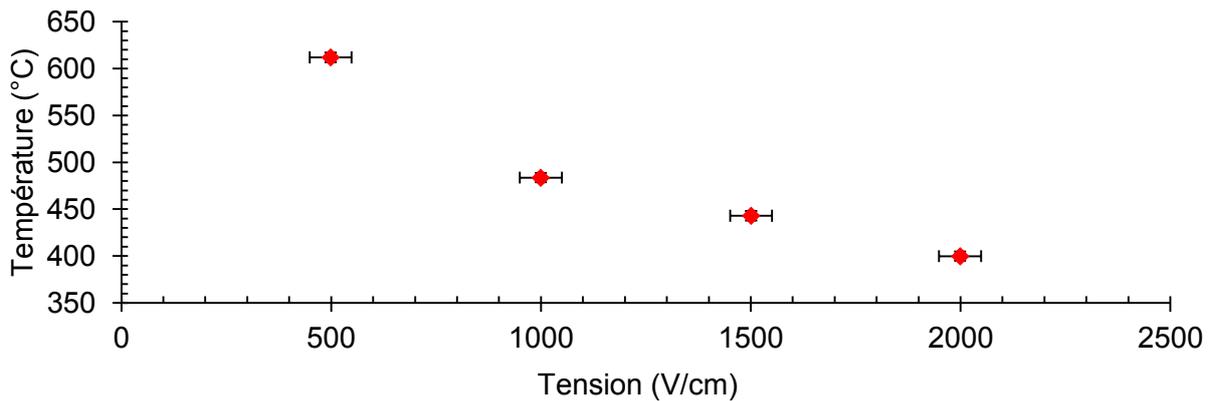


Figure 4.24 : Tension limite à laquelle le verre silico-sodo-calcique devient conducteur, en fonction de la température.

Cette limite peut s'apparenter à une tension de claquage. Le claquage diélectrique peut provoquer la fusion, brûler ou perforer le diélectrique et les électrodes. Deux mécanismes de claquage peuvent avoir lieu dans un verre. Le claquage disruptif « disruptive breakdown » et le claquage thermique « thermal breakdown ». Lorsqu'un champ électrique est appliqué à un matériau les électrons des atomes qui le composent sont accélérés si fortement qu'ils détruisent la structure de celui-ci, augmentant davantage le nombre de porteurs de charges capables de participer à ce mouvement collectif et c'est le claquage disruptif. Dans le cas du claquage thermique, c'est l'augmentation de la température par effet Joule qui libère les porteurs de charges.

La rigidité diélectrique est alors définie comme la valeur maximale du champ électrique (en V/m) applicable à un matériau sans que celui-ci ne subisse le claquage diélectrique. On parle aussi de tension de claquage lorsque l'on parle directement de la tension à laquelle ce phénomène apparaît (en V). Celle-ci est dépendante de nombreux paramètres, notamment de la température [51]. Toutefois, peu d'auteurs se sont intéressés aux valeurs de tension de claquage dans les verres dans ces gammes de températures (400 °C – 600°C). La valeur de la tension de claquage d'un verre silico-sodo-calcique est de l'ordre de 8 MV/cm et 2 MV/cm à 20 et 100°C [51]. La tension limite applicable par notre système est de 1 kV (§ 4.1.1). A basse température le claquage dans le verre est disruptif mais dès lors que la température est augmentée (> 50 °C) il fut démontré que le claquage était de nature thermique pour les verres silico-sodo-calcique [52]. Il fut aussi montré qu'il existe une corrélation importante entre la conductivité électrique et la rigidité diélectrique lorsque le claquage est thermique. Lorsque la conductivité est plus importante la rigidité diélectrique est généralement plus faible, et inversement [53].

Dans les diélectriques cristallins, il est depuis longtemps connu que la conduction lors du claquage diélectrique à température ambiante pouvait être à la fois ionique et électronique [54]. En revanche, il fut démontré que dans les verres silico-sodo-calciques, même à très haute valeur de champ électrique (1 MV/cm) la conduction était uniquement ionique, et majoritairement due au sodium [55]. Dans la partie suivante, nous allons nous intéresser à l'effet d'un champ électrique sur un verre silico-sodo-calcique lors du claquage thermique.

4.4. Effet flash dans le verre (EFIS)

4.4.1. Essais préliminaires

Lorsque la tension dépasse la tension de claquage diélectrique (Figure 4.24) un événement apparaît sur la mesure thermique ainsi que sur la mesure du déplacement. Lorsque la tension est suffisamment élevée, le verre s'affaisse brutalement et une hausse de la température est mesurée. La Figure 4.25 représente l'évolution de l'ensemble des paramètres pendant ce phénomène. Pareillement à l'essai précédent (Figure 4.23), une éprouvette de verre silico-sodo-calcique (4x4x7 mm³) a été mise en fluage à charge constante ($\sigma \approx 10$ MPa).

Lorsque le stade de fluage secondaire est atteint, c'est-à-dire que la vitesse de déformation vraie est constante, un champ électrique continu de 500 V/cm est appliqué. Aucun changement n'est alors remarquable. 20 heures plus tard, la tension est montée à 600 V/cm et est maintenue pendant l'expérience. La zone grise sur la *Figure 4.25* indique le moment où le générateur est maintenu à 600 V/cm.

Dès que la tension est augmentée on observe une hausse rapide de l'intensité (courbe verte) qui sature alors à 24 mA (La limite de l'amplificateur est de 20 mA d'après la fiche constructeur). Lorsque l'intensité sature, on remarque une baisse brutale de la tension à ≈ 325 V/cm. La tension est alors très instable, comme visible sur la *Figure 4.25* (courbe violette).

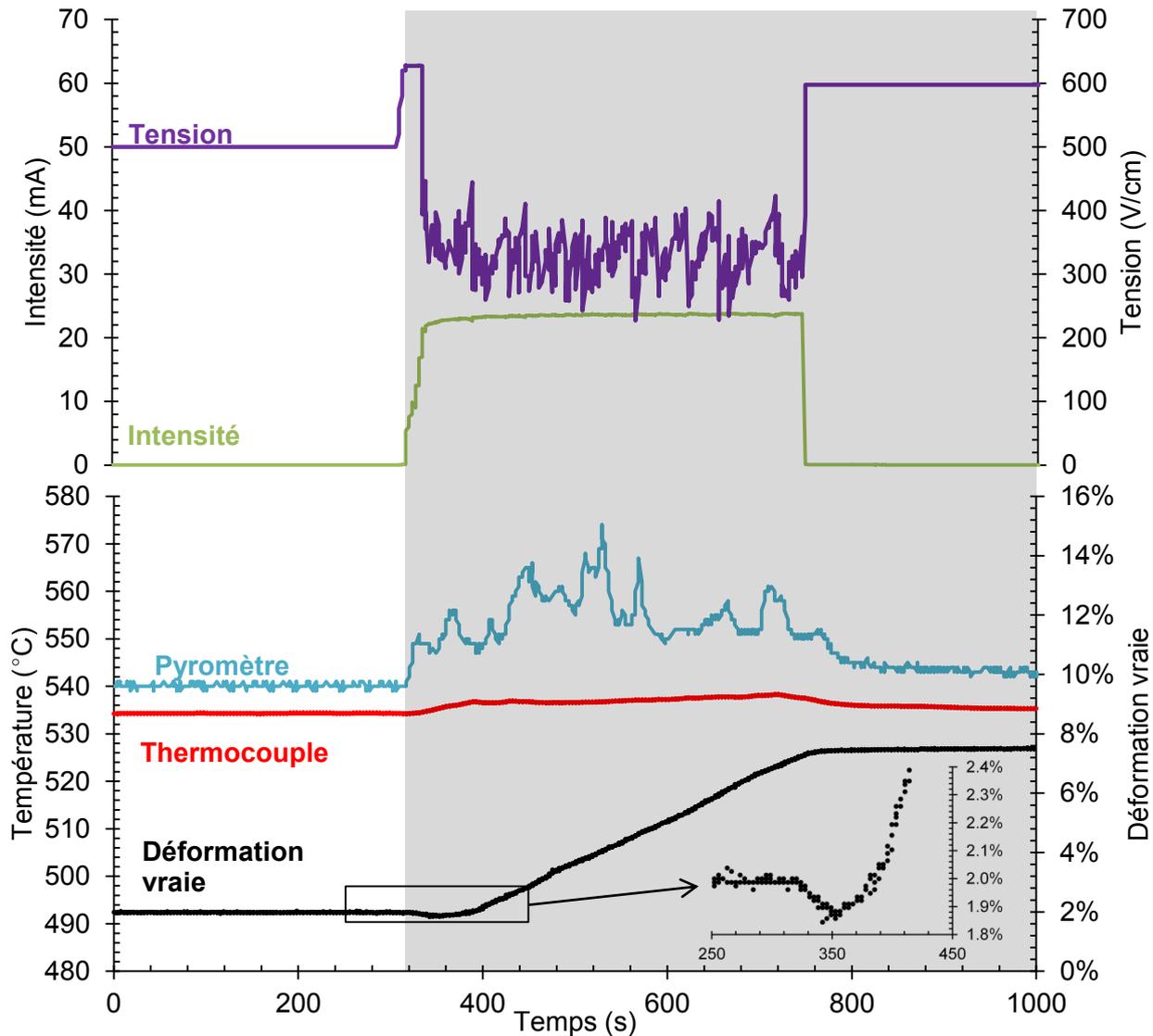


Figure 4.25 : Evolution des paramètres (température par pyrométrie laser et thermocouple, intensité, tension et déformation vraie) lors de l'effet flash sur un verre silico-sodo-calcique. La zone grise représente le temps pendant lequel le champ électrique est appliqué. $\sigma = 10$ MPa.

Le verre est désormais conducteur et l'appareil n'a pas la puissance nécessaire pour maintenir la tension tout en délivrant l'intensité de saturation. Pendant un court instant, la puissance passe par un maximum puisque la tension est maintenue alors que l'intensité augmente doucement vers sa valeur de saturation. La valeur maximale atteinte par la puissance est de $0,61$ W/mm³ tandis que sa valeur moyenne au cours du phénomène est de $0,36$ W/mm³.

Au même moment, la température augmente rapidement. On observe un décalage entre la mesure pyrométrique (courbe bleue) et la mesure du thermocouple (courbe rouge). Le pyromètre vise directement le centre de l'éprouvette dans le four tandis que le thermocouple est situé dans l'air à environ 1 cm de l'éprouvette. La mesure pyrométrique est donc plus sensible aux changements de température au sein de l'échantillon. Le thermocouple enregistre une hausse maximale d'environ 4 °C et le pyromètre de 34 °C. Cet écart de température est également dû à la méthode de mesure et indique que cette hausse de température est très locale (au niveau de l'éprouvette). L'air séparant celle-ci du thermocouple suffit à diffuser une grande partie de la chaleur. La mesure de température du thermocouple est très stable alors que celle du pyromètre laser est beaucoup plus chaotique, avec des écarts de plusieurs dizaines de degrés en quelques secondes. Ceci nous indique que la hausse de température au niveau de l'éprouvette n'est ni uniforme ni constante.

Quelques secondes après cette hausse de la température un événement apparaît également sur la courbe de déformation (courbe noire). Celle-ci affiche un « saut » de 0,1 %, comme si l'éprouvette s'agrandissait de quelques microns. Connaissant le coefficient de dilatation du verre à cette température, il est possible d'estimer la hausse de température qui serait nécessaire pour justifier cet agrandissement de l'éprouvette. Celle-ci est estimée à 18 °C.

Au bout de quelques minutes, et malgré le fait que le système générateur-amplificateur soit toujours délivreur de puissance, l'intensité baisse brutalement et la tension reprend sa valeur de 600 V/cm. La déformation reprend alors sa vitesse initiale. De même la température décroît lentement vers une valeur proche sa valeur initiale. A cet instant, le verre n'est plus conducteur.

