

# **VALORISATION DES ALUMINOSILICATES DANS LA FABRICATION DE VITROCÉRAMIQUE DU SYSTEME MAS**

Par

**Odilon Olivier Pizongo**

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de  
Maître ès Sciences (M.Sc.)  
en Sciences de l'eau

## **Jury d'évaluation**

Président du jury et  
Examineur interne

Pr. Louis-César Pasquier  
Institut national de la recherche scientifique

Directeur de recherche

Pr. Jean-François Blais  
Institut national de la recherche scientifique

Directeur de recherche

Pr. Kamal El Haji  
Institut Supérieur des Hautes Études en  
Développement Durable

Examineur externe

Pr. Mohammed Fekhaoui  
Institut Scientifique,  
Université Mohammed V de Rabat



## REMERCIEMENTS

---

Avant de vous présenter mon travail de recherche, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de mon projet de maîtrise (Programme de Maîtrise Bidiplomante INRS/ISHEDD).

Tout d'abord, j'adresse mes chaleureux remerciements à mon directeur de recherche, le professeur Jean-François Blais pour l'accueil dans son équipe de recherche, la formation et l'encadrement que j'ai reçus durant toute la durée de cette maîtrise. J'adresse mes chaleureux remerciements à la Directrice de la recherche du secteur minéral de COALIA, Caroline Chouinard et à son collaborateur Mathieu Boudreau, pour le temps passé ensemble, leurs remarques, et aussi de m'avoir prodigué des conseils pertinents qui m'ont été d'une très grande aide dans la réalisation de ce projet et l'atteinte de ses objectifs.

Je remercie également l'ensemble du personnel de COALIA et particulièrement celui du laboratoire qui m'a accompagné et assisté durant mon travail de recherche. Cette assistance m'a été d'une grande aide dans la réalisation de ce projet et l'atteinte de ses objectifs.

Je tiens à remercier vivement M. Kamal El Haji, Directeur de l'Institut Supérieur des Hautes Études en Développement Durable (ISHEDD) qui m'a offert l'opportunité d'effectuer un projet d'étude au sein de cette grande Institution qu'est l'INRS. Ses multiples enseignements qui tournent tout autour du développement des compétences m'ont vraiment été très utiles dans la réalisation de mon projet de recherche.

Avant de terminer, je tiens à remercier mes collègues, ami(e)s ainsi que toute ma famille pour leur soutien incommensurable tout au long de cette épreuve.



## RÉSUMÉ

---

L'exploitation des gisements de spodumène pour l'extraction et la récupération du lithium génère de grandes quantités de résidus à forte teneur en aluminosilicates (AS). L'objectif du présent projet visait à étudier le potentiel d'utilisation de ces résidus d'aluminosilicates pour la production de verres et de vitrocéramiques. Les premiers travaux ont montré que la présence d'impuretés dans les résidus nuit à la production de verres transparents. La recherche s'est donc orientée vers la production de vitrocéramiques. Les vitrocéramiques ont été produites grâce à la méthode traditionnelle qui se déroule en deux étapes à savoir l'étape de fabrication du verre par le processus de fusion à haute température, puis l'étape de traitement thermique qui permet la naissance et la croissance de phase cristalline dans le verre. Trois formulations ont été retenues dans le cadre des travaux soient : 1) une formulation composée uniquement de produits purs (VC37); 2) une formulation contenant 10% de résidus AS (VC39); et 3) une préparation contenant 60% de résidus AS (VC32). Chaque formulation a été très bien mélangée au départ, puis transférée dans un creuset en platine/rhodium et fondu à  $1630 \pm 20^\circ\text{C}$  pendant 1 h (vitesse de chauffage de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Les fondus obtenus ont été coulés dans des moules en acier inoxydable préchauffés, puis directement transférés dans un autre four préalablement chauffé à  $680^\circ\text{C}$ , pour être recuit pendant 2 h, afin de soulager les contraintes internes. Après refroidissement lent jusqu'à température ambiante, les verres ont été analysés par calorimétrie différentielle à balayage avant de subir des traitements thermiques pour atteindre l'étape de vitrocéramique. Les tests de caractérisation ont révélé que les vitrocéramiques contenant 10% et 60% de résidus AS présentent un faible coefficient d'expansion thermique se situant entre  $2,95$  et  $4,27 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ , une transmittance d'au moins 60%, une microdureté de Vicker située dans la plage de 5,53 à 6,19 GPa avec une densité variant de 2,48 à 3,12  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

**Mots clés:** Aluminosilicate, Vitrocéramique, Verre, Résidus miniers, Valorisation, MAS



## ABSTRACT

---

The exploitation of spodumene deposits for the extraction and recovery of lithium generates large quantities of tailings with a high aluminosilicate (AS) content. The objective of this project was to study the potential use of these aluminosilicate residues to produce glass and glass-ceramics. The first works showed that the presence of impurities in the residues harms the production of transparent glasses. Research has therefore focused on the production of glass-ceramics. The glass ceramics have been produced using the traditional method which takes place in two stages, namely the glass manufacturing stage by the high temperature fusion process, then the heat treatment stage which allows the birth and growth of the phase crystalline in the glass. Three formulations were retained as part of the work: 1) a formulation composed solely of pure products (VC37); 2) a formulation containing 10% AS residues (VC39); and 3) a preparation containing 60% AS residues (VC32). Each formulation was mixed very well initially, then transferred to a platinum/rhodium crucible and melted at  $1630 \pm 20^\circ\text{C}$  for 1 h (heating rate  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ). The melts obtained were cast in preheated stainless-steel molds and then directly transferred to another furnace for annealing at  $680^\circ\text{C}$  for 2 h to relieve the internal stresses. After slow cooling to room temperature, the glasses were analyzed by differential scanning calorimetry before undergoing heat treatments to reach the glass-ceramic stage. Characterization tests revealed that glass-ceramics containing 10% and 60% AS residues exhibit a low coefficient of thermal expansion ranging between 2.95 and  $4.27 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ , a transmittance of at least 60%, a Vicker microhardness in the range of 5.53 to 6.19 GPa with a density ranging from 2.48 to  $3.12 \text{ g}/\text{cm}^3$ .

**Keywords:** Aluminosilicate, Vitroceramic, Glass, Mining residues, Valorization, MAS



# TABLE DES MATIÈRES

---

<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>iii</b>
<b>RÉSUMÉ</b> .....	<b>v</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>vii</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES</b> .....	<b>ix</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> .....	<b>xi</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b> .....	<b>xiii</b>
<b>LISTE DES équations</b> .....	<b>xv</b>
<b>LISTE DES ABRÉVIATIONS</b> .....	<b>xvii</b>
<b>1 INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
<b>2 REVUE DE LITTÉRATURE</b> .....	<b>5</b>
2.1 Historique .....	5
2.2 Marché global des vitrocéramiques selon la composition .....	8
2.3 Vitrocéramiques de type MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (MAS).....	9
2.4 Facteurs de conception des vitrocéramiques .....	11
2.5 Théorie de nucléation – cristallisation .....	12
2.5.1 Nucléation .....	14
2.5.2 Cristallisation .....	14
2.6 Agents de nucléation .....	17
2.7 Quelques applications des vitrocéramiques .....	18
2.7.1 Vitrocéramiques transparentes .....	19
2.7.2 Vitrocéramiques usinables .....	19
2.7.3 Vitrocéramiques pour applications biomédicales .....	22
2.7.4 Vitrocéramiques pour l’optique.....	25
<b>3 HYPOTHÈSE, OBJECTIFS ET ORIGINALITÉ DE L’ÉTUDE</b> .....	<b>27</b>
3.1 Hypothèse de recherche .....	27
3.2 Objectifs.....	27
3.2.1 Projet global .....	28
3.2.2 Présent projet de recherche .....	28
<b>4 MÉTHODOLOGIE</b> .....	<b>31</b>
4.1 Démarche méthodologique .....	31
4.2 Caractérisation du résidu d’aluminosilicate (AS) de NMX .....	33

4.2.1	Préparation de l'AS .....	33
4.2.2	Caractérisation de l'AS .....	34
4.3	Établissement des formulations pour la fabrication des vitrocéramiques .....	36
4.3.1	Vitrocéramique de référence VC-37 .....	36
4.3.2	Vitrocéramique VC-32 et VC-39 .....	36
4.4	Conditions de préparation de la vitrocéramique .....	42
4.5	Analyse DSC et traitement thermique .....	43
4.5.1	Analyse thermique: Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) .....	43
4.5.2	Traitements thermiques .....	44
4.6	Caractérisation des échantillons issus du traitement thermique .....	46
4.6.1	Spectroscopie UV-Visible .....	46
4.6.2	Densité .....	47
4.6.3	Diffraction des rayons X (DRX) .....	48
4.6.4	Test de microdureté de Vicker .....	50
4.6.5	Microscopie électronique à balayage .....	51
<b>5</b>	<b>RÉSULTATS ET DISCUSSION .....</b>	<b>55</b>
5.1	Caractérisation de l'AS .....	55
5.1.1	Analyse granulométrique .....	55
5.1.2	Analyse chimique .....	57
5.2	Coefficient d'expansion thermique (CET) .....	59
5.3	Spectroscopie UV-Visible .....	61
5.4	Densité .....	62
5.5	Diffraction des rayons X (DRX) .....	64
5.6	Test de microdureté de Vicker .....	67
5.7	Microscopie électronique à balayage .....	70
<b>6</b>	<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>73</b>
6.1	Conclusions .....	73
6.2	Perspectives et recommandations .....	74
	<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>77</b>
	<b>ANNEXES .....</b>	<b>81</b>

## LISTE DES TABLEAUX

---

Tableau 1	Rôles de quelques composants chimiques dans la fabrication des verres et vitrocéramiques .....	12
Tableau 2	Exemples de vitrocéramiques commerciales transparentes à faible dilatation thermique et résistantes aux chocs thermiques, adapté de Allix et Cormier (2013) .....	20
Tableau 3	Exemples de vitrocéramiques usinables commercialisées, adapté de Allix et Cormier (2013) .....	21
Tableau 4	Caractéristiques de vitrocéramiques dentaires et orthopédiques, adapté de Allix et Cormier (2013).....	24
Tableau 5	Composition en % massique du verre de référence (VC-37).....	36
Tableau 6	Quelques conclusions sur les propriétés des différents creusets utilisés lors des tests préliminaires.....	38
Tableau 7	Quelques tests de simulation et observations des formulations préliminaires .....	40
Tableau 8	Composition en % massique utilisée pour les formulations VC-32 et VC-39 .....	41
Tableau 9	Analyse XRF en % massique du résidu d'aluminosilicate (AS).....	42
Tableau 10	Analyse chimique calculée en % massique des formulations VC-32 et VC-39 .....	42
Tableau 11	Description des traitements thermiques (VC-37, VC-32 et VC-39) .....	45
Tableau 12	Analyse granulométrique par Rotap sur l'aluminosilicate homogénéisé (avant le broyage) .....	55
Tableau 13	Analyse granulométrique par Rotap sur l'aluminosilicate homogénéisé (après le broyage) .....	56
Tableau 14	Teneurs en Li et en Li <sub>2</sub> O des différentes fractions granulométriques du résidu AS broyé (ICP-OES).....	57
Tableau 15	Granulochimie des différentes fractions du résidu AS broyé (XRF-SQ).....	58
Tableau 16	Calculs de coefficient thermique en fonction des traitements thermiques.....	60
Tableau 17	Comparaison des valeurs de CET pour différents traitements (VC37/VC32/VC39) .....	60
Tableau 18	Sous-échantillons de vitrocéramiques présentant le plus fort taux de transparence .....	61
Tableau 19	Densités (en g/cm <sup>3</sup> ) des sous-échantillons de vitrocéramique .....	63
Tableau 20	Synthèse des résultats de l'analyse DRX des différents échantillons de vitrocéramiques .....	66
Tableau 21	Dureté de Vickers (GPa) des échantillons en fonction des traitements thermiques.....	67