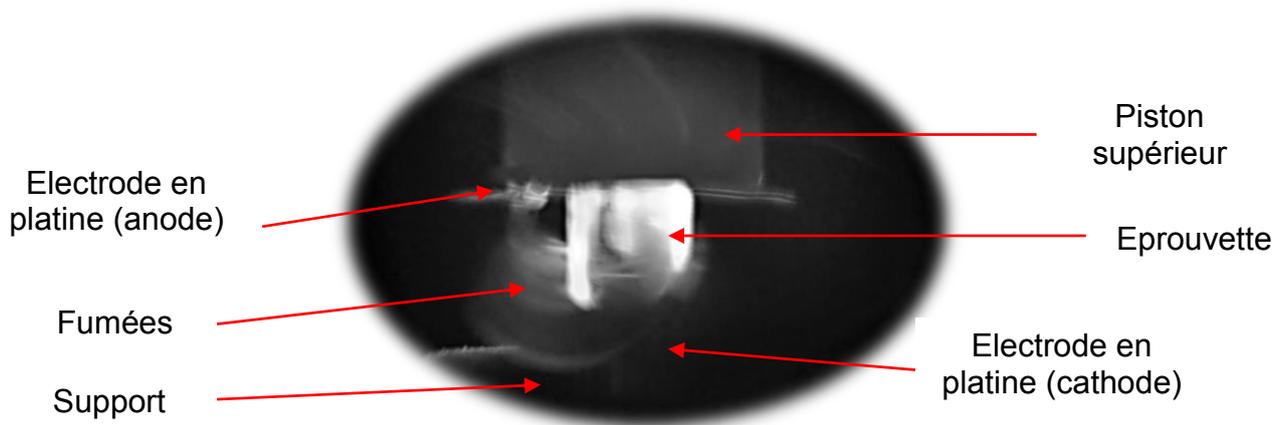


Figure 4.26 : Photographie in-situ d'une éprouvette de verre silico-sodo-calcique en fluage sous champ électrique (535 °C ; 10 MPa ; 600 V/cm).

Le trou réalisé dans la paroi du four permettant de viser l'éprouvette pour la mesure pyrométrique a permis d'observer in-situ le verre lors de ce phénomène. Sur la Figure 4.26 on peut observer une éprouvette de verre silico-sodo-calcique soumise à un champ électrique continu de 600 V/cm à 535 °C.

On voit sur cette photographie plusieurs éléments. Tout d'abord, l'éprouvette est luisante, une lumière blanche très intense est émise depuis l'éprouvette. Lors des observations, il s'est avéré que cette émission n'était pas stable, des flashes lumineux apparaissaient et disparaissaient très rapidement. De même, cette lumière ne semble pas être émise depuis l'éprouvette toute entière mais localement, et notamment au niveau de l'anode. Dès lors que l'intensité retombe à zéro, parce que le champ est coupé ou bien que l'échantillon n'est plus conducteur, la lumière s'estompe. Etant donnée la forte luminosité de l'échantillon dans un four qui est déjà à 535 °C, on peut supposer que la température produisant cette lumière est bien plus élevée que celle de l'enceinte du four. Aussi, des fumées blanches sont visibles et semblent se dégager de l'échantillon.

Pour résumer on observe que :

- Le verre devient conducteur et l'intensité la traversant est limitée par le système électrique
- La température augmente localement
- Le verre se déforme à une vitesse très élevée
- Une lumière très intense et scintillante est émise
- Des fumées blanches apparaissent
- L'ensemble de ces effets s'arrêtent brutalement au bout d'un certain temps

4.4.2. Comparaisons de différentes compositions

Différentes compositions ont été étudiées sous champ électrique continu, le verre silico-sodo-calcique et deux des verres précédemment synthésés ($x = 0,00$ et $x = 0,20$). Pour ces essais, la tension continue est imposée alors que l'éprouvette est à température ambiante. La température est ensuite montée à 5 °C/min et le déplacement est mesuré (*Figure 4.27*).

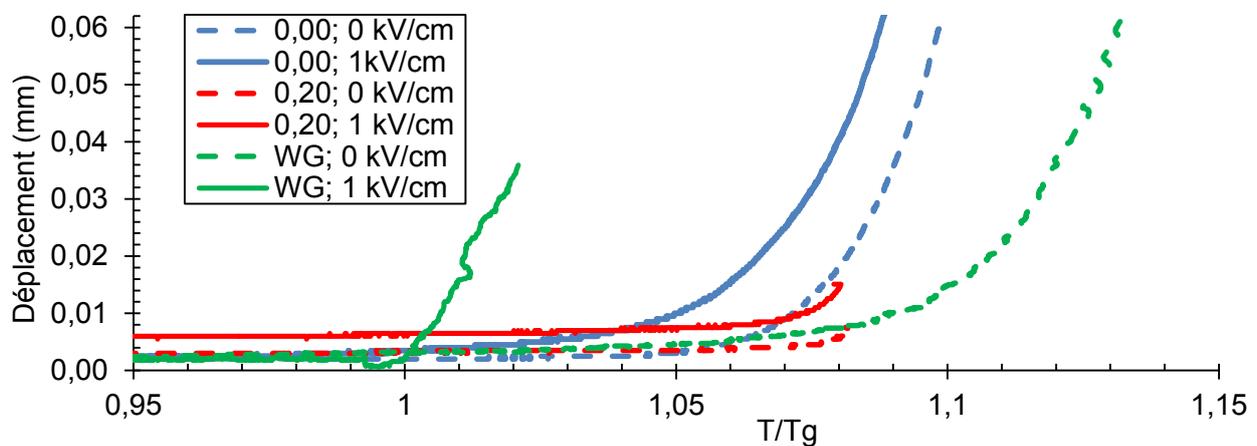


Figure 4.27 : Comparaison du ramollissement de différents verres ($x = 0,00$; $0,20$ et verre silico-sodo-calcique, WG) avec et sans champ électrique (DC ; 1 kV/cm).

Dans le cas des trois verres apparaît un flash lumineux, indiquant un effet du champ électrique. Le champ électrique réduit la température à laquelle le verre se ramollit. On observe un comportement différent entre les verres à base de barium et le verre silico-sodo-calcique. Tout d'abord, à 1 kV/cm , l'écart de température de ramollissement entre les essais avec et sans champ est bien moindre dans le cas des verres BTS que pour le verre silico-sodo-calcique. Aussi, la rupture de pente est bien plus importante dans le cas du verre silico-sodo-calcique, celui-ci s'effondre bien plus brutalement que dans le cas des verres BTS.

4.4.3. Observations in-situ

Des essais sous champ AC et DC ont été réalisés. Des éprouvettes de verre silico-sodo-calcique de mêmes dimensions ont été installées dans le dispositif de fluage sous champ électrique (10 MPa), la température a été montée à 535 °C et une fois la vitesse de déformation constante le champ AC ou DC a été appliqué. Les éprouvettes ont été maintenues sous champ pendant 3 minutes. Sur la *Figure 4.28* sont visible les éprouvettes à l'intérieur du four pendant application du champ électrique.

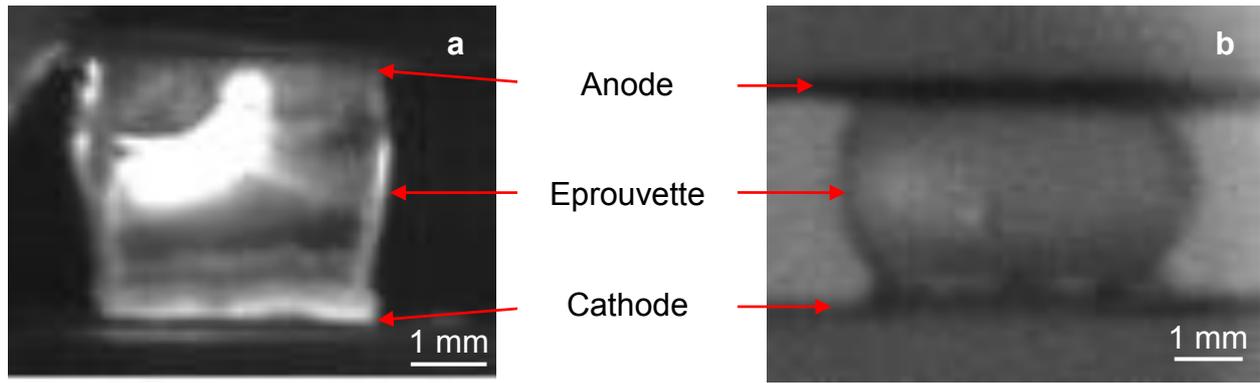


Figure 4.28 : Vu in-situ de l'intérieur du four à 535 °C pendant un essai sous champ électrique DC (1 kV/cm) (a) et AC (1 kV/cm PaP ; 1 kHz) (b).

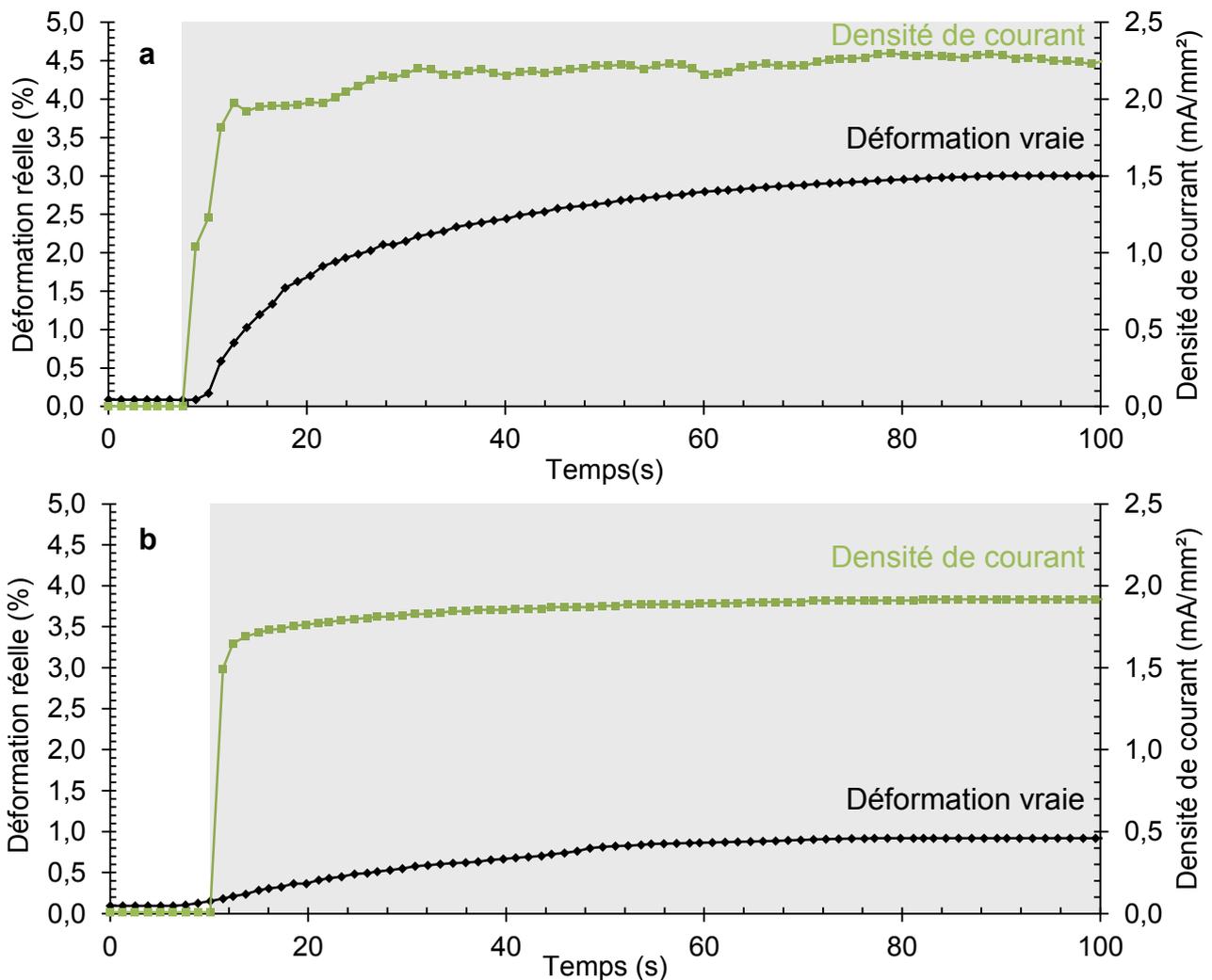


Figure 4.29 : Courbe déformation vraie et densité de courant en fonction du temps de champ électrique appliqué sur du verre silico-sodo-calcique, dans le cas d'un champ alternatif (a) (1 kV/cm PaP ; 1 kHz) et champ continu (b) (1 kV/cm) à 535 °C. La zone grisée indique le moment pendant lequel le champ est actif (contrainte = 10 MPa).

Sur ces clichés (Figure 4.28), l'anode se situe en haut et la cathode en bas. On remarque tout d'abord comme le flash lumineux est bien plus intense dans le cas DC. Aussi, l'écrasement est bien différent entre les deux essais. Dans le cas du champ alternatif, l'échantillon en s'écrasant prend une forme arrondie, c'est l'effet « tonneau » déjà discuté au chapitre 2 (§ 2.3.3).

Ce type d'écrasement est normal étant donné que du nitrure de bore n'a pas été déposé sur les faces supérieures et inférieures de l'échantillon, celui-ci pourrait nuire à l'essai électrique et la transmission du courant. Pour rappel le nitrure de bore est normalement disposé pour garantir un contact sans frottement entre l'éprouvette et le piston, permettant ainsi à l'éprouvette de se déformer uniformément et d'éviter l'effet tonneau.

Dans le cas DC l'écrasement est différent. On remarque en effet que cette forme de tonneau est légèrement déformée et l'échantillon semble plus large au niveau de l'anode qu'au niveau de la cathode. Finalement l'écrasement est bien plus important sous champ AC que sous champ DC. Toutefois, l'amplificateur sature à 24 mA en DC et 48 mA en AC, soit 33,8 mA en intensité efficace ($I_{eff} = I_{max}/1,41$). De la mesure de l'intensité (en mA) pendant un essai il est possible de calculer la densité de courant, J , (en mA/mm²) connaissant la surface de l'éprouvette. Sur la *Figure 4.29* sont représentées l'évolution de la déformation et de la densité de courant (densité de courant efficace dans le cas AC), pour des essais sur du verre silico-sodo-calcique. On remarque alors que la vitesse de déformation semble dépendre principalement de la densité de courant. (*Figure 4.30*).

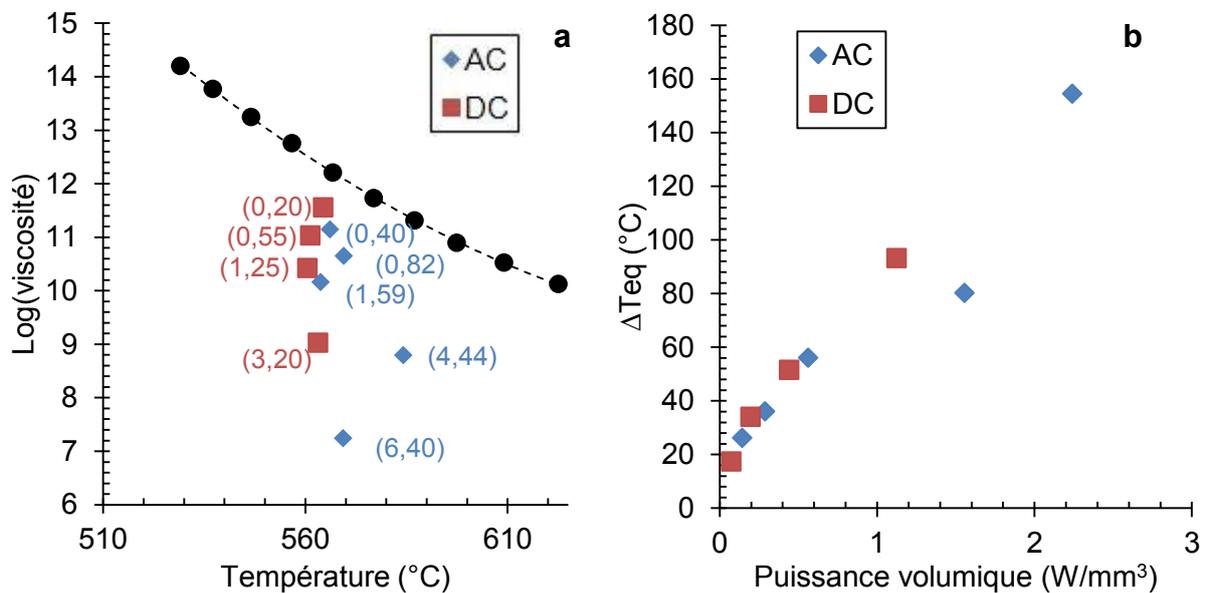


Figure 4.30 : (a) : Courbe de viscosité-température pour le verre silico-sodo-calcique, obtenue par fluage d'après le mode opératoire décrit en (§ 2.3.3) (noire) et comparé aux valeurs de viscosité obtenues durant l'effet flash en DC (rouge) et AC (bleu), les chiffres entre parenthèses donnent les valeurs de densité de courant, J , (mA/mm²), la courbe pointillée est obtenue en appliquant une loi VFT (équation 1.7). (b) : Ecart de température $\Delta T_{eq} = (T_{E>0} - T_{E=0})$ en fonction de la puissance produite en AC et DC.

On remarque tout d'abord sur la *Figure 4.30 (a)* que la viscosité décroît énormément lorsque le champ électrique est appliqué, à tel point qu'il faut être prudent avec les valeurs obtenues. En effet, la méthode d'obtention de la viscosité est adaptée à des mesures entre 10^{14} et 10^8 Pa.s. Pour des viscosités plus basses, la vitesse de déformation est si grande qu'il est bien souvent difficile d'obtenir une valeur de vitesse constante avant que l'éprouvette ne se soit trop déformée ($> 10\%$ de déformation vraie). Ici, avec une densité de courant de 6,40 mA/mm² il est possible de faire diminuer la viscosité du verre de presque 5 ordres de grandeur (de $10^{12,1}$ sans champ à $10^{7,2}$ sous champ électrique, à 569 °C). Une telle viscosité, sans présence de champ électrique, serait atteignable pour une température de 724 °C. Pour une densité de courant de 6,40 mA/mm² (soit une puissance volumique délivrée de 2,2 W/mm³) il est donc possible d'obtenir un gain de 155 °C.

Aussi, on remarque que cette différence de température, ΔT_{eq} , croît avec la densité de courant. L'élément le plus notable est qu'il y a peu de différences entre le champ électrique alternatif et continu, tous deux permettent d'obtenir des effets similaires sur la viscosité lorsque l'on

considère la densité de courant et la puissance délivrée (*Figure 4.30 (b)*). Ceci indique donc que les mécanismes causant cet effet sont similaires dans le cas DC et dans le cas AC. Egalement, c'est la densité de courant/puissance volumique délivrée qui semble gouverner le changement de viscosité.

Pour résumer les observations faites depuis les mesures de viscosité :

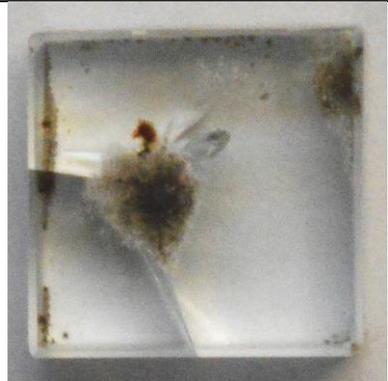
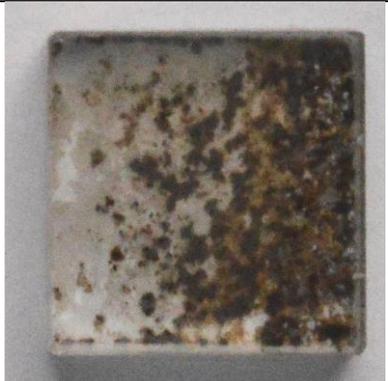
- L'écrasement se fait de manière uniforme dans le cas du champ AC. Dans le cas du champ DC, l'éprouvette se déforme plus rapidement au niveau de l'anode
- La chute de viscosité sous champ électrique est très forte et peut aller jusqu'à 5 ordres de grandeurs
- Cette chute est d'autant plus importante que la densité de courant traversant le verre est importante
- Pour une même densité de courant, cette chute est similaire en AC comme en DC.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'observation des éprouvettes après ces essais.

4.4.4. Observations ex-situ

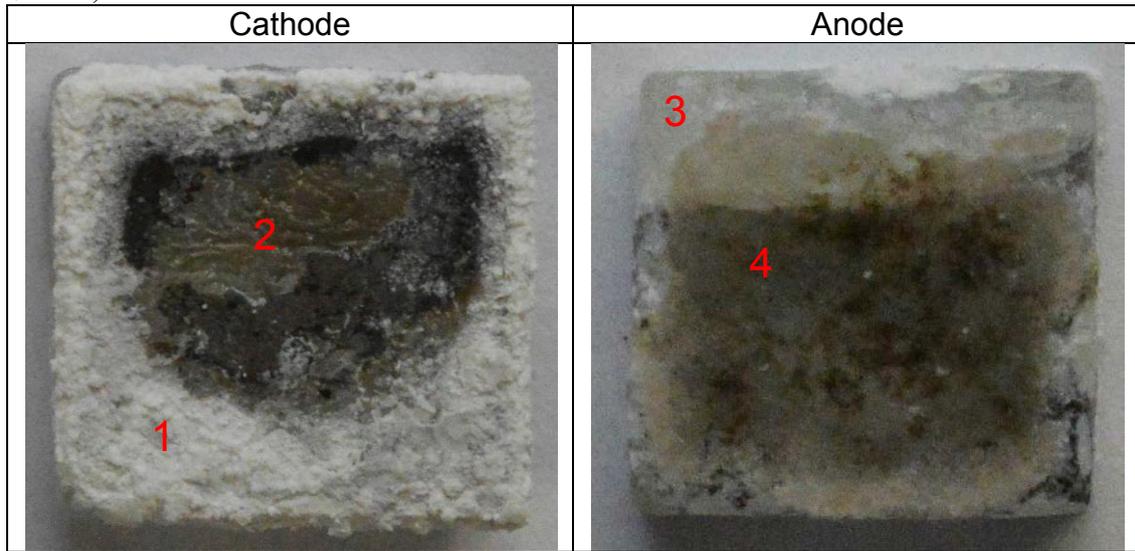
Une fois les essais terminés, certaines éprouvettes ont été analysées. Sur le *Tableau 4.1* se trouvent des photographies d'éprouvettes de verre silico-sodo-calcique soumise à un champ DC et AC pendant quelques dizaines de secondes.

Tableau 4.1 : Comparaison des aspects d'éprouvettes (1x1x0,5 cm³) de verre silico-sodo-calcique passées sous champs électrique continu (1 kV/cm) et alternatif (1 kV/cm PaP ; 1 kHz) pendant une durée de 30 secondes.

	DC	AC
Vu du dessus (Anode)		
Vu latérale (Anode en bas)		

Ces échantillons, bien qu'ayant tout deux subi l'EFIS présentent des aspects bien différents. L'éprouvette soumise à un champ DC est fissurée et des traces noires sont visibles au cœur de celle-ci, dans son volume. Des traces noires sont aussi visibles au niveau de l'anode. L'éprouvette soumise à un champ AC présente également des traces noires en surface (coté anode) mais le volume reste transparent et non-fissurée. Sur le *Tableau 4.2* on peut voir des photographies des faces anodes et cathode d'une éprouvette de verre silico-sodo-calcique soumise à un champ continu pendant 5 minutes (1 kV/cm). Cette éprouvette est beaucoup plus détériorée que les précédentes. Celle-ci a perdu totalement sa transparence.

Tableau 4.2 : Aspect d'un verre silico-sodo-calcique passé sous champ électrique DC (1 kV/cm) pendant 5 minutes. Les chiffres rouges marquent les sites analysés MEB-EDS (Tableau 4.3). (1x1x0,5 cm³).



Des traces noires et grisâtres sont visibles coté anode et cathode. Coté cathode on remarque aussi un dépôt blanchâtre. Ces dépôts ont ensuite été analysés au MEB-EDS (Tableau 4.4) ainsi qu'en DRX (Figure 4.31).

Tableau 4.3 : Analyses MEB-EDS de la cathode et l'anode de l'éprouvette du Tableau 4.2. Pour chaque zone, 4 mesures ont été réalisées et moyennées. Des mesures ont également été réalisées sur le verre sans champ électrique «Témoin ». Seules les proportions de Si, Na, Ca et Pt sont données.

%mol.	Témoin	1	2	3	4
Si	67,0	3,2	14,9	48,9	63,2
Na	24,7	86,9	58,7	29,5	14,3
Ca	8,3	2,9	16,8	21,6	22,5
Pt	0,0	7,0	9,6	0,0	0,0

On déduit tout d'abord de ces analyses qu'il y a une nette différence entre la cathode et l'anode. La proportion de sodium est bien plus importante coté cathode. Tandis que le calcium est davantage présent à l'anode. Le dépôt blanc (cathode) semble principalement composé de sodium.

Concernant l'analyse DRX, de nombreux pics sont présents, particulièrement au niveau de la cathode, indiquant une forte cristallinité. La recherche de phase correspondante avec le logiciel Highscore plus ne permet pas d'identifier une phase majoritaire.