Tableau 22	Valeurs de microdureté pour des vitrocéramiques faites à base de résidus métallurgiques, adapté de Rawlings <i>et al.</i> (2006) .....	69
------------	--	----

## LISTE DES FIGURES

---

Figure 1	Exemples de premières applications des vitrocéramiques (Allix et Cormier, 2013) .....	7
Figure 2	Marché global de vitrocéramique, selon la composition, sur la période 2013-2028 (Market Research Future, 2019) .....	9
Figure 3	Diagramme de phase du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (Allix et Cormier, 2013) .....	11
Figure 4	Processus de formation du verre à la vitrocéramique .....	13
Figure 5	Représentation de l'évolution des vitesses de nucléation (nucléi/volume/temps) et de croissance cristalline (longueur de cristal/temps) en fonction de la température, adaptée de Allix et Cormier (2013) .....	17
Figure 6	Exemples d'application de vitrocéramiques biomédicales, adaptée de Allix et Cormier (2013) .....	23
Figure 7	Démarche expérimentale du projet .....	33
Figure 8	Caractéristiques typiques d'une courbe DSC, adapté de Lemiere Arnaud en 2019 .....	44
Figure 9	Exemple de vitrocéramiques obtenues après traitement thermique .....	46
Figure 10	Schéma simplifié de la géométrie Bragg-Brentano de type $\theta - \theta$ (Martin, 2012) .....	49
Figure 11	Schéma de principe de l'essai Vickers, tiré du cours de mécanique de matériaux par Pommier, Paris .....	51
Figure 12	Principe de mesure et fonctionnement d'un MEB (Assaini, 2020) .....	52
Figure 13	Comparaison des meilleures transmittances des sous-échantillons de vitro-céramiques .....	62
Figure 14	Module de Young en fonction de la densité de différents matériaux (Colliard, 2021), publié sur MetalBlog .....	64
Figure 15	Cartographie des composants chimiques : Cas de VC37-TT1 et de VC32-TT1 .....	71



## LISTE DES ÉQUATIONS

---

Équation 1	$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V} \quad \text{et} \quad W^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta G_V^2}$	..... 15
Équation 2	$C(T) = f^* d_{\lambda} v \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{k_B T}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G_V}{k_B T}\right)\right]$	..... 15
Équation 3	$P_1^* V_1 = P_2 (V_0 + V_1 - V_E)$	..... 47
Équation 4	$V_E = V_0 - V_1 \left(\frac{P_1}{P_2} - 1\right)$	..... 47
Équation 5	$\Delta L = \alpha * L_0 * \Delta T$	..... 59



## LISTE DES ABRÉVIATIONS

---

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumine
AS	Aluminosilicate
CAD-CAM	Computer-Assisted Design – Machining
CET	Coefficient d'expansion thermique
Cmax	Croissance maximale
DRX	Diffraction des Rayons X
DSC	Differential Scanning Calorimetry
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxyde de fer (III)
GPa	GigaPascal
ICP-OES	ICP-Optical Emission Spectrometry
Li <sub>2</sub> O	Oxyde de lithium
LAS	Lithium-Aluminium-Silicium
MAS	Magnésium-Aluminium-Silicium
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique à transmission
MgO	Oxyde de magnésium
Nmax	Nucléation maximal
NMX	Nemaska Lithium Inc.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pentoxyde de phosphore
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Trioxyde d'antimoine
SiO <sub>2</sub>	Dioxyde de silicium ou silice
TCAC	Taux annuel composé de croissance
T <sub>c</sub>	Température de cristallisation
TCN	Théorie classique de la nucléation
T <sub>f</sub>	Température de fusion
T <sub>g</sub>	Température de transition
TiO <sub>2</sub>	Dioxyde de titane
UV	Ultraviolet
VC	Vitrocéramique
XRF-SQ	Fluorescence des rayons X – Semi quantitatif
ZAS	Zinc-Aluminium-Silicium
ZnO	Oxyde de zinc
ZrO <sub>2</sub>	Dioxyde de zirconium

# 1 INTRODUCTION

Les vitrocéramiques sont des matériaux technologiques innovants élaborés par cristallisation contrôlée du verre. Ils se composent de cristaux dispersés dans une masse vitreuse. Cette combinaison leur permet d'acquérir les avantages du verre (domaine étendu de composition, facilité de synthèse et de mise en forme et absence de porosité), ainsi que les propriétés spécifiques des phases cristallines apparaissant lors de la cristallisation (notamment un faible coefficient d'expansion thermique).

De toutes les vitrocéramiques, les vitrocéramiques transparentes ont fait l'objet de nombreuses recherches en raison de leurs excellentes propriétés physiques et chimiques, telles que les faibles énergies de phonons, l'absence de pores et de limites de grains qui sont généralement facilement identifiables dans les céramiques (Chenu *et al.*, 2014). En particulier, celles-ci nécessitent un processus de préparation simple et relativement peu coûteux et les produits de grandes tailles et aux formes complexes sont faciles à produire (Mei *et al.*, 2012).

Les vitrocéramiques transparentes peuvent être artificiellement divisées en deux classes en fonction de leurs cristallinités (Han *et al.*, 2018). Dans la première classe se trouvent celles ayant une cristallinité relativement faible ( $\leq 70$  vol.%), qui peuvent être facilement préparées à partir de verres parents par des procédés conventionnels de nucléation-cristallisation (Han *et al.*, 2018). L'autre classe est constituée de vitrocéramiques transparentes à cristallinité relativement élevée ( $\geq 85$  vol.%) formées par cristallisation strictement contrôlée (Han *et al.*, 2018). Afin d'obtenir simultanément une cristallinité et une transparence hautement élevées de la vitrocéramique, deux conditions obligatoires doivent être respectées, à savoir: (i) la nucléation complète et la cristallisation du verre parent doivent se produire pour assurer une cristallinité maximale, et (ii) la taille des grains de cristal doit être inférieure à la longueur d'onde de la lumière visible, ou la

différence d'indice de réfraction entre les cristaux et le verre matriciel doit être très faible pour minimiser la diffusion de la lumière (Ghasemzadeh *et al.*, 2012).

Pour ce qui en est des vitrocéramiques transparentes à haute cristallinité, il existe principalement deux systèmes qui sont généralement les plus étudiés dans la littérature, à savoir, le système  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$  (NCS) et le système  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (MAS) (Han *et al.*, 2018). Les vitrocéramiques transparentes MAS ont davantage attiré l'attention en raison de leurs excellentes propriétés physiques et chimiques. Parmi les recherches, nous pouvons citer Zhou *et al.* (2007) qui ont synthétisé avec succès une vitrocéramique transparente en dopant  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  avec  $\text{Ni}^{2+}$  et Ghasemzadeh *et al.* (2012) qui ont étudié la formation de vitrocéramiques transparentes dans le  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ -Système F avec l'ajout de LiF et NaF.

Des multiples expériences visant l'obtention d'une vitrocéramique présentant toutes les propriétés avantageuses, il en ressort que certaines d'entre elles peuvent coexister dans la vitrocéramique. Le choix doit donc être fait en fonction de l'utilité recherchée. Par exemple, la cristallinité et la transmission de la lumière sont deux propriétés mutuellement exclusives dans la vitrocéramique; c'est-à-dire que l'amélioration de l'un se fera au détriment de l'autre (Han *et al.*, 2018). En fait, les phases cristallines qui naissent et croissent sous l'action d'additifs (agents de nucléation) influencent grandement l'ensemble du comportement de la vitrocéramique, y compris la transmission de la lumière. Des nombreuses phases cristallines plausibles qui peuvent se développer lors de la réalisation de vitrocéramique de type MAS, la cordiérite comme phase cristalline prédominante serait d'autant plus avantageuse compte tenu de ses propriétés mécaniques, physiques, chimiques et thermiques très intéressantes pour certaines applications (Huang *et al.*, 2017).

Dans le cas de ce présent projet, un résidu minier qui est de l'aluminosilicate sera testé et utilisé comme matière principale pour la production de vitrocéramique de type MAS.

Pour ce faire, ce mémoire a été séparé en six parties incluant la présente introduction (Chapitre 1). Le second chapitre présente un historique sur la découverte et le développement des vitrocéramiques, sur les facteurs de conception des vitrocéramiques, les types de vitrocéramiques commercialisées et les multiples applications possibles. Le troisième chapitre fait état de l'hypothèse du projet, des objectifs, ainsi que de l'originalité de celui-ci. Le quatrième chapitre traite de la méthodologie suivie depuis la formulation jusqu'à la fabrication des vitrocéramiques grâce à la méthode classique de fusion du verre dans laquelle des agents nucléants sont utilisés afin de favoriser une forte cristallisation en volume. Le cinquième chapitre consiste à l'analyse et l'interprétation des différents résultats obtenus. Enfin, le sixième chapitre présente les conclusions ainsi que les perspectives de ce projet.



## 2 REVUE DE LITTÉRATURE

### 2.1 Historique

Les vitrocéramiques, découvertes par S.D. Stookey (*Corning Glass Works, USA*) au milieu des années 50 (Stookey, 1961), sont des matériaux céramiques polycristallins, formés par la germination et cristallisation contrôlée du verre parent, où le pourcentage de la matrice vitreuse résiduelle représente généralement moins de 50% de la vitrocéramique. Le verre précurseur est fondu, trempé et façonné avant de subir un traitement thermique pour être transformé en un matériau composite formé d'une phase cristalline dispersée au sein d'une matrice vitreuse (Gonçalves *et al.*, 2002). La base d'une cristallisation interne contrôlée dépend de l'efficacité de la nucléation. Cette efficacité de la nucléation, dans la majeure partie des cas, nécessite l'utilisation d'une petite quantité d'agent de nucléation qui permet le développement de grains fins dans une céramique généralement sans vides, microfissures ou autres porosités (Höland et Beall, 2002).

Le développement des vitrocéramiques pour des applications plus spécifiques est relativement récent. Néanmoins, les premières tentatives en ce sens peuvent être référencées dès 1739 avec les travaux de Réaumur, qui produisit des matériaux polycristallins à partir de verre sodocalcique-siliceux avec un contrôle du processus de cristallisation qui n'a pas été atteint. De plus, la cristallisation étant de surface, les essais ont produit des articles fragiles et cassants. 200 ans plus tard après les travaux de ce dernier, un programme de recherche a démarré à *Corning Glass Works*, conduisant à la découverte des verres photosensibles (Stookey, 1961).

L'histoire indique que le jeune chercheur de Corning, voulant recuire un échantillon vitreux (silicate de lithium) afin de précipiter des particules d'argent pour induire de la photo-opalisation, ait involontairement cristallisé le verre en utilisant une température de recuit beaucoup trop élevée due à une erreur de programmation du four (Allix et Cormier, 2013). L'échantillon obtenu, opaque

et de couleur blanche, montra une solidité surprenante lorsqu'il chuta malencontreusement sur le sol sans se briser. Stookey découvrit ainsi fort judicieusement le rôle des agents de nucléation (dans son cas des particules d'argent dissoutes puis recristallisées sous forme de nanocristaux), dont l'ajout à un verre quelconque permet d'induire la cristallisation (Allix et Cormier, 2013). Depuis lors, de nombreux types d'agents de nucléation pour la production de vitrocéramiques ont été rapportés (Höland et Beall, 2002).

Depuis leur invention, les vitrocéramiques ont fait l'objet de nombreuses études aussi bien dans la composition chimique que dans les procédés de fabrication, et tout cela dans l'optique de mieux comprendre et de maîtriser les processus de nucléation-cristallisation. Ainsi, 60 ans après les travaux de Stookey, près de 5 000 brevets et plus de 10 000 publications traitant de vitrocéramiques ont été publiés (Allix et Cormier, 2013). De nos jours, les vitrocéramiques sont des matériaux produits par de grandes compagnies comme *Corning*, *Saint-Gobain*, *Schott*, *Nippon*, *Ivoclar*, etc. Elles combinent généralement plusieurs propriétés spécifiques parmi lesquelles : la résistance thermique, la transparence, la faible dilatation thermique (voire nulle), ou encore la résistance mécanique. Pour ces raisons, elles sont préférées aux verres et céramiques classiques et leurs applications ont couvert jusqu'à présent six principaux champs d'activités : plaques de cuisson, vaisselle, électronique, médecine et dentisterie, vitrocéramiques résistantes et matériaux optiques (Gonçalves *et al.*, 2002) (Figure 1).



a) Ustensiles de cuisines  
(Corning)



b) Miroir de télescope géant  
(Zerodur, Schott)

**Figure 1 Exemples de premières applications des vitrocéramiques (Allix et Cormier, 2013)**

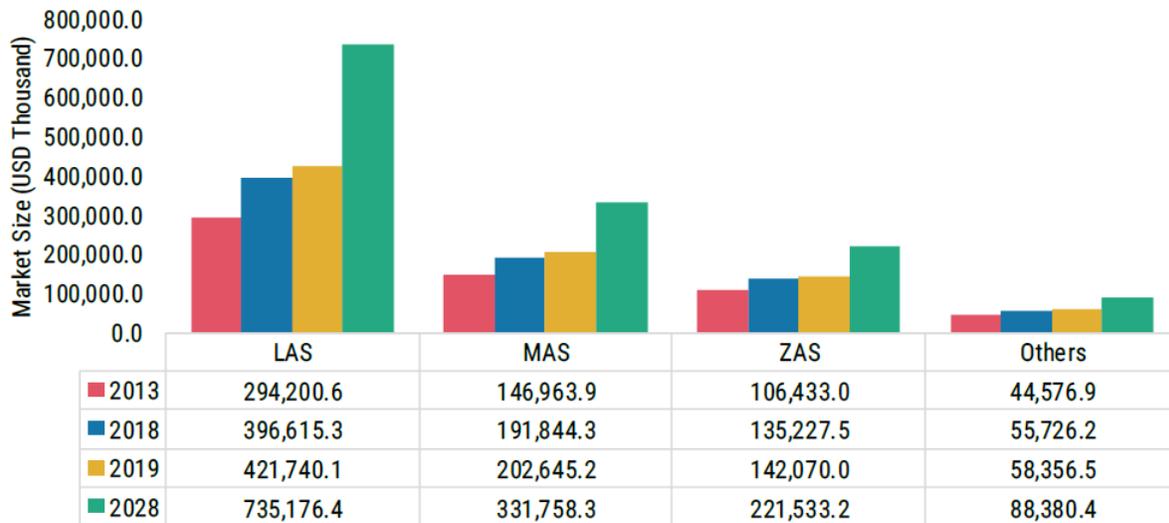
Nous pouvons lier ces grandes avancées dans le développement de nouveaux matériaux aux performances des outils de caractérisation, notamment via des expériences en laboratoire ou sur le terrain, qui permettent d'appréhender de plus en plus finement la structure de ces matériaux et de mieux décrire les processus de nucléation-cristallisation.

Comme techniques de caractérisation, nous citons les techniques microscopiques (microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET)) et spectroscopiques (résonance magnétique nucléaire (RMN), Raman, absorption des rayons X) qui ont permis des avancées notables respectivement sur la description de la microstructure des phases cristallines et l'organisation des milieux désordonnés (c'est-à-dire matrices vitreuses) lors des premières étapes de cristallisation (Allix et Cormier, 2013).

## 2.2 Marché global des vitrocéramiques selon la composition

Les informations présentées dans cette section proviennent en majeure partie d'une étude de marché réalisée par un groupe privé « *Market Research Future (MRFR)* » dont le titre est intitulé « *Global Glass-Ceramics Market Research Report Forecast 2028* ». Cette étude de marché a favorisé une meilleure compréhension du marché mondial des vitrocéramiques, ce qui a facilité l'identification de celles offrant le plus grand potentiel de valorisation, ainsi que leurs domaines d'applications sur les différents continents, notamment en Amérique du Nord.

D'après l'étude de marché, trois grandes catégories de vitrocéramiques se distinguent des autres en raison de leurs propriétés très intéressantes et ont été classées selon leurs compositions : il s'agit des vitrocéramiques LAS (Lithium-Aluminium-Silicium), MAS (Magnésium-Aluminium-Silicium) et ZAS (Zinc-Aluminium-Silicium). Dans ces vitrocéramiques, nous retrouvons différents composants tels que le lithium, l'aluminium, le zinc, le zirconium et le silicium qui sont utilisés généralement avec d'autres matériaux. Ce classement a été effectué en tenant compte de la teneur de ces composants, qui sont utilisés comme précurseurs pour la fabrication de la vitrocéramique. D'après la Figure 2, la vitrocéramique de type LAS (c'est-à-dire les vitrocéramiques ayant une composition contenant du Lithium, de l'Aluminium et du silicium) occupe la première place sur le marché avec une part de 50,9% et était évalué à 397 M\$ en 2018. Il devrait enregistrer le TCAC (Taux annuel composé de croissance) le plus élevé, soit 6,37% au cours de la période de prévision, en raison de sa demande croissante dans des applications d'appareils électroménagers.



**Figure 2** **Marché global de vitrocéramique, selon la composition, sur la période 2013-2028 (Market Research Future, 2019)**

### 2.3 Vitrocéramiques de type $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ (MAS)

La vitrocéramique au silicate de magnésium et d'aluminium, comme déjà stipulé précédemment, fait partie des grandes variétés de vitrocéramiques les plus vendues au niveau mondial. Son succès provient sans doute de ses excellentes propriétés : des micro-ondes (Holand *et al.*, 2000), mécaniques (Ryll *et al.*, 2010) comme la dureté (Atkinson *et al.*, 1975), thermiques telles que la résistance aux chocs thermiques, la stabilité thermique (Strnad, 1986) et un coefficient de dilatation thermique inférieur par rapport aux autres catégories de vitrocéramiques existantes (Beall, 1991), puis leur transparence élevée (Petzoldt et Pannhorst, 1991), etc.

Les vitrocéramiques MAS, grâce à ses différentes propriétés qui leur confèrent d'énormes avantages, sont utilisées dans plusieurs nouveaux domaines d'application tels que les dispositifs de conditionnement électroniques (Wang *et al.*, 1993) comme diélectriques à ondes millimétriques (Auzel *et al.*, 1975) ou comme substrats de disque dur (Mie, 1908), pour l'application de blindage (Strutt, 1899). Elles sont aussi utilisées dans la production de composants prototypes, dans les médicaments pour les axes de mécanismes fournissant de

l'énergie pour les cardio-stimulateurs implantés et est également utilisé dans la production de jets de soudage ou comme supports pour composants soudés (Berthier *et al.*, 2008), etc.

Les propriétés distinctives des systèmes vitrocéramiques sont étroitement liées à la nature de la phase cristalline majeure qui se développe, qui elle-même est liée au choix de la composition du verre de base, ainsi que par la procédure de cristallisation adoptée. Cela offre au concepteur de matériaux plusieurs options dans la réalisation d'une idée de projet de fabrication de vitrocéramique. La production des vitrocéramiques de type MAS a été réalisée en suivant deux approches: la voie du frittage (Macdowell et Beall, 1969) et la voie du verre (Andrews *et al.*, 1986). Dans la première approche, une cristallisation contrôlée est réalisée sur un échantillon compacté préformé par nucléation de surface. Par ailleurs, dans la voie du verre, le matériau vitreux est préparé dans les formes et les tailles souhaitées avant d'effectuer la cristallisation contrôlée en suivant un programme de chauffage spécial grâce à un processus de nucléation en vrac (Allix et Cormier, 2013).

Dans l'élaboration de nombreux systèmes de vitrocéramiques, plusieurs types d'agents de nucléation ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) sont utilisés afin d'obtenir une microstructure et des propriétés optimales. Ce qui justifie, d'ailleurs, leur importance et leurs vastes champs d'applications dans plusieurs domaines. Pour ce qui est des vitrocéramiques MAS, les agents de nucléation les plus utilisés sont généralement le  $\text{TiO}_2$  (Kisilev *et al.*, 1984) et le  $\text{ZrO}_2$  (Pinckney, 1999), ou la combinaison des deux (Pinckney, 2000). La Figure 3 ci-dessous présente le diagramme de phase ternaire  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{MgO}$ .

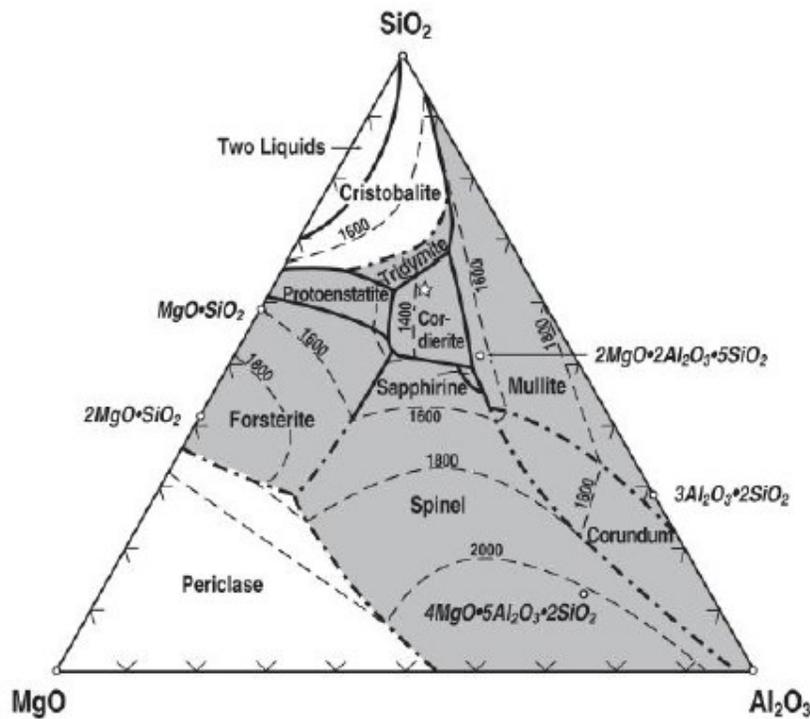


Figure 3 Diagramme de phase du système SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO (Allix et Cormier, 2013)

Au cours du processus de cristallisation, une ou plusieurs phases cristallines sont susceptibles d'être produites dans le matériau de vitrocéramique parmi lesquelles : la cordiérite (2MgO-2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5SiO<sub>2</sub>), la cristobalite (SiO<sub>2</sub>), la forstérite (2MgO-SiO<sub>2</sub>), la mullite (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2SiO<sub>2</sub>), le spinelle (MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et l'enstatite (MgO-SiO<sub>2</sub>) (Wang et Shen, 2012). L'apparition d'une ou plusieurs de ces phases cristallines dépend du pourcentage de MgO ou d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilisé lors de la préparation des vitrocéramiques (Allix et Cormier, 2013).

## 2.4 Facteurs de conception des vitrocéramiques

Les vitrocéramiques sont des matériaux produits par cristallisation partielle et contrôlée d'un verre. Elles contiennent généralement entre quelques pour-cent à plus de 90% en volume de cristaux, répartis dans une matrice vitreuse. Elles permettent de combiner les propriétés du verre

(facilité d'élaboration et de mise en forme, absence de porosité, transparence) aux propriétés spécifiques de la phase cristalline (mécanique, thermique, biologique, etc.), qui dépendent de sa nature et de sa microstructure (Allix et Cormier, 2013).