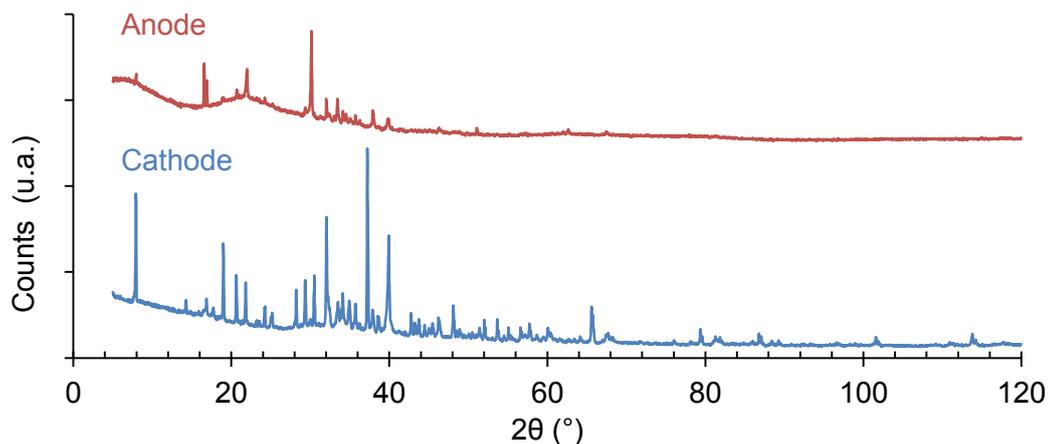


Figure 4.31 : Analyse DRX de l'anode et la cathode de l'éprouvette du Tableau 4.2.

Toutefois, parmi les phases proposées par le logiciel *Highscore plus* on trouve :

- A la cathode : Silicate de sodium hydraté ($\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{H}_2\text{O})_6$), Carbure de silicium (SiC), silicate de sodium (Na_2SiO_3), carbonate de sodium hydraté ($\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})$), thermonatrite ($\text{Na}_8\text{C}_4\text{O}_{16}\text{H}_8$), silicate de calcium ($\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$) & ($\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$).
- A l'anode : Carbure de sodium hydraté ($\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})$), acide hexadécanoïque ($\text{O}_8\text{H}_{128}\text{C}_{64}$), platine (Pt), hatrurite ($\text{Ca}_{108}\text{Si}_{36}\text{O}_{180}$), periclase (Mg_4O_4), alcool cétyle ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$), tridimite ($\text{Si}_{80}\text{O}_{160}$).

La présence de platine est donc confirmée au niveau de l'anode. De même, il apparaît que l'échantillon réagit probablement avec l'air ambiant durant et après le phénomène. Des composés carbonés se formeraient à haute température. Le sodium du verre réagit ensuite avec l'humidité de l'air, une fois l'essai terminé, pour former des composés hydratés.

Un profil de composition molaire a été également réalisé au sein d'éprouvettes soumises à des champs AC et DC. Pour se faire, les éprouvette du *Tableau 4.1* ont été coupées en deux et polies à $1\ \mu\text{m}$. Les surfaces polies ont ensuite été métallisées et une analyse du rapport atomique Si/Na a été réalisée le long d'une ligne partant du volume jusqu'à une arête. Les clichés MEB desquels sont obtenues ces profils sont donnés sur la *Figure 4.32* et les résultats sont donnés sur la *Figure 4.33*.

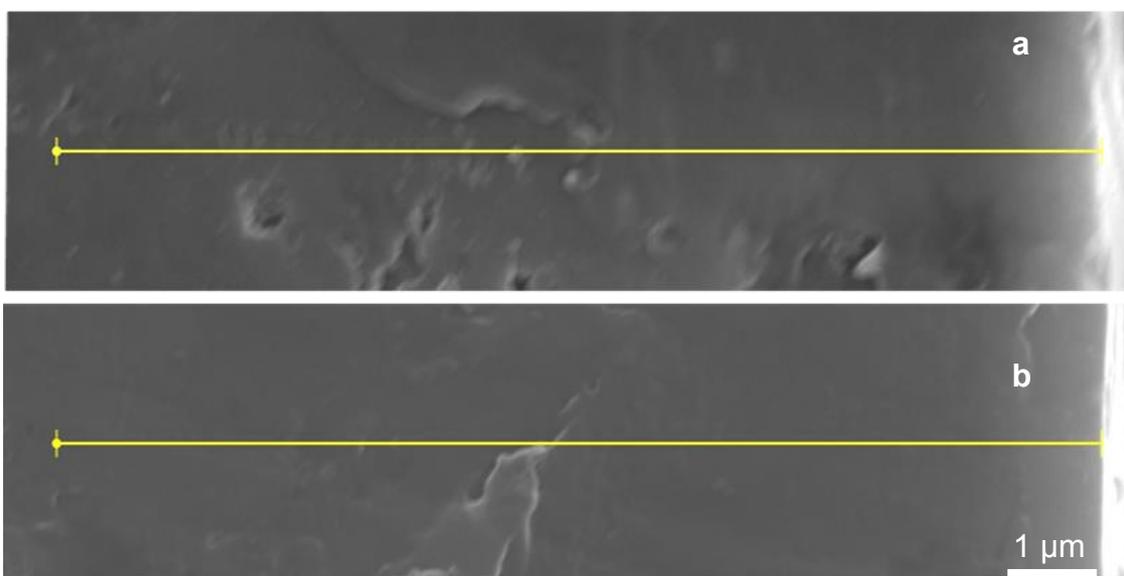


Figure 4.32 : Clichés MEB sur lequel les profils EDS ont été réalisés sur échantillons soumis à un champ AC (a) et DC (b).

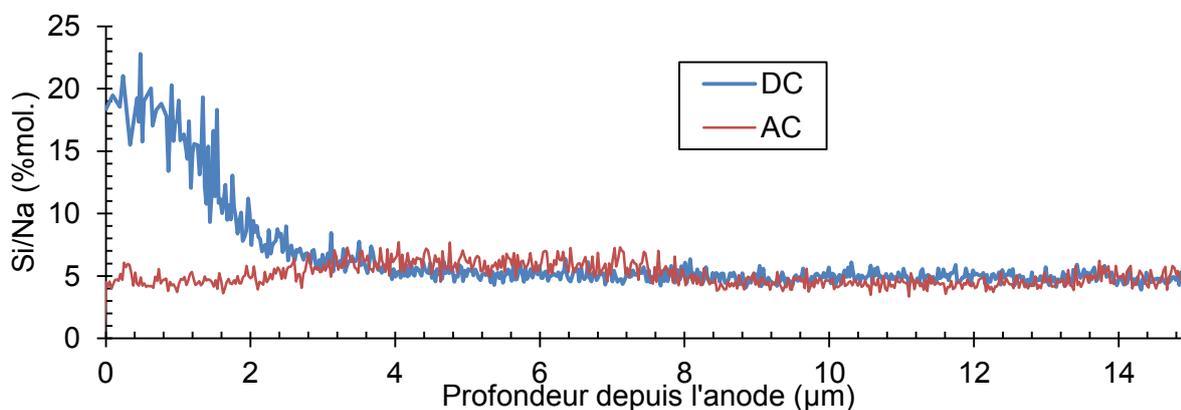


Figure 4.33 : Ratio Si/Na en fonction de la profondeur depuis l'anode dans le cas AC et DC.

Le ratio Si/Na est bien plus important du côté de l'anode dans le cas du champ DC. Ceci n'est pas perceptible dans le cas du champ AC. Il y aurait donc diffusion ionique du sodium de l'anode vers la cathode. Cette observation est cohérente avec les mesures EDS réalisées précédemment (*Tableau 4.3*). Cette zone de déplétion, pauvre en sodium fait environ 2 μm .

Pour résumer les observations faites ici :

- Le verre post-mortem est beaucoup plus « détérioré » dans le cas DC qu'en AC
- Le verre cristallise lors de l'application d'un champ DC, mais ne présente pas de signe de cristallisation dans le cas AC.
- Les phases formées sont des phases hydrates et carbonées
- On observe des résidus de platine au niveau de l'anode
- On trouve un excès de sodium au niveau cathode et un défaut au niveau de l'anode, seulement dans le cas DC
- Cette diffusion du sodium a lieu sur une distance d'environ 2 μm depuis la surface de l'éprouvette

4.4.5. Explication du phénomène

Les observations faites ici confirment celles faites récemment par d'autres auteurs dans des aluminosilicates de sodium [50] et verres $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O}$ [1]. L'une des explications possible serait que lorsque la conductivité est suffisamment haute (température suffisamment élevée) et le champ suffisamment fort, la mobilité ionique devient suffisamment élevée pour qu'une zone de déplétion alcaline se forme au niveau de l'anode (Les cations migrent de l'anode vers la cathode). Ceci explique pourquoi le sodium se trouve en plus grande quantité au niveau de la cathode (*Tableau 4.3*). Cette zone de déplétion voit sa résistance augmenter due à l'absence des ions mobiles. Le chauffage par effet joule augmente alors, notamment au niveau de l'anode. Cette augmentation locale de la température a pour conséquence de favoriser d'autant plus la mobilité ionique favorisant d'autant plus la déplétion en ion mobile.

Cette augmentation de la température est aussi la raison pour laquelle l'éprouvette se déforme davantage au niveau de l'anode qu'au niveau de la cathode (*Figure 4.28*). Localement, la température atteint des valeurs très importantes, si élevées que le verre se volatilise, créant ainsi les fumées visibles sur la *Figure 4.26*. Cette augmentation de la température a également pour conséquence de favoriser la cristallisation du verre (*Figure 4.31*).

L'augmentation locale de la température permet une hausse globale de la température de l'éprouvette. Bien que la température reste plus élevée au niveau de la zone de déplétion, la température globale de l'éprouvette augmente donc, ce qui explique que l'on observe une hausse de la température avec le pyromètre laser ainsi qu'avec le thermocouple (*Figure 4.25*).

Le calcul de la viscosité *Figure 4.30 (a)* permet d'estimer la hausse moyenne de la température de l'éprouvette mais ne permet pas d'estimer localement celle-ci. Une manière d'estimer la taille de la zone de déplétion serait une mesure directe et précise de la température (caméra thermique). Une autre méthode consisterait à étudier la déformation d'éprouvette de hauteurs différentes en gardant un gradient de tension appliqué (V/cm) identique. On peut supposer que la taille de la zone de déplétion n'est pas proportionnelle à la taille de l'éprouvette mais simplement aux caractéristiques du champ appliqué (gradient de tension, densité de courant) et aux paramètres du matériau (conductivité thermique, capacité thermique, résistivité). La mesure moyenne de la viscosité pour ces différentes éprouvettes pourrait alors fournir des informations permettant d'estimer la taille de cette zone. On peut toutefois supposer, d'après le profil EDS, que l'ordre de grandeur de celle-ci correspond tout simplement à la zone dans laquelle le pourcentage atomique d'ions mobiles (alcalins) est plus faible que dans le matériau originel, soit 2 μm depuis la surface de l'éprouvette.

Des auteurs suggèrent également que la migration des alcalins dans l'échantillon a pour conséquence la modification du réseau en convertissant des oxygènes pontants en oxygènes non-pontants dans l'ensemble de l'échantillon, réduisant d'autant plus sa viscosité [56].

Il est aussi suggéré que de la conduction électronique ait lieu [1]. Des électrons seraient alors injectés de la bande de conduction de la cathode vers l'anode pour compenser les charges déplacées par mobilité ionique. Cette mobilité électronique serait en partie responsable des émissions lumineuses. Ces électrons relaxeraient également une partie de l'énergie d'ions mobiles par frottement électrique.

L'observation la plus innovante faite ici est que cet effet a également lieu dans le cas du champ alternatif (AC) mais qu'alors la détérioration de l'éprouvette est moindre (effet tonneau diminué, absence de cristallisation, transparence conservée.) Aussi, c'est la densité de courant qui régit le changement de viscosité et celui-ci est indépendant de la nature du champ électrique (AC ou DC). L'ensemble de ces observations conforte le potentiel de ce phénomène, pouvant trouver des applications notamment dans la synthèse de matériau vitreux. Dans une dernière partie, nous allons nous intéresser aux effets du phénomène EFIS sur les propriétés mécaniques d'un verre.

4.4.6. Influence de l'EFIS sur l'élasticité d'un verre en température

Des essais de résonance ont été réalisés sous champ électrique, afin d'évaluer l'effet d'un champ électrique AC ou DC sur les modules d'élasticité de différents verres. Pour ce faire, le système de résonance décrit précédemment (§ 2.4.2) fut légèrement modifié. Les fils de platines maintenant l'éprouvette dans l'air servent également à connecter les électrodes au système électrique. Afin d'éviter tout court circuit et contact entre ces fils, des tubes d'alumine furent utilisés pour recouvrir ces filaments (*Figure 4.34*).

Une couche d'or d'environ 100 à 200 nm d'épaisseur est déposée à la surface des éprouvettes par dépôt chimique en phase vapeur. Les fils en platines sont connectés à l'amplificateur et au générateur selon un circuit similaire au précédent (§ 4.4.2). Le système est installé dans le four électrique, un champ électrique est appliqué et la température est montée à 10 °C/min jusqu'à une température supérieure à la température de transition vitreuse. Tout au long de la montée en température, le projectile en alumine vient frapper l'éprouvette et le microphone enregistre le signal sonore, permettant d'obtenir les modules d'élasticité. Avant de débiter les essais sous champ électrique, des essais témoins sans présence de champ électrique furent réalisés avec du verre silico-sodo-calcique, avec et sans dépôt d'or.