L'élaboration d'une vitrocéramique passe en général par les trois étapes suivantes (voie du verre):

- Choix de la composition du verre afin d'obtenir le type de phase cristalline souhaitée ;
- Synthèse du verre parent par un procédé de fusion avec mise en forme (moule);
- Cristallisation du verre qui s'effectue par un traitement thermique du verre de base.

Le Tableau 1 montre le rôle des différents produits chimiques utilisés lors de la conception des vitrocéramiques.

**Tableau 1 Rôles de quelques composants chimiques dans la fabrication des verres et vitrocéramiques**

SiO <sub>2</sub> ; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Composante de la matrice vitreuse et de la structure cristalline
Li <sub>2</sub> O; MgO; ZnO; F	Ions incorporés dans la structure cristalline
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Élément structurant formant du AlPO <sub>4</sub>
Na <sub>2</sub> O; K <sub>2</sub> O; BaO; CaO	Forme la matrice vitreuse avec le SiO <sub>2</sub> et le Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> résiduel
TiO <sub>2</sub> ; ZrO <sub>2</sub> ; Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; MoO <sub>3</sub>	Agent nucléant
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Agent de raffinage
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; CoO; Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; MnO <sub>2</sub> ; NiO	Ion colorant

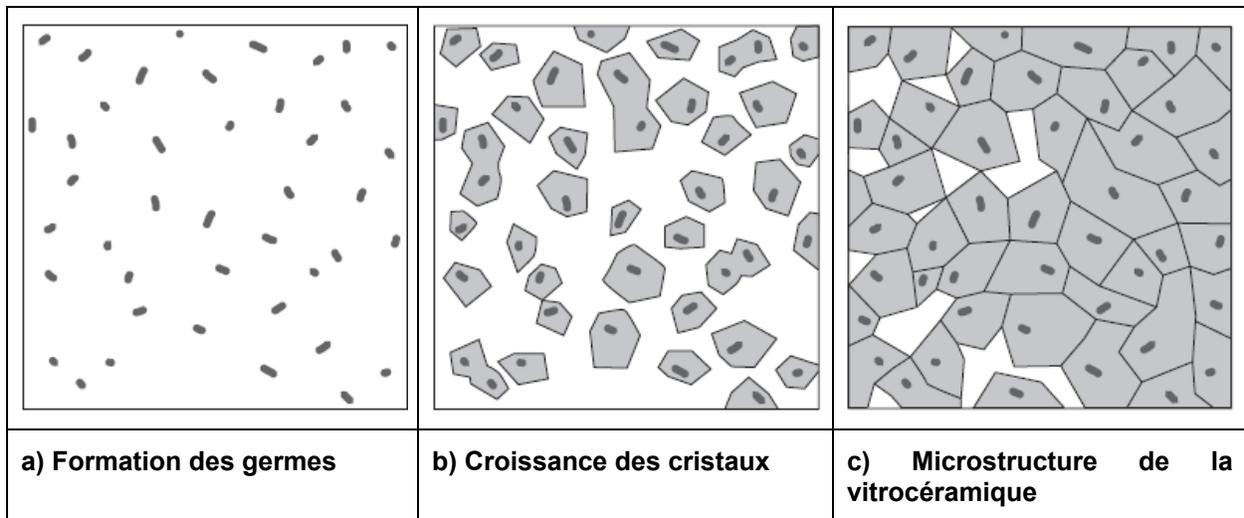
## 2.5 Théorie de nucléation – cristallisation

Les propriétés des vitrocéramiques sont relativement liées à la nature et la microstructure des phases cristallines qui se sont développées au sein de la matrice vitreuse. Il est donc bien important de comprendre le phénomène de nucléation-cristallisation afin de pouvoir contrôler la taille, la morphologie, la distribution et la nature des phases cristallines qui seront formées.

Lorsque la cristallisation s'opère directement lors du refroidissement à partir de la formulation de verre fondu on parle dans ce cas de dévitrification, phénomène non contrôlé et donc généralement non souhaité (Allix et Cormier, 2013).

Le processus de nucléation - cristallisation comporte généralement deux étapes : une nucléation à basse température (souvent légèrement supérieure à la température de transition vitreuse  $T_g$  du verre), suivie d'une croissance cristalline à plus haute température (Allix et Cormier, 2013). Le passage de l'état liquide (verre en fusion) à l'état vitreux est appelé la transition vitreuse et est caractérisé par une température,  $T_g$  (Plante, 2012). La Figure 4 ci-dessous illustre le processus de formation du verre (depuis la naissance des germes) jusqu'à la cristallisation (formation des cristaux dans une matrice vitreuse)

Il existe différents types de mécanismes de nucléation/croissance qui sont modélisés dans la théorie classique de la nucléation (TCN). Cette théorie a été développée et discutée par plusieurs scientifiques mais dans cette section quelques explications de base sont données concernant les processus de nucléation et de cristallisation.



**Figure 4**      **Processus de formation du verre à la vitrocéramique**

## **2.5.1 Nucléation**

Deux types de nucléation peuvent se produire au sein du verre à savoir : la nucléation dite homogène et la nucléation dite hétérogène.

### **2.5.1.1 Nucléation homogène**

La nucléation homogène correspond à un événement spontané et aléatoire. On considère qu'elle survient lors de fluctuations locales de densité, de composition ou d'organisation au sein du verre, en relation avec des changements de température. Ce type de nucléation est observé pour un nombre restreint de compositions. La phase cristalline correspond généralement à la composition initiale du verre, on parle alors de cristallisation congruente (Allix et Cormier, 2013).

### **2.5.1.2 Nucléation hétérogène**

Le phénomène de nucléation hétérogène est le plus fréquent que l'on rencontre généralement dans le processus de fabrication des vitrocéramiques. Elle se déclenche préférentiellement sur des sites particuliers tels que les interfaces, inclusions, impuretés, bulles et surfaces. Elle correspond donc aussi bien à une nucléation en volume (notamment lors de l'utilisation d'agents nucléants), ou dans le cas de verres démixés, qu'à une nucléation en surface (Allix et Cormier, 2013). La nucléation hétérogène est généralement celle qui est plus favorisée lors de l'utilisation d'agents de nucléation entrants dans la formulation de la vitrocéramique. Elle permet d'obtenir tous types de vitrocéramiques avec d'importantes propriétés.

## **2.5.2 Cristallisation**

Lorsque le cristal formé lors de la nucléation, appelé encore germe, atteint la taille critique  $r^*$  (dépend de la variation d'énergie libre volumique entre le cristal et le verre ( $\Delta G_V = G_C - G_L < 0$ ), et de la tension de surface germe/liquide  $\gamma$ ), la croissance cristalline commence. Le rayon critique  $r^*$  correspond à la taille minimale que doit atteindre un germe pour franchir la barrière d'énergie et devenir un cristal (Allix et Cormier, 2013) :

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

Équation 1

$W$             *Correspond à une compétition entre le terme interfacial (barrière thermodynamique à franchir) et le terme volumique favorable à la nucléation;*

$\gamma$             *Tension de surface germe/liquide;*

$\Delta G_V$         *Variation d'énergie libre volumique entre le cristal et le verre.*

La vitesse de croissance est alors déterminée par (Bergner et Weinberg, 2001) :

- La vitesse de diffusion des atomes depuis le liquide jusqu'à l'interface avec le germe. La nature de l'interface est donc primordiale au regard de la cinétique et de la future morphologie du cristal;
- La vitesse de réaction entre les atomes et la surface du cristal;
- La vitesse à laquelle l'énergie thermique libérée est extraite (chaleur latente). Si l'évacuation de chaleur est moins rapide que la production, alors la montée de température modifie la vitesse de croissance cristalline.

La vitesse de croissance peut ainsi être définie par la formule suivante:

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

Équation 2

Avec:

$T$             *Température;*

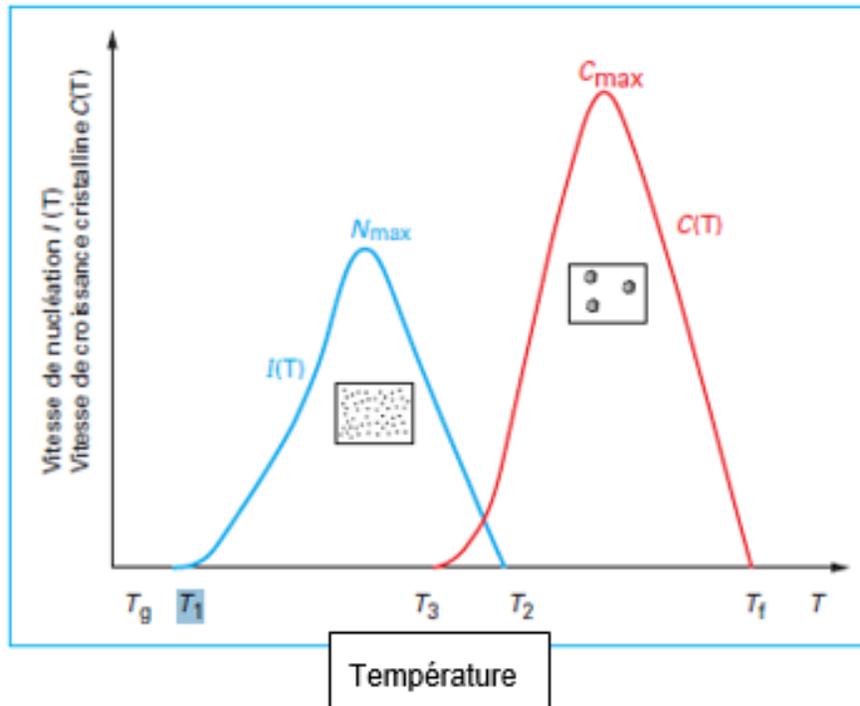
$f^*$             *Fraction de sites disponibles pour l'attachement sur la surface du cristal;*

$d\lambda$             *Distance de saut (distance interatomique);*

$\nu$             *Fréquence de vibration atomique;*

$\Delta G_D$         *Énergie libre d'activation traduisant la migration d'une unité structurale du liquide au germe.*

En pratique, on mesure généralement une vitesse de croissance linéaire ( $\text{m.s}^{-1}$ ), dérivée de la mesure de la taille des cristaux en fonction du temps. La Figure 5 représente un exemple des courbes de vitesse de nucléation et de croissance.



**Figure 5** Représentation de l'évolution des vitesses de nucléation (nucléi/volume/temps) et de croissance cristalline (longueur de cristal/temps) en fonction de la température, adaptée de Allix et Cormier (2013)

$N_{max}$  correspond à la vitesse de nucléation maximale où le nombre de germes formés sera maximal et  $C_{max}$  à la vitesse de croissance maximale où la taille des cristaux sera la plus grande. Entre  $T_1$  et  $T_3$ , des germes se forment mais ne peuvent croître. La zone entre  $T_3$  et  $T_2$  (zone de recouvrement dont la largeur peut varier sensiblement selon le type de verre) correspond à la zone de cristallisation tandis que des températures au-dessus de  $T_2$  inhibent toute nucléation (Allix et Cormier, 2013).

## 2.6 Agents de nucléation

Comme son nom l'indique déjà, il s'agit de substances capables de provoquer la nucléation lors des procédés de fabrication de vitrocéramique. Afin d'initier et de mieux contrôler le phénomène de nucléation hétérogène, il est souvent nécessaire d'utiliser des produits appelés « agents de

nucléation ou agents nucléants ». Ces derniers, découverts par Stookey lorsqu'il favorisa la cristallisation de silicate de lithium par la présence de particules d'argent, peuvent être des composants métalliques dispersés à l'état colloïdal (Au, Ag, Pt, Pd, etc.) ou bien des oxydes ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ , etc.).

Les quantités d'agent de nucléation utilisées dans les formulations sont variables. Néanmoins, leur teneur est de l'ordre de 2 à 8% molaires dans le cas des oxydes et inférieurs à 1% dans le cas des colloïdes (Allix et Cormier, 2013).

Ces ajouts permettent d'obtenir un fort taux de nucléation qui, couplé à une croissance cristalline maîtrisée, pourra mener à des propriétés optiques et mécaniques améliorées ou innovantes (Allix et Cormier, 2013). Bien que plus d'un type d'agents nucléants sont utilisés pour obtenir une microstructure et des propriétés optimales, en ce qui concerne la vitrocéramique MAS, les agents nucléants les plus importants sont le  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  ou une combinaison des deux (Basaran *et al.*, 2016). Également, Dittmer *et al.* (2011) mentionnent que dans le système MAS la nucléation en surface a tendance à avoir lieu et pour éviter cela l'utilisation d'agents de nucléation tels que  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  ou les deux est nécessaire pour obtenir une cristallisation en masse. Si le verre contient des concentrations suffisamment élevées de ces agents de nucléation, lors d'un traitement thermique à des températures légèrement supérieures à la  $T_g$ , la cristallisation dans ces verres est initiée par la formation de précipitations de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  ou  $\text{ZrTiO}_4$  (Dittmer *et al.*, 2011).

## **2.7 Quelques applications des vitrocéramiques**

Il est possible d'élaborer des vitrocéramiques combinant plusieurs propriétés en jouant sur la composition du verre de base, la nature de la (ou des) phase(s) qui cristallisent et la microstructure. Ces vitrocéramiques peuvent donc être regroupées en fonction des propriétés telles que: propriétés de transparence, de dilatation thermique, de résistance à la température ou à des contraintes mécaniques. Il est essentiel que les procédés de fabrication des

vitrocéramiques privilégiés soient économiquement viables afin de déboucher sur des vitrocéramiques commercialisable (Holand et Beall, 2012).

### **2.7.1 Vitrocéramiques transparentes**

Les plus grands succès commerciaux des vitrocéramiques ont été obtenus grâce aux matériaux montrant une faible dilatation thermique couplée à une bonne résistance thermique et une haute transparence (Tableau 2) (Pannhorst, 2004). De telles vitrocéramiques sont obtenues à partir de verres d'aluminosilicates de lithium (LAS) éventuellement enrichis en CaO, MgO, ZnO, BaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>O et K<sub>2</sub>O. L'utilisation d'agents nucléants (TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub>) permet de cristalliser une forte densité de cristaux à dilatation thermique négative (jusqu'à  $-4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) tels que ceux appartenant à la solution solide  $\text{Li}_{2-2(x+y)}\text{Mg}_x\text{Zn}_y\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-n\text{SiO}_2$  de structure identique à celle du quartz- $\beta$  (Allix et Cormier, 2013).

### **2.7.2 Vitrocéramiques usinables**

Elles sont généralement développées pour des utilisations comme pièces techniques dans des secteurs comme: l'industrie des semi-conducteurs, du vide, de l'électronique, dans les domaines de l'aérospatiale, des lasers, etc. (Tableau 3). Il existe deux procédés d'usinage, à savoir l'usinage mécanique et l'usinage chimique de matériaux photosensibles.

**Tableau 2 Exemples de vitrocéramiques commerciales transparentes à faible dilatation thermique et résistantes aux chocs thermiques, adapté de Allix et Cormier (2013)**

<b>Application</b>	<b>Composition du verre de base (% massique)</b>	<b>Dilatation thermique (<math>10^{-6} \cdot K^{-1}</math>)</b>	<b>Transparence</b>	<b>Nom commercial</b>
<b>Miroirs de télescope</b>	57,2 SiO <sub>2</sub> ; 25,3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 6,5 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; 3,4 Li <sub>2</sub> O; 1,0 MgO; 1,4 ZnO; 0,2 Na <sub>2</sub> O; 0,4 K <sub>2</sub> O; 0,5 As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 2,3 TiO <sub>2</sub> ; 1,8 ZrO <sub>2</sub>	0 ± 0,02	Semi-transparence Forte homogénéité	Zerodur® (Schott)
<b>Vitre pare-feu</b>	55-70 SiO <sub>2</sub> 15-27 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3-7 Li <sub>2</sub> O	~ + 0,3	Haute transparence Haute résistance thermique (700 oC)	Robax® (Schott) Keralite (Eurokera) Neoceram® (Nippon)
<b>Ustensiles de caisson transparents</b>	0-4 MgO 0-4 ZnO 2-5 TiO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub>	~ +1	Transparence Résistance aux chocs thermiques	Vision® (Corning)
<b>Plaques de cuisson semi-transparentes</b>		> - 0,3 et < + 0,15	Transparence Résistance thermique	Ceran® (Schott) Kerablack® (Eurokera) Neoceram N-

**Tableau 3 Exemples de vitrocéramiques usinables commercialisées, adapté de Allix et Cormier (2013)**

<b>Applications</b>	<b>Composition du verre de base (% massique)</b>	<b>Phase cristalline</b>	<b>Dilatation thermique (<math>10^{-6} \cdot K^{-1}</math>)</b>	<b>Densité (<math>g \cdot cm^{-3}</math>)</b>	<b>Nom commercial</b>
<b>Usinage mécanique</b>	47,2 SiO <sub>2</sub> ; 16,7 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 14,5 MgO; 9,5 K <sub>2</sub> O; 8,5 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 6,3 F	Mica KMg <sub>3</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> F <sub>2</sub>	9,4	2,52	Macor® (Corning)
<b>Usinage chimique après photogravure</b>	79,6 SiO <sub>2</sub> ; 4 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 9,3 Li <sub>2</sub> O; 4,1 K <sub>2</sub> O; 1,6 Na <sub>2</sub> O; 0,11 Ag 0,014 CeO <sub>2</sub> ; 0,4 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10,3-16	2,40	Fotoceram® (Corning)
	75-85 SiO <sub>2</sub> ; 3-6 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 7-11 Li <sub>2</sub> O; 3-6 K <sub>2</sub> O; 1-2 Na <sub>2</sub> O; 0-2 ZnO; 0,05-0,15 Ag <sub>2</sub> O; 0,01-0,04 CeO <sub>2</sub> ; 0,2-0,4 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10,5	2,41	Foturan® (Schott)

### **2.7.3 Vitrocéramiques pour applications biomédicales**

On distingue ici trois types d'applications de vitrocéramique qui font appel à des propriétés mécaniques, esthétiques et/ou biologiques à savoir: vitrocéramiques pour structures dentaires, vitrocéramiques cosmétiques et vitrocéramiques pour la chirurgie orthopédique (Tableau 4).

#### **2.7.3.1 Vitrocéramiques pour structures dentaires**

La réalisation de structures dentaires (piliers, couronnes, ponts, etc.) nécessite des matériaux ayant de bonnes propriétés mécaniques, notamment en termes de ténacité et de contrainte à la rupture. Afin d'obtenir de telles propriétés pour des vitrocéramiques, des systèmes comme  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ ,  $Li_2O-SiO_2$ ,  $SiO_2-Al_2O_3-MgO-K_2O$  ont été utilisés et améliorés grâce au développement des méthodes assistées par ordinateur CAD-CAM (*Computer-Assisted Design-Machining*). Actuellement, le procédé CAD-CAM est principalement employé pour les vitrocéramiques commerciales de leucite (*ProCAD®*, *Ivoclar*), de feldspath (*InCeram®*, *Vita*) ou de disilicate de lithium (*IPS e.max®*, *Ivoclar*) (Denry et Holloway, 2010).

#### **2.7.3.2 Vitrocéramiques cosmétiques**

Les vitrocéramiques cosmétiques servent à recouvrir les implants dentaires d'une couche dont l'aspect extérieur imite l'émail naturel et qui possède de bonnes propriétés mécaniques. L'esthétique étant un critère d'importance pour le patient, les propriétés optiques (fluorescence, opalescence et translucidité) doivent imiter au mieux les dents naturelles. En plus de sa fonction esthétique, cette couverture doit posséder une résistance spécifique suffisante pour résister à la mastication, mais pas trop élevée pour ne pas user la dent antagoniste (Allix et Cormier, 2013). Pour obtenir des vitrocéramiques avec de telles propriétés, le système  $SiO_2-Al_2O_3-CaO-Na_2O-K_2O-P_2O_5$  est souvent utilisé. Il est possible de cristalliser, dans ce système, de la fluoroapatite sous forme de petites aiguilles sans cristalliser de leucite.

### 2.7.3.3 Vitrocéramiques pour la chirurgie orthopédique

De telles vitrocéramiques sont généralement faites à base d'apatite et sont utilisées comme implants orthopédiques. Les matériaux commercialisés comme *Cerabone*® (apatite-wollastonite), *Ceravital* (apatite-devitrite) et *Bioverit* (mica-apatite) sont particulièrement adaptés à la réalisation de blocs denses (Figure 6) (Allix et Cormier, 2013).



a) Dentaires



b) Orthopédiques

**Figure 6** Exemples d'application de vitrocéramiques biomédicales, adaptée de Allix et Cormier (2013)

**Tableau 4** Caractéristiques de vitrocéramiques dentaires et orthopédiques, adapté de Allix et Cormier (2013)

Applications	Composition du verre de base (%massique)	Phase cristalline	Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	Transmittance (%)	Tenacité (MPa. m <sup>0,5</sup> )	Dilatation thermique (10 <sup>-6</sup> .K <sup>-1</sup> )	Nom Commercial
<b>Implants dentaires</b>	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO- Na <sub>2</sub> O-K <sub>2</sub> O-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Disilicate de lithium	2,5	55-80	2,3-2,9	10,6	IPS e.max® (Ivoclar)
<b>Cosmétique dentaire</b>	50-65 SiO <sub>2</sub> ; 8-20 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 7-13 K <sub>2</sub> O; 4-12 Na <sub>2</sub> O; 0,1-6 CaO; 0-5 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; 0,1-3 F; Li <sub>2</sub> O; ZrO <sub>2</sub>	Fluoroapatite et leucite	-	10-90	1,1	12,6	IPS d.Sign® (Ivoclar)
<b>Chirurgie orthopédique</b>	48,9 SiO <sub>2</sub> ; 27,3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 11,7 MgO; 3,2 Na <sub>2</sub> O; 5,2 K <sub>2</sub> O; 3,7 F	Mica et apatite	2,8	0	1,2-1,8	7,5-12	Bioverit II® (Vitron)

#### **2.7.4 Vitrocéramiques pour l'optique**

Après que les premières vitrocéramiques transparentes aient été développées dans les années 1960 pour leurs propriétés de faible dilatation thermique, de nombreuses études ont été consacrées au développement de vitrocéramiques pour l'optique, voire la photonique (Allix et Cormier, 2013).

Ces matériaux trouvent des applications dans les domaines des communications et de l'énergie solaire. Ces vitrocéramiques hautement transparentes sont plus sollicitées que les verres parents car ils possèdent de meilleures performances mécaniques et en optique active, notamment grâce à la ségrégation des dopants optiques dans les cristallites (Wang et Ohwaki, 1993).

On obtient généralement des vitrocéramiques transparentes à partir de formulations composées d'oxydes. Parmi ces dernières, nous avons les systèmes LAS qui ont déjà fait leurs preuves mais ce ne sont pas les seuls car il existe de nombreux autres systèmes comme:  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Mullite),  $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-ZnAl}_2\text{O}_4$  (Spinelle), Gallate, etc. (Allix et Cormier, 2013).