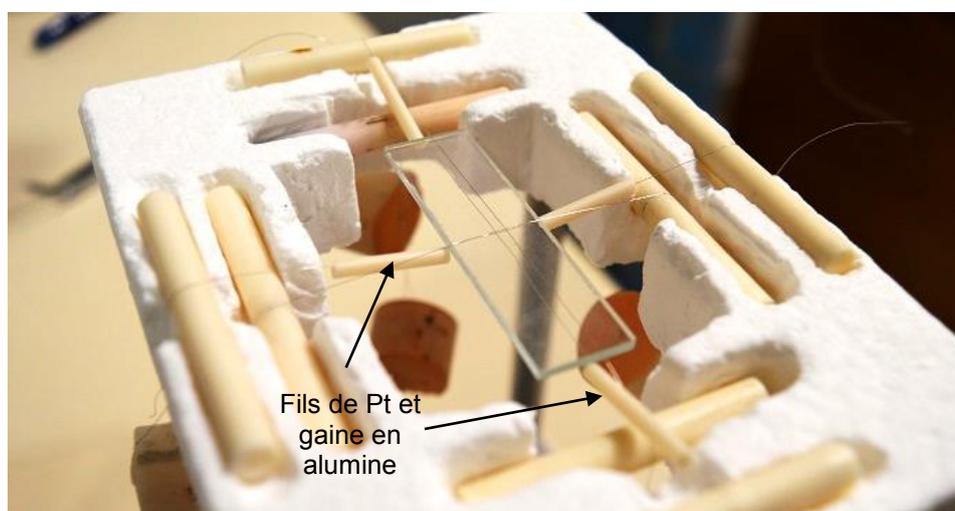


Figure 4.34 : Installation d'une éprouvette en résonance sous champ électrique (verre silico-sodo-calciques). Remarque : Le dépôt d'or (électrode) n'est pas présent.

Ceux-ci permirent de vérifier si la couche d'or influait sur la mesure. La température fut montée à 10 °C/min jusqu'à 600 °C et aucun champ électrique ne fut appliqué. Les résultats étaient alors suffisamment proches pour affirmer que la couche d'or n'avait aucune influence sur la mesure des modules d'élasticité.

Les premiers essais sous champ électrique furent obtenus avec du verre silico-sodo-calcique et sous champ continu (DC). Les résultats sont représentés sur la *Figure 4.35*.

Dès 0,15 kV/cm on peut voir une différence avec l'essai témoin. La chute du module, liée au passage à la transition vitreuse, a en effet lieu à température plus basse. Si la T_g ainsi déterminée pour l'essai témoin est de 555 °C, elle est respectivement de 535 °C, 497 °C et 472 °C pour les essais à 0,15 ; 0,30 et 0,45 kV/cm.

La mesure de l'intensité indique que celle-ci plafonne à 24 mA, ce qui correspond à une densité de courant d'environ 2,6 mA/cm².

La *Figure 4.36* montre une photographie prise à l'intérieur du four pendant l'application d'un champ électrique de 0,45 kV/cm à environ 500 °C.

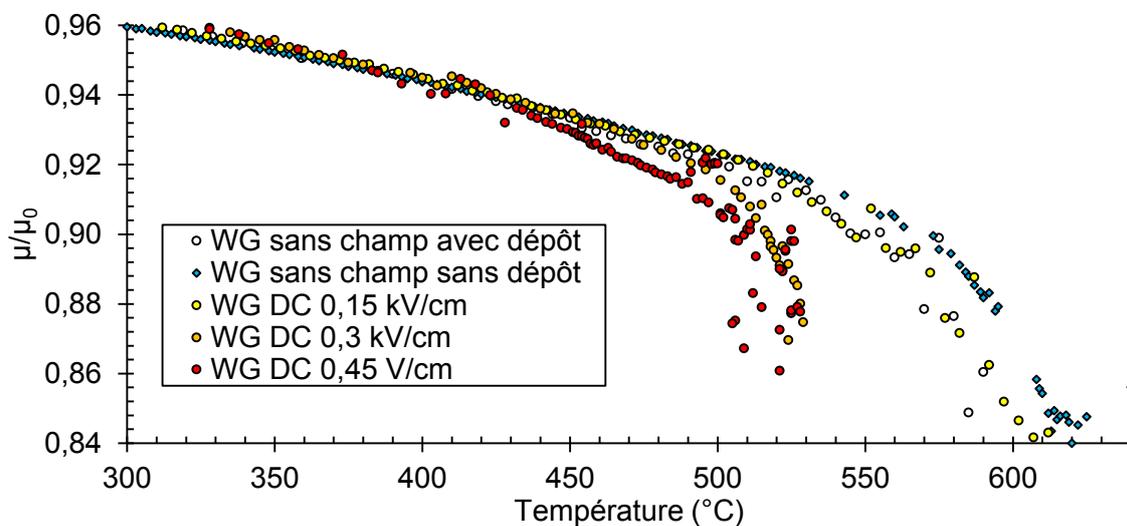


Figure 4.35 : Evolution du module de cisaillement normalisé en fonction de la température pour du verre silico-sodo-calcique sous champ électrique continu, μ_0 est le module à 0 K obtenu d'après l'équation de J.B. Wachtman [57] (équation 2.48). (WG = verre silico-sodo-calcique).

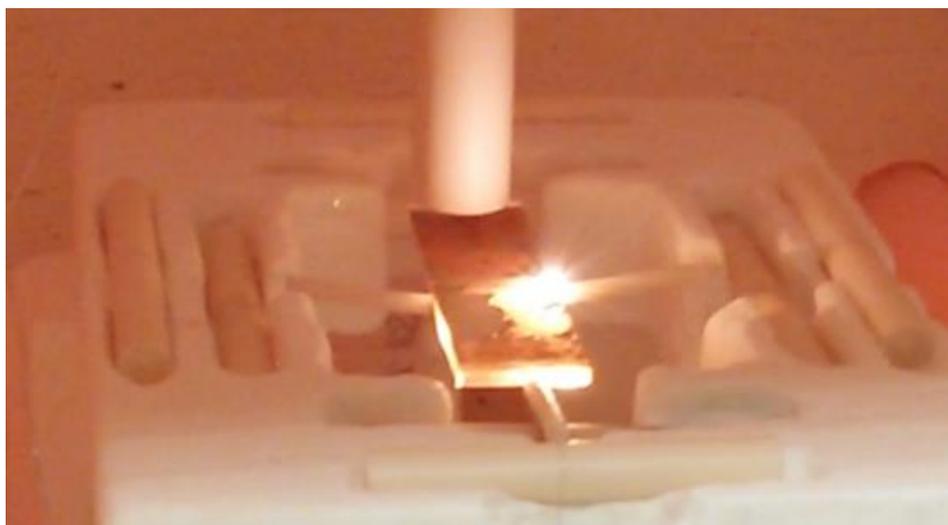


Figure 4.36 : Vue in-situ d'une éprouvette de verre silico-sodo-calcique dans le dispositif d'analyses de fréquence et amortissement en résonance en température (≈ 500 °C) sous champ électrique continu (0,45 kV/cm).

Sur la *Figure 4.36* on peut voir le « flash » lumineux, une lumière intense et blanche. Cette lumière est locale et mobile. C'est un point lumineux qui se déplace sur l'éprouvette au niveau de la surface supérieure (anode). On voit également des « tâches » réparties sur la surface de l'éprouvette, celles-ci sont mieux visible ex-situ (*Figure 4.37* & *Figure 4.38*).

Le plus étonnant est de voir que dès 300 V/cm le champ électrique a un effet sur le verre, quand bien même cette valeur se situe au-dessous de la rigidité diélectrique déterminée précédemment (*Figure 4.24*).

Sur les clichés suivants (*Figure 4.38*), on voit l'anode (*a*) et la cathode (*b*) après application du champ DC. L'anode paraît beaucoup plus endommagée que la cathode. Au niveau de la cathode, le dépôt d'or a subi peu de modifications, on y voit seulement une légère décoloration et teinte rose au niveau d'un fil de platine. Pour ce qui est de l'anode, celle-ci présente un aspect bien différent qu'avant l'essai. Le dépôt d'or présente de nombreuses aspérités, on y voit des tâches roses réparties un peu partout sur la surface et particulièrement concentrées au niveau des fils de platine. Les deux surfaces ont été examinées au MEB/EDS (*Figure 4.39*). Le *Tableau 4.4* donne le résultat des analyses EDS des deux clichés ci-dessous.

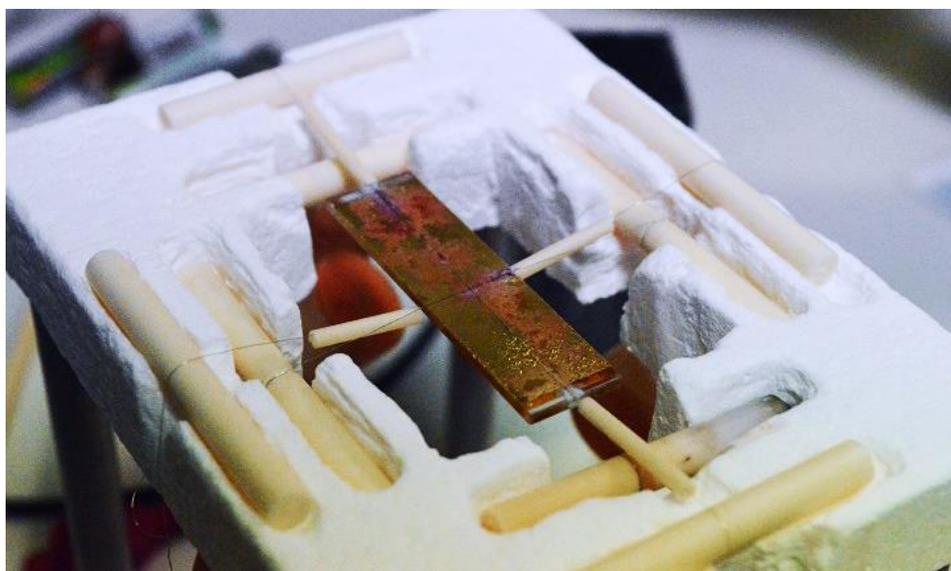


Figure 4.37 : Epreuve avec dépôt d'or après passage sous champ électrique (DC, 0,45 kV/cm).

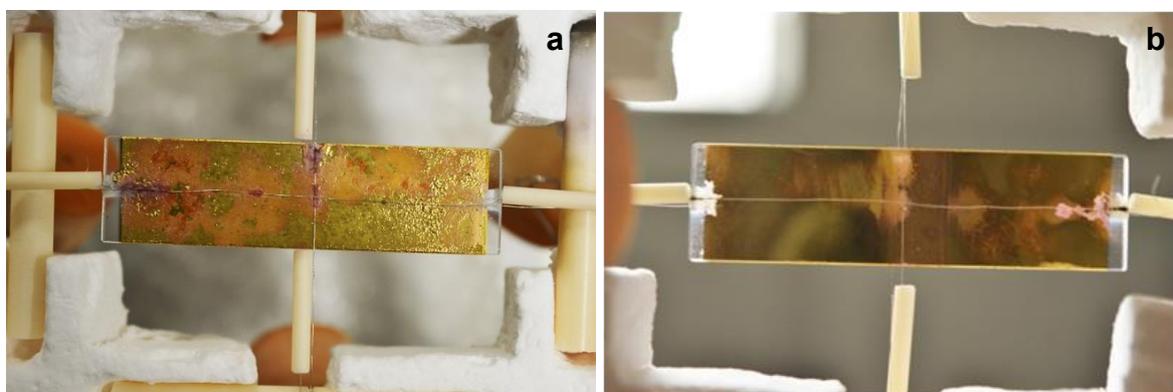


Figure 4.38 : Aspect d'un verre silico-sodo-calcique après champ électrique en RFDA. (a) : anode ; (b) : cathode) (DC, 0,45 kV/cm).