### **3 HYPOTHÈSE, OBJECTIFS ET ORIGINALITÉ DE L'ÉTUDE**

#### **3.1 Hypothèse de recherche**

Nemaska Lithium (NMX) est une compagnie minière exploitant la mine de spodumène de Whabouchi (Québec, Canada) afin d'en extraire le lithium et le transformer ensuite sous une forme hydroxyde, commercialisable. Le procédé hydrométallurgique de NMX génère également des aluminosilicates dont les caractéristiques physiques et chimiques uniques leur confèrent un potentiel de valorisation. Des études préliminaires, comprenant une revue de littérature ainsi que des essais en laboratoire, ont été effectuées par l'INRS, le COREM et le CTMP (devenu COALIA en 2020) dans le cadre d'un projet d'étude mené en 2017. Ils ont identifié trois voies prometteuses de valorisation de ces résidus miniers, à savoir leur utilisation dans la synthèse de zéolites, dans les infrastructures de transport routier (asphalte, béton ou fondations) et dans la fabrication de verres et de vitrocéramiques. Compte tenu de l'ampleur des travaux et en prenant en compte le domaine d'expertise de chacun des participants, chacune des voies de valorisation a été attribuée à un des participants. Ainsi, la présente étude porte sur la dernière voie de valorisation. L'hypothèse de recherche du présent projet est qu'il est possible de valoriser l'aluminosilicate de NMX dans la fabrication de vitrocéramiques de système MAS.

#### **3.2 Objectifs**

L'objectif principal de ce travail est d'étudier le potentiel de valorisation de l'aluminosilicate de NMX dans la fabrication de vitrocéramique de type:  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ . Pour répondre à cet objectif général, des objectifs spécifiques ont été définis:

- Effectuer une recherche bibliographique sur les vitrocéramiques;
- Caractériser l'AS provenant de NMX;
- Élaborer un protocole expérimental pour la fabrication des vitrocéramiques;

- Effectuer des tests de formulation et de fabrication de vitrocéramiques afin de mieux comprendre le procédé;
- Choisir une catégorie de vitrocéramique à produire dans laquelle l'AS sera utilisé;
- Caractériser les vitrocéramiques produites et les comparer avec des vitrocéramiques existantes sur le marché.

### **3.2.1 Projet global**

Le projet de recherche dans son ensemble est original, car il a pour objectif de mettre en place un procédé qui permettrait de valoriser un résidu destiné généralement à l'enfouissement. Ainsi, ce projet permettrait de résoudre à la fois cette problématique environnementale liée aux impacts de l'enfouissement, mais aussi d'en tirer, probablement, des bénéfices si les vitrocéramiques produites à partir de l'aluminosilicate de NMX rencontrent des spécifications équivalentes à celles des vitrocéramiques existantes sur le marché.

### **3.2.2 Présent projet de recherche**

La caractérisation des résidus d'aluminosilicates démontre qu'il y a un potentiel de valorisation dans la fabrication de vitrocéramiques. En effet, les résidus contiennent certains composants essentiels entrant dans la fabrication de verre et de la vitrocéramique à savoir la silice, l'aluminium, le lithium, le sodium, le calcium, etc. La forte proportion en fer (1% en moyenne) représente toutefois un obstacle à la fabrication de verre transparent, puisqu'il lui donne une coloration variant du vert foncé au noir.

Les activités de recherche ont donc été concentrées sur des formulations visant à produire des vitrocéramiques plutôt que des verres. Selon une étude de marché intitulée « *Global Glass-Ceramics Market Research Report Forecast 2028* », bien qu'il existe de nombreuses vitrocéramiques, trois d'entre elles sont les plus commercialisées dans le monde à savoir les vitrocéramiques de type LAS (Lithium – Aluminium – Silicium), MAS (Magnésium, Aluminium,

Silicium) et de type ZAS (Zinc, Aluminium, Silicium) qui occupent respectivement 50%, 24% et 17% du marché des vitrocéramiques.

Les résidus d'aluminosilicates étant issus d'un procédé qui vise à extraire le plus possible de lithium, il est donc essentiel d'explorer d'autres formes de vitrocéramiques que celles de type LAS. Ainsi, grâce au diagramme de phase ternaire «  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  », un procédé a été élaboré qui vise à valoriser le résidu de NMX dans la fabrication de vitrocéramique de type MAS. Celle-ci a été privilégiée par rapport au ZAS, car elle occupe la deuxième place après les LAS avec 24% de part du marché de la vitrocéramique. Aussi, selon Khalissa *et al.* (2022), le  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (système lithium-aluminosilicate, LAS) et le  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (système magnésium-aluminosilicate, MAS) sont les systèmes les plus performants du point de vue commercial parmi les vitrocéramiques. Khalissa *et al.* (2022) mentionnent également qu'au cours des trois dernières décennies, une grande attention a été accordée aux phases cristallines et aux propriétés du système LAS en raison de ses excellentes propriétés thermo-physiques, alors que le système MAS est attrayant en raison de ses bonnes propriétés mécaniques.



## 4 MÉTHODOLOGIE

Le présent chapitre porte sur la méthodologie suivie dans le cadre de ce projet de recherche. Les sections suivantes présentent les différentes étapes adoptées pour répondre aux objectifs spécifiques énoncés précédemment.

### 4.1 Démarche méthodologique

Le projet de recherche visait globalement à démontrer, par la méthode de fusion, que le résidu de NMX peut être valorisé dans la fabrication de vitrocéramiques. La Figure 7 ci-dessous présente la démarche expérimentale suivie pour la réalisation du projet. Celle-ci peut être divisée en trois grandes parties.

Dans la première partie de la démarche, quelques analyses ont été réalisées afin de mieux caractériser le résidu d'aluminosilicates. Parmi ces analyses, la distribution granulométrique a été mesurée par deux méthodes, soit le tamisage sur un appareil Rotap et aussi par le biais d'un appareil Microtrac (technologie de mesure de la taille des particules par diffraction laser). L'analyse chimique, quant à elle, a consisté à déterminer et quantifier la majorité des composants chimiques présents dans le résidu grâce aux mesures par XRF-OM (oxydes majeurs) et par ICP-OES ( $\text{Li}_2\text{O}$ ). Les fractions granulométriques recueillies lors du tamisage à l'aide du Rotap ont été analysées séparément, permettant ainsi de générer des données liées à une granulochimie.

Dans la deuxième partie de la démarche, des formulations ont été élaborées en vue de pouvoir fabriquer des vitrocéramiques. Pour élaborer ces formulations, la reprise d'une expérience décrite dans une publication scientifique a été effectuée. Il s'agit de l'article de Han *et al.* (2018) intitulé *Cristallisation, structure et propriétés de  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  vitrocéramique transparente hautement cristalline nucléée par de multiples agents nucléants*. Ainsi, la vitrocéramique issue de cette expérience, représente notre « référence » (VC-37).

À partir de la formulation de référence, deux autres formulations VC-32 et VC-39, comprenant respectivement, en pourcentage massique, 60% et 10% de résidu de NMX, ont été élaborées. Afin de faciliter les calculs, les formulations ont été faites en considérant une masse totale du mélange (résidu de NMX et réactifs) de 100 g. Aussi, ces deux dernières formulations ont été établies en gardant les mêmes ratios molaires ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) que la formulation VC-37. Après avoir déterminé les formulations, l'étape qui suit est la fusion du mélange issu de chaque formulation puis en dernière étape, celle du traitement thermique permettant d'aboutir à de la vitrocéramique.

La troisième partie de la démarche consistait à effectuer des tests de caractérisation des vitrocéramiques préparées dans ce projet. Il faut noter que quelques tests ont été privilégiés parmi les nombreux tests de caractérisation de matériaux pour une question de budget mais aussi de contrainte de temps. Parmi ces tests, il y a le DSC (*Differential Scanning Calorimetry* en anglais) ou Calorimétrie différentielle à balayage, la Spectroscopie UV-Visible, la Densité, la Dureté de Vicker, le CET (Coefficient d'expansion thermique), le DRX sur poudre (Diffraction des rayons X) et le MEB (Microscopie Électronique à Balayage). Comme cité par Holand et Beall (2012) dans leur document « *Glass-ceramic technology* » la dureté, la densité, le coefficient de dilatation thermique et la résistance aux acides sont des exemples de caractéristiques physiques et chimiques générales des vitrocéramiques. Ce qui vient en plus justifier le choix de nos tests de caractérisation.

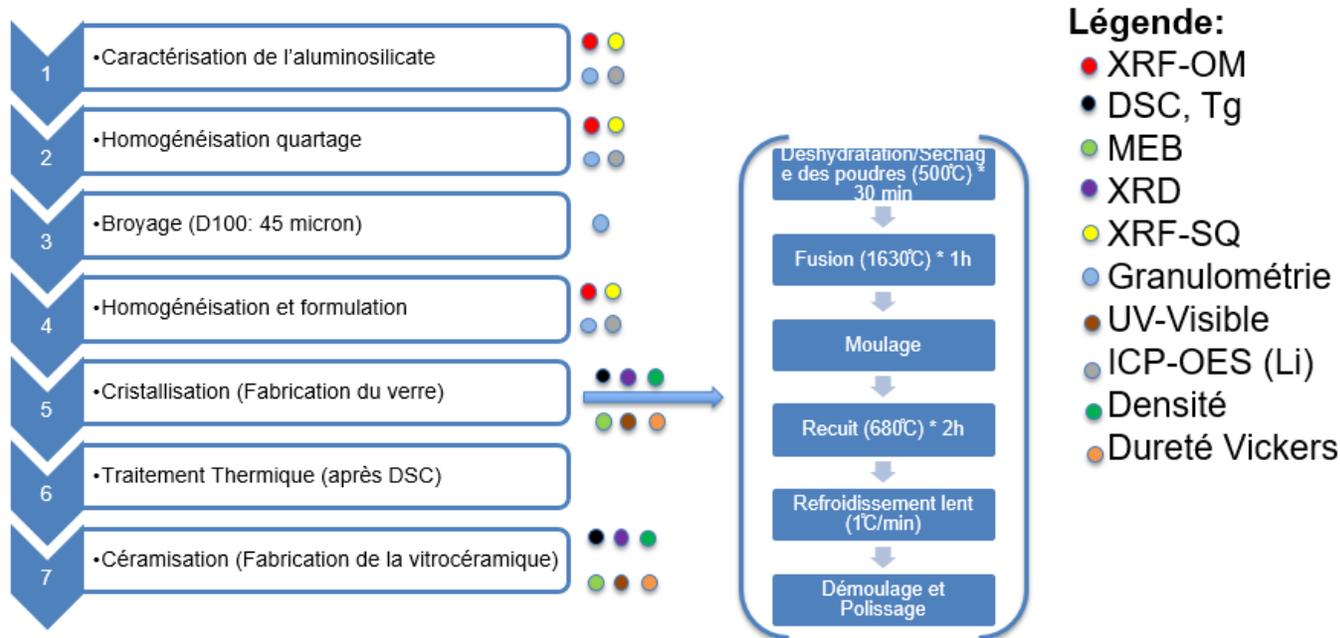


Figure 7 Démarche expérimentale du projet

## 4.2 Caractérisation du résidu d'aluminosilicate (AS) de NMX

### 4.2.1 Préparation de l'AS

#### 4.2.1.1 Lavage

L'aluminosilicate (AS) a été reçu dans un baril sous forme de gâteau de filtration acide dont le pH était de 3,4. Une étape de lavage du gâteau était donc requise afin d'éliminer le maximum d'acide sulfurique résiduel présent. Le matériel a ensuite été séché à l'étuve.

#### 4.2.1.2 Homogénéisation et quartage

La masse de 40 kg d'AS a été lavée et séchée, puis a été homogénéisée dans un mélangeur à baril durant 20 minutes. Par la suite, les résidus ont subi deux passes au carrousel afin de les diviser en sous-échantillons. Un sous-échantillon de 7,3 kg a été conservé pour procéder au broyage.

### **4.2.1.3 Broyage tamisage**

L'échantillon de 7,3 kg a été recueilli pour le broyage car une granulométrie de 45 microns était visée afin de faciliter l'opération de fusion du matériel. Cette masse de 7,3 kg a été broyée en trois lots, puisque le broyeur possède une capacité de 2 à 3 kg.

Deux temps de broyage ont été utilisés: un premier broyage de 120 minutes, puis un second totalisant 240 minutes de broyage. Les analyses granulométriques (Microtrac) ont été réalisées après 120 et 240 minutes de broyage. La dimension des particules a peu changé entre les deux temps de broyage. Le matériel a ensuite été tamisé (Sweco) sur un tamis de 45  $\mu\text{m}$ . La fraction inférieure à 45  $\mu\text{m}$  a été conservée. La fraction supérieure à 45  $\mu\text{m}$  a été rebroyée jusqu'à l'atteinte d'une dimension inférieure à 45  $\mu\text{m}$ .

Chaque lot a été traité en suivant cette même procédure afin d'atteindre une dimension inférieure à 45  $\mu\text{m}$ . De l'ensemble des trois lots, il en ressort 5,7 kg d'aluminosilicate de granulométrie inférieure à 45  $\mu\text{m}$  et 332 g de granulométrie supérieure à 45  $\mu\text{m}$ . Plusieurs échantillons ont été prélevés pour les analyses subséquentes, c'est pourquoi la masse finale ne correspond pas au 7,3 kg de départ.

## **4.2.2 Caractérisation de l'AS**

### **4.2.2.1 Analyse granulométrique**

Après l'homogénéisation et le quartage du matériel de départ, une analyse granulométrique a été réalisée à l'aide d'un appareil Rotap. Cet équipement est une tamiseuse avec un principe de fonctionnement bidimensionnel (un mouvement circulaire et un mouvement de tapotement vertical) qui permet aux grains de se stratifier et de « chercher » les ouvertures critiques au travers une série de tamis prédéfinis. Cette méthode est largement utilisée dans les laboratoires d'analyses.

#### **4.2.2.2 Analyse chimique**

Les différentes fractions de l'analyse granulométrique par Rotap de l'AS broyé ont été caractérisées par le moyen de techniques d'analyses élémentaires sur la poudre pulvérisée préalablement au broyeur planétaire (Retsch). La majorité des composants ont été mesurés par XRF-SQ (WDXRF Bruker- S8 Tiger) et le  $\text{Li}_2\text{O}$  a été mesuré par ICP-OES (Plasma à couplage inductif – Spectromètre d'émission optique) (Aligent 5110 ICP-OES) après avoir préparé les échantillons par la méthode de fusion.

#### **4.2.2.3 Calorimétrie différentielle à balayage**

Une analyse combinée en calorimétrie différentielle à balayage et thermogravimétrie a été effectuée sur le matériel broyé. Ces dernières permettent de mesurer les variations sur le flux d'énergie thermique de l'échantillon et les variations de masse (Instruments DSC Q2000, Modèle TA).

## 4.3 Établissement des formulations pour la fabrication des vitrocéramiques

### 4.3.1 Vitrocéramique de référence VC-37

Une vitrocéramique de référence de type MAS a été préparée en se basant sur la méthodologie décrite par Han *et al.* (2018). La composition en pourcentage massique du verre de référence est présentée au Tableau 5.

**Tableau 5** Composition en % massique du verre de référence (VC-37)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>VC-37 (Ref)</b>	47.35	29.79	11.76	4.14	2.33	3.59	1.04

Les réactifs utilisés ont un pourcentage de pureté très élevé, du type de grade de laboratoire (> 99%). Ces derniers, généralement utilisés dans les expériences en laboratoire, à savoir : MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, et (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> ont été utilisés pour préparer un mélange homogène de 100 g. À cela s'ajoute 1% en poids de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, qui agit comme un additif permettant d'éliminer les bulles de gaz dans la fabrication du verre. La présence de bulles de gaz peut entraîner des fissures et donc fragiliser le verre rendant celui-ci inopérant à l'étape de la vitrocéramique.

### 4.3.2 Vitrocéramique VC-32 et VC-39

En ce qui concerne les vitrocéramiques VC-32 et VC-39, leurs formulations ont été inspirées de la formulation de VC-37. C'est-à-dire que, contrairement à VC-37 qui a été composée à partir de réactifs purs, les formulations VC-32 et VC-39 sont composées en partie du résidu d'aluminosilicate de NMX. Pour en arriver là, plusieurs tests ont été effectués dont les résultats n'étaient pas satisfaisants pour certaines raisons telles que la viscosité du verre fondu trop importante, une nucléation insuffisante, une cristallisation insuffisante, etc. Le Tableau 6 présente

quelques tests préliminaires de formulation qui ont été réalisés mais n'ayant pas donné des résultats escomptés.

Avant d'arriver à l'étape de vitrocéramique, il a été nécessaire d'effectuer quelques tests de fabrication de verres avec différentes formulations. Ces tests ont permis de déduire certaines conclusions qui ont aidé à sélectionner les formulations des verres parents ayant conduit à la fabrication des vitrocéramiques VC-37, VC-32 et VC-39.

Parmi ces conclusions :

- Le choix du creuset est influencé par la température de fusion visée, les rampes de température (chocs thermiques) et la résistance à la corrosion. Lors des tests préliminaires, plusieurs creusets de natures différentes ont été utilisés avec une formulation de départ contenant comme fondant du Borax. Malheureusement, les résultats obtenus n'étaient pas du tout satisfaisants car plusieurs des creusets ont été affectés par la présence du Borax (trop agressif). Le Tableau 6 ci-dessous contient quelques propriétés de chaque creuset utilisé lors des tests préliminaires. Finalement, un creuset fait d'un alliage platine/rhodium a été privilégié et a permis d'obtenir de très bons résultats lors des essais de fusion et de fabrication de vitrocéramique.

**Tableau 6** Quelques conclusions sur les propriétés des différents creusets utilisés lors des tests préliminaires

Type de creuset	Température maximale d'opération	Résistance chimique	Résistance aux chocs thermiques	Coût	Jetable	Commentaires
Fire assay	1450°C	Résiste au borax	Bonne	~ 4 \$	Oui	Convient pour les recettes de verres dont la fusion est plus basse que 1450°C
Alumine	1700°C	Ne résiste pas au borax	Mauvaise	~ 100 \$US	Non	Nécessite une grande prudence pour les chocs thermiques (conditionnement; rampes de température)
Graphite	1600°C	Ne résiste pas au borax	Bonne	~ 20 \$	Oui	Petit volume et contamine le verre
Oxyde de magnésium	1800°C	Ne résiste pas au borax	Moyenne	~ 0,4 \$US	Oui	Très petit volume et absorbe le verre fondu
Zirconium	900°C	Ne résiste pas au borax	Bonne	~ 150 \$	Non	S'oxyde facilement
Oxyde de zirconium	2300°C	Ne résiste pas au borax	Moyenne	~ 260 \$US	Non	Nécessite des rampes de température pour la montée et la descente en température

- Le SA broyé à  $-45\ \mu\text{m}$  fusionne plus rapidement que le SA non-broyé.
- Plusieurs agents fondants ont été testés dans les formulations afin de baisser la température de fusion de l'AS contenu dans le mélange. Parmi ces fondants, il y avait du borax mais aussi du carbonate de calcium. Néanmoins, ceux-ci ont été abandonnés au profit de l'oxyde de magnésium (MgO) qui fait partie de la composition du système MAS et qui joue également le rôle de fondant. Ce dernier contribue à baisser la température de fusion de l'AS, mais aussi permet d'aboutir à la fabrication de vitrocéramique de type MAS. Le borax et le carbonate de sodium ont été mis de côté puisque peu de creusets résistent au borax et le carbonate de sodium réagit avec le gypse et cause une séparation de phases qui se traduit par des tâches blanchâtres à l'intérieur des échantillons de verre. Finalement, l'oxyde de magnésium fut le meilleur choix afin de mener les tests de fabrication de vitrocéramique.
- La nécessité de soumettre le verre en fusion à une seconde température (température de recuit) afin de réduire les tensions internes à l'intérieur du verre. Il est nécessaire d'avoir un second four qui serait préalablement chauffé à la température de recuit et prêt à recevoir le verre en fusion.
- En plus de toutes ces informations qui ont rendu possible la fabrication des vitrocéramiques, il faudrait noter que l'utilisation combinée du  $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$  comme agents de nucléation contribue à obtenir encore de meilleurs résultats. Ces deux agents, en plus de jouer le rôle d'agent de nucléation, sont aussi des agents de fusion permettant ainsi d'abaisser la température de fusion de l'AS. Ainsi, cela a permis de corriger les problèmes de viscosité (se référer au Tableau 7) et, par conséquent, a permis d'obtenir une meilleure qualité de verres parents.

**Tableau 7 Quelques tests de simulation et observations des formulations préliminaires**

	Température (°C)	Pente (°C/h)	Temps à temp max (h)	Recette (masse)	Composition (% massique)	Viscosité	Note
VC2	1675	200	4	90,75% AS 5% TiO <sub>2</sub> 4,25% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	68,2% SiO <sub>2</sub> 20,3% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3% Na <sub>2</sub> O 5,1% TiO <sub>2</sub>	Trop visqueux	Fondu mais trop visqueux / Creuset cassé au refroidissement dans le four / creuset de zircon
VC7	1400	0	4	50% AS 10% SiO <sub>2</sub> 5% TiO <sub>2</sub> 25% CaCO <sub>3</sub> 10% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	55,3% SiO <sub>2</sub> 13% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 16,6% CaO 5,9% TiO <sub>2</sub> 7,2% Na <sub>2</sub> O	Mélasse	Fondu complètement cette fois (beaucoup de bulles, mettre de l'arsenic?) / Creuset en céramique
VC12	1400	0	4	48,07% AS 11,16% SiO <sub>2</sub> 4,21% TiO <sub>2</sub> 6,73% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 29,83% CaCO <sub>3</sub>	55,5% SiO <sub>2</sub> 12,6% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5,0% Na <sub>2</sub> O 20% CaO 5% TiO <sub>2</sub>	Mélasse	Très visqueux, il reste toujours une "croustille" sur les bords du creuset. Dans le prochain test la même recette sera testée mais cette fois le creuset sera brassé après 2 heures dans le four
VC13	1400	0	4	48,07% AS 11,16% SiO <sub>2</sub> 4,21% TiO <sub>2</sub> 6,73% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 29,83% CaCO <sub>3</sub>	55,5% SiO <sub>2</sub> 12,6% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5,0% Na <sub>2</sub> O 20% CaO 5% TiO <sub>2</sub>	Mélasse	Brassage par intermittance (aux heures environ) du creuset ce qui a enlevé une partie de la croûte

En ce qui concerne l'information présentée dans la colonne intitulée Pente du Tableau 7, une valeur de 0°C/h signifie qu'après fusion du mélange pendant une période de 4 h, le creuset subit un refroidissement jusqu'à la température ambiante. Dans le cas de l'essai VC2, la pente est de 200°C/h jusqu'à la température ambiante. Le Tableau 8 présente les recettes utilisées pour VC-32 et VC-39.

**Tableau 8** Composition en % massique utilisée pour les formulations VC-32 et VC-39

<b>Composantes</b>	<b>VC-32</b>	<b>VC-39</b>
NMX	60	10
SiO <sub>2</sub>	0	36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	25
MgO	11	10,8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6,3	7,0
TiO <sub>2</sub>	2	2
ZrO <sub>2</sub>	3	3
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9	0.9
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	11,1	12,4
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0	1

Connaissant la composition chimique du résidu d'AS broyé (Tableau 9) et le poids d'AS utilisé dans les formulations, les teneurs en pourcentage massique des composants pour VC-32 et VC-39 ont pu être calculées (Tableau 10).