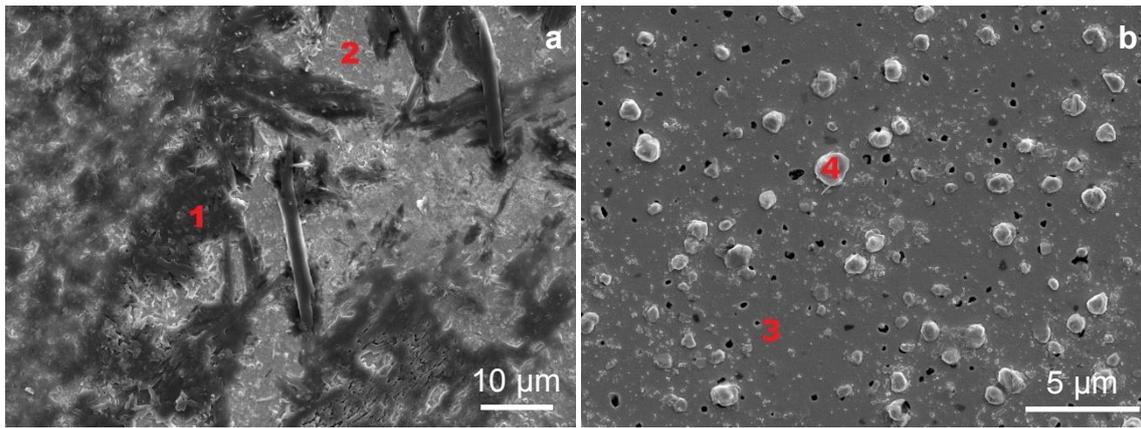


Figure 4.39 : Clichés MEB/EDS d'un verre silico-sodo-calcique après champ électrique sous RFDA ((a) : anode ; (b) : cathode) (DC, 0,45 kV/cm).

Tableau 4.4 : Analyse EDS (%mol.) associée à la Figure 4.39.

	1	2	3	4
Si	18 %	8 %	0 %	0 %
Na	29 %	15 %	0 %	0 %
O	51 %	23 %	0 %	0 %
Au	2 %	53 %	100 %	100 %

La cathode présente un aspect plutôt régulier, avec quelques particules d'or en surface, l'analyse EDS ne laisse pas de doute, l'or déposé à la surface est toujours présent malgré la faible épaisseur de la couche ($\approx 100 - 200$ nm).

Concernant l'anode, l'aspect est bien moins régulier. L'analyse EDS révèle qu'une partie de l'or n'est plus présent en surface, et on détecte des traces de Si, Na et O. Les proportions Si/Na semblent respecter la composition du verre original. Des essais ont également été réalisés avec du verre BTS $x = 0,20$ sous champ continu et alternatif. L'ensemble des résultats RFDA sont donnés sur la Figure 4.40.

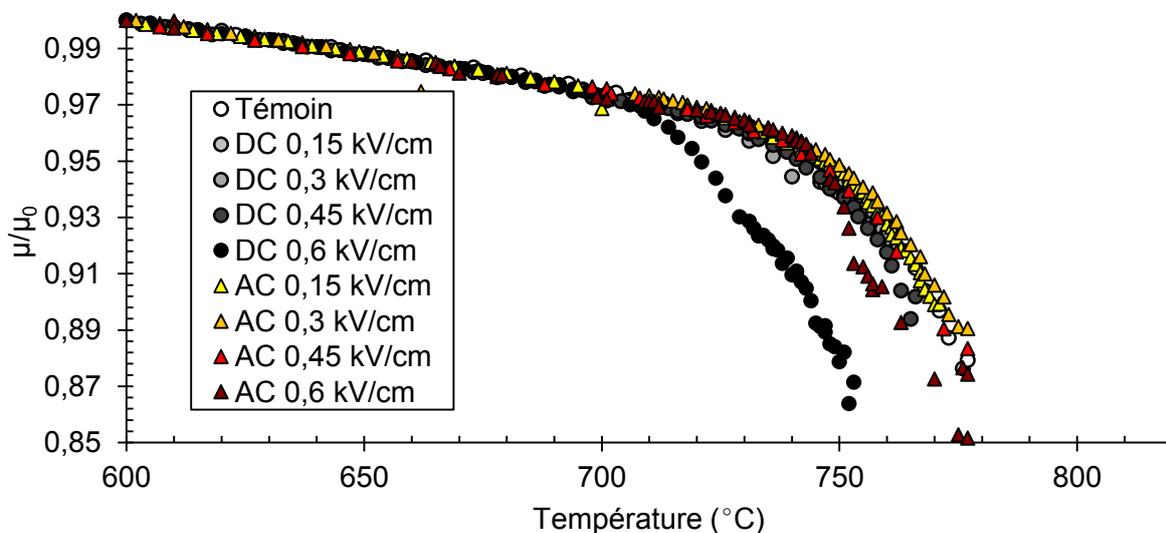


Figure 4.40 : Evolution du module de cisaillement normalisé en fonction de la température, pour le verre $x = 0,2$ sous différents champs électriques (AC & DC). μ_0 est le module à 0 K obtenu d'après l'équation de J.B. Wachtman [57] (équation 2.48).

Lorsque le champ DC est inférieur à 0,6 kV/cm il n'y a aucun changement du module de cisaillement. Lorsque la tension est inférieure à 0,6 kV/cm les résultats sont très répétables et on peut mesurer la T_g à environ 747 °C. Cette valeur est proche de celle obtenue avec les essais précédents (Figure 2.53), soit 751 °C. On perçoit cependant une nette différence de la température du point d'inflexion pour la chute en module lorsque le champ dépasse 0,45 kV/cm sous champ continu, la T_g vaut alors 709 °C. Pour ce qui est du champ alternatif, de 0,15 à 0,45 kV/cm il n'y a pas de différence d'évolution du module de cisaillement avec la température.

Lors de l'application d'un champ alternatif de 0.6 kV/cm, on remarque que la pente après T_g est bien plus forte que pour l'essai témoin. L'écart le plus notable apparait lorsqu'un champ DC de 0,6 kV/cm est appliqué. Sur la Figure 4.41 on calcule l'écart de température équivalent (pour une même valeur de module normalisé, μ/μ_0) entre l'essai sous 0,6 kV/cm et l'essai témoin, en fonction de l'intensité mesurée.

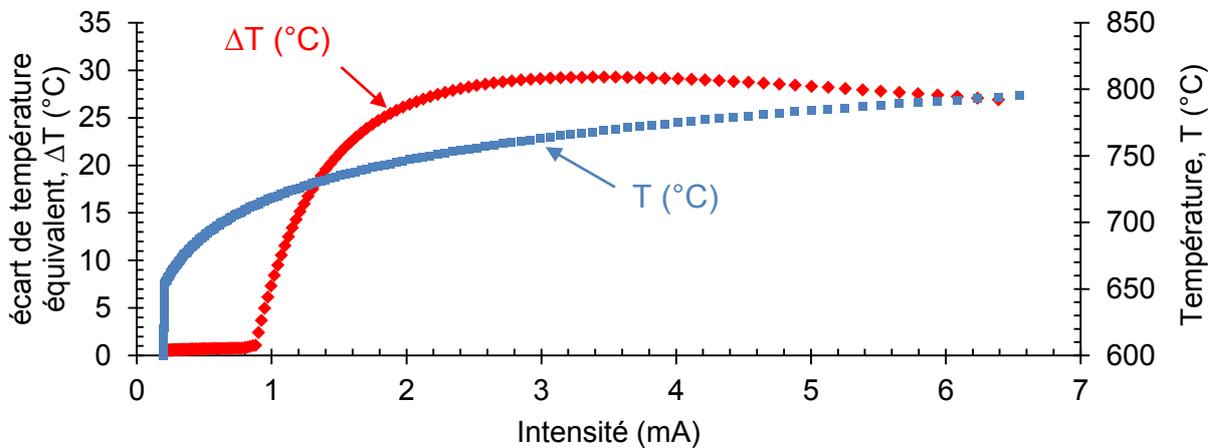


Figure 4.41 : Différence de température (ΔT) entre l'essai à 0,6 kV/cm (DC) et l'essai témoin pour une même valeur μ/μ_0 , en fonction de l'intensité mesurée. L'évolution de la température, T , pour l'essai à 0,6 kV/cm en fonction de l'intensité est également représentée.

D'après la Figure 4.41, l'intensité n'augmente qu'à partir de 663 °C tandis que le module de cisaillement sous champ ne chute qu'à partir de 711 °C (l'intensité vaut alors 1 mA). On remarque que l'intensité augmente bien avant que la chute de module n'ait lieu.

Il faut bien tenir compte du fait que l'effet flash a lieu localement, ceci est particulièrement visible sur la Figure 4.36. Or, la valeur mesurée du module de cisaillement est dépendante du volume entier de l'éprouvette. Il est donc difficile d'évaluer quantitativement l'effet de l'EFIS sur le module élastique par cette méthode.

4.5. Conclusion

La résistivité en température ainsi que la constante diélectrique des nuances synthétisées au chapitre 2 ont été déterminées par spectroscopie d'impédance. Il apparait que le barium est l'espèce majoritairement responsable de la conduction ionique. Aussi, ces verres possèdent une constante diélectrique importante en comparaison avec d'autres compositions (silice vitreuse, verre silico-sodo-calcique). L'étude de la résistivité en température a montré que celle-ci était croissante avec l'addition de TiO_2 . Ceci est étonnant compte tenu de l'augmentation de la compacité, le nombre de liaisons et le coefficient de viscosité (pour une température donnée) était également croissant avec l'ajout de TiO_2 . L'hypothèse émise est que ce sont les canaux riches en barium-oxygène, décrits précédemment (§ 2.4.1), qui seraient responsables de cette augmentation de la conductivité lorsque

le titane est présent. Aussi, l'apparition de groupement TiO_5 et l'augmentation de la réticulation du réseau vitreux seraient quant à eux responsables de l'augmentation de la constante diélectrique.

L'étude de la vitrocéramique synthétisée au chapitre 3 par impédancemètre et piézométrie a permis de confirmer son caractère piézoélectrique.

Finalement, la viscosité d'un verre silico-sodo-calciqque sous champ électrique a été étudiée. Il apparait qu'un champ électrique de faible tension n'a pas d'effet sur celle-ci. Toutefois, lorsque le champ électrique dépasse la tension de claquage, un phénomène apparait, le ramollissement rapide du verre sous champ électrique.

Ce phénomène flash a été étudié lors de l'application d'un champ électrique continu ou alternatif. Il apparait que la nature du champ électrique n'a pas d'influence sur le changement de viscosité. Aussi, si l'application champ électrique continu avait des effets dévastateurs sur le matériau, celui d'un champ alternatif ne détériorait pas les éprouvettes.

4.6. Références

- [1] C. McLaren, W. Heffner, R. Tessarollo, R. Raj et H. Jain, «Electric Field-Induced Softening of Alkali Silicate Glasses» *Applied Physic Letters*, vol. 107, p. 184101, 2015.
- [2] H. Namikawa, «Characterization of the Diffusion Process in Oxide Glasses Based on the Correlation between Electric Conduction and Dielectric Relaxation» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 18, pp. 173 - 195, 1975.
- [3] J. Souquet, M. Duclot et M. Levy, «Ionic Transport Mechanisms in Oxide Based Glasses in the Supercooled and Glassy States» *Solid State Ionics*, vol. 105, pp. 237 - 242, 1998.
- [4] B. Pevner, A. Hebard et M. Dresslhaus, «Role of Molecular Oxygen and Other Impurities in the Electrical Transport and Dielectric Properties of C60 Films» *Physical Review B*, vol. 55, n° 124, p. 16439 - 16449, 1997.
- [5] J. MacDonald, «Universality, the Barton Nakajima Namikawa Relation, and Scaling for Dispersive Ionic Materials» *Physical Review B*, vol. 71, n° 118, p. 184307, 2005.
- [6] H. Taylor, «Dielectric Relaxation Spectrum of Glass» *Transactions of the Faraday Society*, vol. 52, pp. 873 - 881, 1956.
- [7] E. Abdel-Khalek et I. Othman Ali, «Structural, AC Conductivity and Dielectric Properties of Vanado-Tellurite Glasses Containing BaTiO_3 » *Journal of Non-crystalline Solids*, vol. 390, pp. 31 - 36, 2014.
- [8] T. Sankarappa et M. Prashant Kuma, «AC Conductivity and Dielectric Studies in V_2O_5 - TeO_2 - and V_2O_5 - CoO - TeO_2 Glasses» *Journal of Molecular Structure*, vol. 889, pp. 308 - 315, 2008.
- [9] E. Abdel-Khalek et A. Bahgat, «Optical and Dielectric Properties of Transparent Glasses and Nanocrystals of Lithium Niobate and Lithium Diborate in Borate Glasses» *Physica B : Condensed Matter*, vol. 405, pp. 1986 - 1992, 2010.
- [10] A. Langar, N. Sdiri, H. Elhouichet et M. Ferid, «Conductivity and Dielectric Behavior of NaPO_3 - ZnO - V_2O_5 Glasses» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 590, pp. 380 - 387, 2014.
- [11] R. Mahani et S. Marzouk, «AC Conductivity and Dielectric Properties of SiO_2 - Na_2O - B_2O_3 - Gd_2O_3 Glasses» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 579, pp. 394 - 400, 2013.
- [12] M. Aziz, «Electrical Conductivity and Dielectric Properties of Bulk Glass V_2O_5 (ZnO , PbO) SrO FeO » *Physics Research International*, 2011.
- [13] A. Ghosh, «Memory Switching in Bismuth-Vanadate Glasses» *Journal of Applied Physics*, vol. 64, n° 15, p. 2652 - 2655, 1988.
- [14] N. Krishna Mohan, «Spectroscopic and Dielectric Studies on MnO Doped PbO - Nb_2O_5 - P_2O_5 Glass System» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 458, p. 66-76, 2008.
- [15] J. Kim, «Dielectric and Conduction Behavior of $x\text{BaTiO}_3$ (1-x) SiO_2 Glasses» *Materials Science & Engineering. A, Structural Materials : Properties, Microstructure and Processing*, Vols. 1 sur 2304 - 06, pp. 487 - 490, 2001.
- [16] O. Maksimova, L. Korzunova et Z. Milberg, «Properties and Structure of Glasses of the System Li_2O - Nb_2O_5 - SiO_2 » *Izv. Akad. Nauk. Latv. SSR Ser. Khim.*, n° 15, pp. 530 - 534, 1975.
- [17] «Corning, external communication».
- [18] B. Rangarajan, S. Srowthi, N. Bharadwaja, E. Furman, T. ShROUT et M. Lanagan, «Impedance Spectroscopy Studies of Fresnoites in BaO - TiO_2 - SiO_2 System» *Journal of American Ceramic Society*, vol. 93, n° 12, pp. 522 - 530, 2010.
- [19] F. Medina, Impedance Spectroscopy Studies of Silica-Titania Glasses and Glass-Ceramics, PhD Thesis, 2009.

- [20] H. Tuller et M. Barsoum, «Glass Solid Electrolytes: Past, Present and Near Future — the Year 2004» *Journal Non-Crystalline Solids*, vol. 73, pp. 331 - 350, 1985.
- [21] V. Kharyuzov, Elektricheskie Svoistva Barievoborosilikatnykh i Nekotorykh Opticheskikh Stekol v Shirokom Intervale Temperatur. Thesis, Leningrad, 1961.
- [22] A. Jonscher, «The 'Universal' Dielectric Response» *Nature*, vol. 267, pp. 673 - 679, 1977.
- [23] R. Breckenridge et W. Hosler, «Electrical Properties of Titanium Dioxide Semiconductors» *Physical Review*, vol. 91, pp. 793 - 802, 1953.
- [24] D. Cronemeyer, «Electrical and Optical Properties of Rutile Single Crystals» *Physical Review*, vol. 87, pp. 876 - 886, 1952.
- [25] J. Wachtman et L. Doyle, «Internal Friction in Rutile Containing Point Defects» *Physical Review*, vol. 135, pp. A276 - A286, 1964.
- [26] M. Grofmeier, F. Natrup et H. Bracht, «Barium Diffusion in Mixed Cation Glasses» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, p. 5822 - 5827, 2007.
- [27] J. Macdonald, Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Analysis, New York: John Wiley and Sons, 1987.
- [28] A. Vassilikou-Dova et I. Kalogeras, «Dielectric Analysis» chez *Thermal Analysis of Polymers, Fundamentals and Applications*, 2009, pp. 497 - 613.
- [29] S. Mitoff et R. Charles, «Electrode Polarization of Ionic Conductors» *Journal of Applied Physics*, vol. 43, pp. 927 - 934, 1972.
- [30] M. Zorina et A. Zorin, «Some Properties and Structure of Glasses in the System BaO-SiO₂-TiO₂» Thesis, 1966.
- [31] A. Appen et R. Bresker, «Variation de la Constante Diélectrique et de l'Angle de Perte des Verres de Silicates en Fonction de leur Composition» *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki*, vol. 22, pp. 946 - 954, 1952.
- [32] J. Thorp et S. Kenmuir, «Dielectric Properties of some Oxynitride Glasses» *Journal of Materials Science*, vol. 16, pp. 1407 - 1409, 1981.
- [33] N. Mascaraque, J. Fierro, A. Duran et F. Munoz, «An Interpretation for the Increase of Ionic Conductivity by Nitrogen Incorporation in LiPON Oxynitride Glasses» *Solid State Ionics*, vol. 233, pp. 73 - 79, 2013.
- [34] F. Munoz, A. Duran, L. Pascual, L. Montagne, B. Revel et A. Candida Martins Rodrigues, «Increased Electrical Conductivity of LiPON Glasses Produced by Ammonolysis» *Solid State Ionics*, vol. 179, pp. 574 - 579, 2008.
- [35] P. Moore et S. Louisnathan, «The Crystal Structure of Fresnoite, Ba₂(TiO)Si₂O₇» *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 130, pp. 438 - 448, 1969.
- [36] S. Cao, B. Jiang, Y. Zheng, X. Tu, K. Xiong, P. Gao et E. Shi, «The Growth and Thermal, Electrical Properties Characterization of Ba₂TiSi₂O₈ Piezoelectric Crystal» *Journal of Crystal Growth*, vol. 451, pp. 207 - 213, 2016.
- [37] C. Andrade et C. Dodd, «The Effect of an Electric Field on the Viscosity of Liquids» *Proceedings of the Royal Society A*, vol. 187, n° 11010, pp. 298 - 337, 1946.
- [38] L. Zuev, V. Gromov et O. Alexankina, *Soviet Physics, Crystallography*, vol. 19, p. 553, 1975.
- [39] L. Miaoquan, C. Yanyun et D. C., «Electric Field Modification During Superplastic Deformation of 15 vol SiCp:LY12 Al Composite» *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 73, pp. 264 - 267, 1998.
- [40] H. Conrad et S. Li, «Electric Field Strengthening During Superplastic Creep of Zn-5 wt Al: a Negative Electroplastic Effect» *Scripta Materialia*, vol. 39, n° 17, p. 847 - 851, 1998.
- [41] H. Conrad et S. Yang, «Effect of an Electric Field on the Plastic Deformation and Fracture of Polycrystalline NaCl» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 225, n° 11 - 2, pp. 173 - 183, 1997.
- [42] H. Conrad et D. Yang, «Influence of an Electric Field on the Plastic Deformation of Fine-Grained MgO at High Homologous Temperatures» *Acta Materialia*, vol. 48, pp. 4045 - 4052, 2000.
- [43] H. Conrad et D. Yang, «Plastic Deformation of Fine-Grained Al₂O₃ in the Presence of an Electric Field» *Scripta Materialia*, vol. 41, n° 14, pp. 397 - 401, 1999.
- [44] H. Conrad et D. Yang, «Influence of an Electric Field on the Superplastic Deformation of 7475 Al» *Scripta Materialia*, vol. 36, n° 112, pp. 1431 - 1435, 1997.
- [45] W. König, «Bestimmung einiger Reibungskoeffizienten und Versuche über den Einfluss der Magnetisierung und Elektrisierung auf die Reibung der Flüssigkeit» *Wied. Ann.*, vol. 26, pp. 618 - 626, 1885.
- [46] L. Belfiore, «DC Electric Field Effects on Ehrenfest-Like Relations at the Glass Transition» *Polymer*, vol. 48, n° 117, pp. 5049 - 5058, 2007.
- [47] J. Kirkwood et I. Oppenheim, «Chapitre 14» chez *Chemical thermodynamics*, New York, McGraw-Hill Book Co., 1961.

-
- [48] C. Moynihan et A. Lesikar, «Structure and Mobility in Molecular and Atomic Glasses» *Annals of the New York Academy of Sciences*, vol. 371, p. 151, 1981.
- [49] G. Johari, «Effects of Electric Field on the Entropy, Viscosity, Relaxation Time, and Glass-Formation» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 138, n° 115, p. 154503, 2013.
- [50] U. Bertoli, V. Sglavo et R. Raj, «Electrical Field Assisted Viscous Flow in Soda Alumina Silicate Glass» *Thesis, Ingegneria dei Materiali*, 2012.
- [51] A. Von Hippel et R. Maurer, «Electric Breakdown of Glasses and Crystals as a Function of Temperature» *Physical Review*, vol. 59, pp. 820 - 823, 1941.
- [52] K. Keller, «Breakdown and Electric Conductivity of Glass» *Physica*, vol. XVII, n° 15, pp. 511 - 530, 1951.
- [53] J. Vermeer, «The Electric Strengths of Glasses with Different Sodium Contents» *Physica*, vol. XXII, pp. 1247 - 1253, 1956.
- [54] W. Pruschinina-Granowskaja, *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*, vol. 11, p. 169, 1937.
- [55] H. Schiller, *Annalen der Physik*, vol. 83, n° 14, p. 137, 1927.
- [56] A. Sharma, H. Jain et A. Miller, «Surface Modification of a Silicate Glass During XPS Experiments» *Surface and Interface Analysis*, vol. 31, n° 15, pp. 369 - 374, 2001.
- [57] J. Wachtman, W. Tefft, D. Lam et C. Apstein, «Exponential Temperature Dependence of Young's Modulus for Several Oxide» *Physical Review*, vol. 122, p. 1754, 1961.

**Conclusion
&
perspectives**

La synthèse de matériaux piézoélectriques par voie céramique (frittage de poudre) n'est pas toujours simple à mettre en œuvre. Être capable d'y orienter la majorité des cristaux dans le même axe de polarisation présente un défi. La fresnoïte $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ présente des propriétés piézoélectriques et d'optique non-linéaires très intéressantes c'est pourquoi plusieurs auteurs se sont intéressés à sa synthèse par voie vitrocéramique. La synthèse d'un tel matériau par voie vitrocéramique nécessite d'élaborer une matrice vitreuse puis d'y faire nucléer et croître de manière orientée des cristaux. Les verres du système $\text{BaO} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ peuvent être précurseurs de la fresnoïte $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ et c'est pourquoi de nombreuses études leur ont été consacrées. Toutefois, dans la majorité de ces études les propriétés mécaniques ne sont pas étudiées. Pour autant, la fabrication de verre en vue d'une production industrielle nécessite de s'intéresser au point faible de la majeure partie des matériaux vitreux, leur résistance mécanique. Aussi, certaines utilisations de ces matériaux dans des environnements extrêmes justifient d'autant plus d'élaborer des matériaux résistants. Une approche originale, basée sur le couplage électromécanique, de l'étude des verres BTS fut donc proposée ici.

La première partie de ce travail fut consacrée à la recherche de compositions vitreuses. Il fut décidé de synthétiser des verres par fusion-coulée le long de la droite $0,3\text{BaO} - x\text{TiO}_2 - (0,7-x)\text{SiO}_2$ (x compris entre 0 et 0,3). L'étude structurale de ces matériaux montra que le titane remplace le silicium dans le réseau vitreux. Le titane, en coordinence 5 et 6, augmente la réticulation du réseau et la densité volumique d'empilement du verre ce qui a pour conséquence d'en augmenter l'énergie élastique volumique, et donc les propriétés qui en dépendent (K , E , T_g ,...). Ces observations furent confortées par la croissance du coefficient de Poisson avec l'augmentation de la teneur en titane. L'étude expérimentale des propriétés élastiques fut comparée à l'utilisation d'un modèle très populaire, le modèle de Makishima & Mackenzie. Il apparut que le changement de coordinence du titane rendait l'utilisation d'un tel modèle semi-empirique désuète, preuve que celui-ci n'est pas adapté à l'ensemble des matériaux vitreux.

Les propriétés mécaniques en température de ces verres ont également été étudiées. Il apparut que l'utilisation d'un modèle mathématique prenant en compte l'élasticité du verre permit de modéliser parfaitement l'évolution de la viscosité de ceux-ci avec la température. Aussi, il apparut que ces verres présentaient une augmentation croissante de la sensibilité en température pour le coefficient de viscosité et le module de cisaillement. Une explication proposée serait que la grande variété de configurations possibles du titane faciliterait les réarrangements structuraux, et donc l'écoulement visqueux lorsque la température est plus élevée. Aussi, cette étude amena à proposer un modèle structural pour décrire ces matériaux à l'échelle atomique. Le verre serait composé de couches de barium qui contribueraient à l'augmentation de la sensibilité à la température et faciliterait ainsi l'écoulement, c'est-à-dire, augmenterait la fragilité du verre (au sens de C.A. Angell). Il serait également composé d'amas où la teneur en tétraèdres SiO_4 et TiO_5 serait plus importante. Ces amas contribueraient à l'augmentation de l'énergie élastique volumique du matériau ce qui expliquerait l'augmentation des modules d'élasticité et de la température de transition vitreuse avec l'ajout de TiO_2 . Cette hypothèse concorde avec la structure lamellaire de la fresnoïte $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$.

Finalement, l'étude de compositions vitreuses par diffraction à haute énergie a permis de confirmer que le titane resserre le réseau vitreux, mais aussi que les seconds voisins Ba-Ba avaient tendance à se rapprocher lorsque la teneur en titane augmentait, indice supplémentaire laissant penser que des canaux de barium se formeraient.

Le verre $0,30\text{BaO} - 0,20\text{TiO}_2 - 0,50\text{SiO}_2$ fut sélectionné comme matrice vitreuse pour la synthèse de vitrocéramiques texturées à base de fresnoïte $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$. Des études de DRX et DSC ont permis de définir un traitement thermique permettant de faire nucléer et croître des cristaux nanométriques de cette phase piézoélectrique. Plusieurs méthodes furent utilisées conjointement pour démontrer que la cristallisation dans ce verre était majoritairement surfacique. Il apparut

également que l'étude du paramètre d'Avrami pour la détermination du type de cristallisation présentait des limites et ne permettait pas systématiquement de déterminer efficacement le type de cristallisation. L'étude de la cinétique de cristallisation par différentes méthodes (MEB, Spectroscopie Raman) a ensuite permis de contrôler précisément la cristallisation de cette phase piézoélectrique. Aussi, l'utilisation d'un traitement par ultrasons avant le traitement thermique a rendu possible l'augmentation drastique de l'orientation préférentielle de la croissance des cristaux dans la direction de polarisation (axe-c). Finalement, des vitrocéramiques transparentes possédant une couche de plus de 200 μm de cristaux de fresnoite $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ orientés furent synthétisées.

Les propriétés mécaniques de ces matériaux furent étudiées par indentation et flexion 3 points. Il apparut que la couche cristalline de fresnoite présentait une résistance à la fissuration anisotrope. Ainsi, si celle-ci était importante selon l'axe-c, elle l'était beaucoup moins le long des plans riches en barium. Ces résultats sont attribués à la structure lamellaire de la fresnoite $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$. L'étude par indentation et flexion 3 point a également permis de démontrer que ces matériaux multicouches transparents sont plus rigides et durs que la matrice vitreuse. Finalement, il fut possible d'estimer le module d'élasticité de la fresnoite. La valeur de 125 GPa, déterminée par de précédents auteurs fut ainsi confortée.

Dans le dernier chapitre, les propriétés électriques des verres par spectroscopie d'impédances furent tout d'abord étudiées. Il apparut que la conduction (Pour une température comprise dans l'intervalle $0,9T_g < T < 1,1T_g$) dans ces verres diélectriques est majoritairement dû au barium (conduction ionique). Aussi, ceux-ci présentent une conductivité et une constante diélectrique (à température ambiante) croissantes avec l'ajout de TiO_2 . Ce comportement du verre, à la fois plus conducteur et plus polarisable lorsque le titane est ajouté, peut paraître étonnant. Pour autant, ceci est cohérent avec l'hypothèse de la séparation de phase émise précédemment. La formation de canaux riches en barium contribuerait à l'augmentation de la conductivité ionique. Aussi, l'augmentation globale de la réticulation du réseau vitreux (par substitution de $\text{Si}[\text{IV}]$ par $\text{Ti}[\text{V}]$ (et $\text{Ti}[\text{VI}]$ lorsque le titane est en quantité suffisante) pourrait expliquer l'augmentation de la constante diélectrique. Cette dernière idée est confortée par le fait que les groupements TiO_5 sont responsables de la polarisabilité de la fresnoite. Ceci constitue une autre preuve de la similarité entre ces verres et le cristal de fresnoite $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$.

Aussi, l'analyse à l'impédancemètre et piézomètre de la matrice vitreuse et de la vitrocéramique texturée synthétisée au chapitre 3 ont montré que cette dernière était piézoélectrique et ferroélectrique.

Finalement, l'effet d'un champ électrique sur les propriétés mécaniques du verre (et notamment sa viscosité) a été étudié. Aucun effet d'un champ DC inférieur à la rigidité diélectrique du verre silico-calcique sur la viscosité de celui-ci ne fut perceptible lors d'essais de fluage à charge constante. Toutefois, lors de l'application d'un champ électrique intense sur un verre silico-calcique, un ramollissement rapide du verre accompagné d'un dégagement de chaleur, vaporisation du verre et déplacement ionique du sodium, furent observés. Si l'application d'un champ DC intense a des conséquences destructrices pour le matériau, il apparut que celui d'un champ alternatif n'affectait pas l'intégrité du verre. Cette découverte est prometteuse car elle laisse entrevoir la possibilité d'utiliser ce phénomène pour réduire la température de transition vitreuse d'un matériau amorphe, et donc la possibilité de synthétiser des verres à basse température.

Ceci est d'autant plus intéressant qu'il fut mis en évidence que la chute en viscosité était fortement dépendante de la densité de courant, et indépendante du caractère continu ou alternatif du champ électrique.

Finalement, l'effet d'un champ électrique sur le module de cisaillement fut étudié par RFDA. Au même titre que pour le coefficient de viscosité, on peut observer une chute du module lors de l'application d'un champ alternatif ou continu suffisamment intense. Toutefois, compte tenu de la géométrie des éprouvettes il fut difficile de quantifier précisément cet effet par cette méthode expérimentale.

Une suite de ce travail pour être tout d'abord l'analyse au Microscope Electronique en Transmission (TEM) des différentes compositions vitreuses, dans le but d'observer et de confirmer la séparation de phase et éventuellement la présence des couches de baryum lorsque la teneur en titane est élevée. Aussi, l'étude de la structure en température (Diffraction, EXAFS, Raman) des différentes compositions vitreuses permettrait de déterminer quelles unités structurales sont en priorités responsables de l'effondrement de la viscosité/module de cisaillement lors de l'augmentation de la température. Ceci pourrait apporter des informations supplémentaires permettant de valider les hypothèses faites sur la structure de ces verres.

Concernant la partie vitrocéramique, plusieurs points pourraient être étudiés en détails dans le but d'optimiser les propriétés du matériau. L'orientation de la cristallisation (§ 3.4) présente un intérêt majeure car elle est à la fois simple à mettre en œuvre et très efficace. L'étude poussée de ce procédé, et de l'influence des différents paramètres (taille de poudre utilisée, temps de traitement, fréquence, nature du solvant, etc...) pourrait permettre de maximiser ses effets, tout en apportant une connaissance accrue du phénomène.

Aussi, il fut observé que la résistance à la fissuration était très faible dans l'axe normal à l'axe de polarisation des cristaux de fresnoïte (§ 3.5.1). L'énergie de liaison volumique moyenne le long de cet axe, ainsi que parallèlement à celui-ci, dans la maille cristalline de la fresnoïte $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$, pourrait être calculée et mise en considération avec les observations expérimentales.

Finalement, il serait intéressant de quantifier l'importance de l'orientation et de l'épaisseur relative de la couche cristalline sur les propriétés mécaniques (en flexion 3 points, § 3.5.2) et piézoélectrique (par piézométrie, § 4.2.4). Aussi, en ajustant le temps de traitement thermique et l'épaisseur de l'éprouvette précurseur(e), il serait possible d'élaborer une vitrocéramique totalement cristallisée (c'est-à-dire que la couche cristalline de deux faces opposées se rejoindraient). Un tel matériau aurait certainement des propriétés très intéressantes.

Finalement, le ramollissement sous champ électrique mériterait une attention particulière. Si l'utilisation d'un champ DC a des effets destructeurs sur le matériau, celui d'un champ AC ne semble pas affecter sa structure et s'avère donc bien plus prometteur. Toutefois, l'ensemble des mécanismes responsables de ce phénomène reste flou.

NOMENCLATURE

A.C.	Avant Jésus Christ
AC	Alternative Current
ATD	Analyse Thermo-Différentielle
ATG	Analyse Thermo-Gravimétrique
BO	Bridging Oxygen
BTS	BaO - TiO ₂ - SiO ₂
CIRC	Centre International de Recherche sur le Cancer
CTE	Coefficient of Thermal Expansion
DAMREG	DAMage REsistant Glasses
DC	Direct Current
DRX	Diffraction des Rayons X
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
EFIS	Electric Field Induced Softening
ESRF	European Synchrotron Research Facility
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
FFT	Fast Fourier Transformation
ICDD	International Centre for Diffraction Data
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IET	Impulse Excitation Technique
IPR	Institut Physique de Rennes
IR	Infrarouge
IS	Impedance Spectroscopy
LVDT	Linear Variable Displacement Transformer
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique à Transmission
MRN	Modified Random Network
NBO	Non-Bridging Oxygen
NE	Normalized Error
PaP	Pic à pic
PDF	Pair Distribution Function
PZT	Zirconates-Titanes de Plomb
RFDA	Resonance Frequency and Damping Analysis
RMS	Root Mean Square
SENB	Single Edge v-Notched Beam
SEPB	Single Edge Pre-crack Beam
TMA	Thermo-Mechanical Analysis
u.a.	Unité Arbitraire
UR1	Université de Rennes 1
USE	Ultrasonic Echography
UST	Ultrasonic Treatment
UV	Ultraviolet
VFT	Vogel - Fulcher – Tammann
WG	Window-Glass (verre silico-sodo-calciq

Résumé :

Les verres du système BaO – TiO₂ – SiO₂ (BTS) présentent un intérêt majeur pour la synthèse de matériaux piézoélectriques par voie vitrocéramique. La fresnoïte Ba₂TiSi₂O₈ possède en effet des propriétés piézoélectriques, ferroélectriques et d'optique non-linéaire.

L'étude de la structure de verres BTS par spectroscopie Raman et diffraction a permis d'expliquer l'évolution de leurs propriétés mécaniques à température ambiante et à T_g. Lorsque la teneur en TiO₂ est importante, ces verres présenteraient une séparation de phase menant à la formation de canaux de barium.

Le verre 0,30BaO – 0,20TiO₂ – 0,50SiO₂ fut sélectionné comme matrice vitreuse pour la synthèse de vitrocéramiques texturées à base de fresnoïte Ba₂TiSi₂O₈. L'étude de la cinétique de cristallisation a permis de contrôler précisément la cristallisation surfacique de cette phase piézoélectrique. L'utilisation d'un traitement par ultrasons précédant le traitement thermique a permis d'augmenter l'orientation de la croissance des cristaux surfaciques dans la direction de polarisation. Il fut ainsi possible de synthétiser des vitrocéramiques piézoélectriques texturées et transparentes présentant des propriétés mécaniques supérieures à celles de la matrice vitreuse.

Les propriétés électriques de ces verres furent étudiées par spectroscopie d'impédance. Ceux-ci présentent à la fois une augmentation de leur conductivité et de leur constante diélectrique lors de l'augmentation de la teneur en TiO₂. Il fut suggéré que ces évolutions sont la conséquence de l'apparition des canaux de barium, facilitant la conduction ionique, et de groupements TiO₅, favorisant la polarisation.

Finalement, l'effet d'un champ électrique sur la viscosité d'un verre fut investigué, et notamment le ramollissement du verre sous champ électrique intense. Il fut montré qu'il était possible de réduire grandement la viscosité du verre par application d'un champ AC ou DC. Si l'application d'un champ DC a des effets destructeurs sur le matériau, celui d'un champ AC est bien plus prometteur pour de potentielles applications dans la synthèse de matériau vitreux.

Mots-Clefs : Verre, fresnoïte, vitrocéramique, viscosité, champ électrique, élasticité.

Abstract:

Glasses from the BaO – TiO₂ – SiO₂ (BTS) are of great interest for their use as glass-matrix to synthesize fresnoite glass-ceramics. These materials show numerous potential applications as piezoelectric and non-linear optic devices.

It has been found that the addition of TiO₂ in these glasses improves the cross-linking degree of the glass network as well as the volume density of energy and the glass temperature sensitivity. When the content of titanium is increasing, island-like Si/Ti rich units surrounded by barium-rich channels might form, leading to a similarity between the fresnoite crystal and the glass structure.

Thanks to an ultrasonic and thermal heat-treatment it has been possible to control the growth of oriented fresnoite crystallites from the surface of 0,30BaO – 0,20TiO₂ – 0,50SiO₂ glass. The transparent glass-ceramic shows improved mechanical properties as well as evidence of piezoelectricity.

The electrical properties of BTS glasses were investigated with the use of impedance spectroscopy. They show an increase in electric conductivity and dielectric constant as Ti is added to their composition. One explanation lies in the formation of these Ba-rich channels which may improve the ionic conduction. The formation of TiO₅ groups would also be responsible for the overall increase in polarizability of the glass.

Finally, the effect of an electric field on the glass viscosity was investigated. The glass showed great reduction of its viscosity under high electric field for both AC & DC. When AC field was applied, the material showed no deterioration which might be very interesting for the potential use of this effect for the synthesis of glassy materials.

Keywords: Glass, fresnoite, glass-ceramic, viscosity, electric field, elasticity.