**Tableau 9 Analyse XRF en % massique du résidu d'aluminosilicate (AS)**

<b>Composants</b>	<b>Teneur (%)</b>
SiO <sub>2</sub>	73,88
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,00
Li <sub>2</sub> O	1,12
ZnO	0,01
Na <sub>2</sub> O	0,57
K <sub>2</sub> O	0,46
CaO	0,22
ZrO <sub>2</sub>	0,13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,81
MnO	0,06
SO <sub>3</sub>	0,67
Rb <sub>2</sub> O	0,06
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01

**Tableau 10 Analyse chimique calculée en % massique des formulations VC-32 et VC-39**

<b>Composants</b>	<b>VC-32</b>	<b>VC-39</b>
SiO <sub>2</sub>	46,72	46,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,79	28,85
MgO	11,6	11,4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6,29	7,04
TiO <sub>2</sub>	2,11	2,12
ZrO <sub>2</sub>	3,24	3,24
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,95	0,95

#### **4.4 Conditions de préparation de la vitrocéramique**

Une fois la formulation effectuée, chacun des mélanges a été transféré dans un creuset en platine/rhodium et fondu à  $1630 \pm 20^\circ\text{C}$  pendant 1 h (vitesse de chauffage de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Les fondus obtenus ont été coulés dans des moules en acier inoxydable préchauffés, puis directement transférés dans un autre four pour recuit à  $680^\circ\text{C}$  pendant 2 h, afin de soulager les contraintes internes. Après refroidissement lent jusqu'à température ambiante, les verres ont été analysés au DSC (vitesse de chauffage de  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  de la température ambiante à la température

de traitement) avant de subir d'autres traitements thermiques pour atteindre l'étape de la vitrocéramique. Chaque échantillon de verre (VC-37, VC-32 et VC-39) a été découpé en cinq sous-échantillons de dimensions égales pour subir des traitements thermiques dans différentes conditions d'opération.

## **4.5 Analyse DSC et traitement thermique**

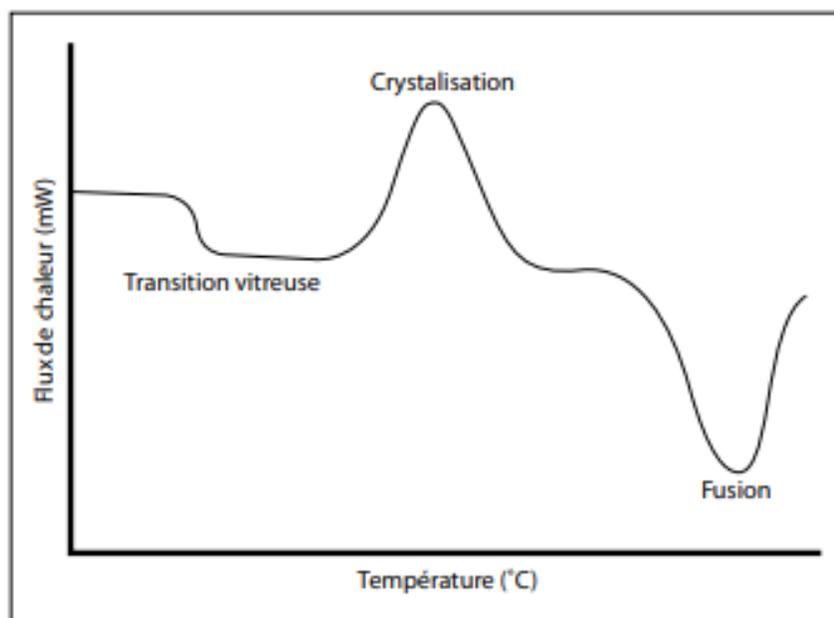
### **4.5.1 Analyse thermique: Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)**

La calorimétrie à balayage différentiel (DSC) permet d'étudier les transitions thermiques des matériaux, afin d'en déterminer les propriétés comme la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), la température de cristallisation ( $T_c$ ) ou la température de fusion. Cette technique est souvent utilisée sur des matériaux organiques (plastiques, médicaments, adhésif, aliments) mais peut aussi être très utile pour les substances inorganiques (alliages, cristaux liquides, etc.).

Le principe de fonctionnement de la DSC est assez simple: il consiste à mesurer la quantité d'énergie requise pour chauffer un échantillon en fonction de la température, par rapport à une référence. On parle également de mesure d'enthalpie (ou flux de chaleur) en fonction de la température. L'appareil ajuste donc la quantité d'énergie transmise à l'échantillon afin que sa température demeure semblable à celle de la référence (GCM, 2011). Dans cette étude, des creusets en alumine ont été utilisés pour introduire nos échantillons (VC-37, VC-32 et VC-39) et ainsi faire ressortir leurs courbes DSC afin de pouvoir identifier leurs températures caractéristiques. Cette dernière se présente habituellement sous la forme d'un graphique montrant le flux de chaleur en fonction de la température (ou du temps), comme le montre la Figure 8. Étant donné que l'échantillon subit des changements de phase à mesure qu'il est chauffé, la quantité de chaleur nécessaire pour maintenir la température de l'échantillon, et qui est égale à celle de la référence, variera en fonction de la température. On distingue, ainsi, deux types de changements de phase: soit les processus exothermiques (où l'échantillon libère de la chaleur) et les processus endothermiques (où l'échantillon absorbe de la chaleur).

La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et la température de cristallisation ( $T_c$ ), du verre parent en poudre, ont été déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (TA Instruments, modèle DSC Q2000). Les courbes DSC (allant de 30 à 1200°C) ont été obtenues à des vitesses de chauffage de 15°C/min.

Le coefficient de dilatation thermique (TEC) des échantillons a été examiné par un analyseur thermomécanique (TMA Q400) dans la plage de température 20-400°C ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ) à une vitesse de chauffage de 10°C/min.



**Figure 8** Caractéristiques typiques d'une courbe DSC, adaptée de Lemiere Arnaud (2019)

#### 4.5.2 Traitements thermiques

Une fois que les verres parents provenant des formulations VC-37, VC-32 et VC-39 ont été fabriqués, ceux-ci ont subi une analyse DSC afin de pouvoir déterminer les températures de transition vitreuse et de cristallisation. Grâce aux graphes DSC obtenus pour chacun des sous-échantillons, des valeurs de traitement thermique ont été établies (Tableau 11).

**Tableau 11 Description des traitements thermiques (VC-37, VC-32 et VC-39)**

<b>Essais</b>	<b>Nomenclature</b>	<b>Nucléation (Température/Temps)</b>	<b>Croissance (Température/Temps)</b>
VC-37	VC-37-TT1	800°C/20 h	1000°C/2 h
	VC-37-TT2	800°C/10 h	1000°C/2 h
	VC-37-TT3	800°C/5 h	1000°C/2 h
	VC-37-TT4	800°C/20 h	1000°C/2 h
	VC-37-TT5	800°C/5 h	1000°C/2 h
VC-32	VC-32-TT1	700°C/5 h	1000°C/2 h
	VC-32-TT2	700°C/2 h	900°C/2 h
	VC-32-TT3	700°C/5 h	900°C/2 h
	VC-32-TT4	700°C/10 h	900°C/2 h
	VC-32-TT5	700°C/20 h	900°C/2 h
VC-39	VC-39-TT1	700°C/3 h	900°C/2 h
	VC-39-TT2	700°C/15 h	900°C/2 h
	VC-39-TT3	700°C/20 h	900°C/2 h
	VC-39-TT4	800°C/10 h	900°C/2 h
	VC-39-TT5	700°C/20 h	1000°C/2 h

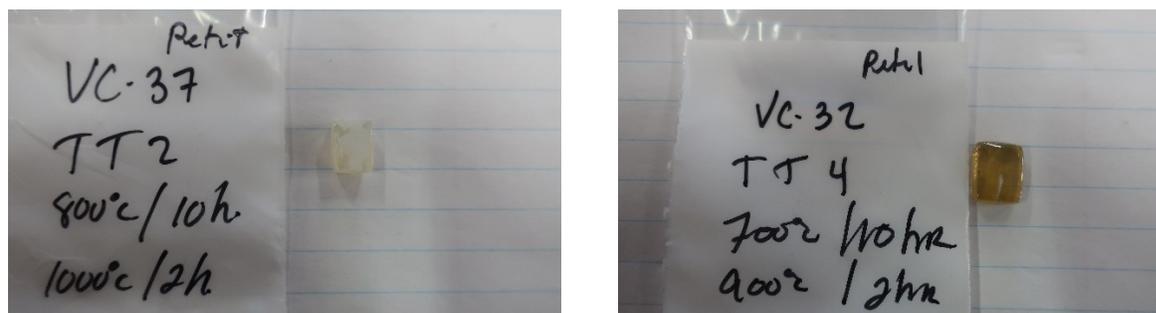
Les résultats DSC montrent que les verres produits avec le matériel de NMX présentent une température de nucléation avoisinant 700°C, alors que la croissance a lieu à 900°C. Pour le verre de référence, la nucléation débute aux environs de 800°C et la croissance se déroule aux alentours de 1050°C.

Ainsi, grâce à ces informations et les informations DSC tirées de l'article de Han *et al.* (2018) (utilisée comme référence), la température de croissance a été fixée à 1000°C (Pour VC-37) car à partir de cette température les phases cristallines seraient identifiables. Également, le même choix de température est remarqué dans plusieurs autres articles qui traitent dans la fabrication de vitrocéramiques de type de MAS à base de réactifs pures. La température de 900°C a été fixée en général pour les vitrocéramiques VC-32 et VC-39 sauf pour VC-32 TT1 et VC-39 TT5 où la température de croissance est de 1000°C (Pour voir l'influence de celle-ci).

Pour ce qui concerne les températures de nucléations, celles-ci ont été identifiées en fonction des températures de transitions ( $T_g$ ) de chaque sous-échantillon.

Afin de faciliter les travaux et réduire le nombre de paramètres à contrôler, le temps de nucléation sera le paramètre variant tandis que le temps de croissance sera fixé. En se basant sur des anciennes études, un temps d'environ 1 h à 2 h serait suffisant pour une température de croissance située dans la gamme 900°C-1000°C. Ainsi, le temps de croissance a été fixé 2 h.

La Figure 9 illustre des vitrocéramiques obtenues à la suite des traitements thermiques pour VC-37 TT2 et VC-32 TT4.



**Figure 9 Exemples de vitrocéramiques obtenues après traitement thermique**

## **4.6 Caractérisation des échantillons issus du traitement thermique**

### **4.6.1 Spectroscopie UV-Visible**

La spectroscopie optique est le phénomène permettant d'observer et de quantifier de l'énergie sous forme lumineuse, dans les régions du spectre électromagnétique, dans plusieurs domaines de longueurs d'ondes: Rayons X, UV, visible, infrarouge, etc. (Parenteau, 1997). La région du spectre exploitée dans cette étendue couvre une partie de l'ultraviolet (UV), soit de 200 à 400 nm.

On définit la transmittance comme étant le rapport de l'intensité de la lumière transmise ( $I$ ) sur l'intensité de la lumière incidente ( $I_0$ ):  $T = I/I_0$ .

Les spectres de transmission de la lumière du verre parent et de la vitrocéramique ont été mesurés avec un spectrophotomètre UV-Visible (marque Varian, modèle Cary 100) dans une gamme de longueurs d'onde de 200 à 800 nm.

#### 4.6.2 Densité

Le pycnomètre à gaz est un appareil permettant de déterminer le volume d'un solide (et par le fait même, sa densité) par déplacement d'un gaz. Il est très utile dans les cas où le volume est difficilement mesurable; les cas des poudres, des mousses ou des matériaux poreux en sont de bons exemples. Un pycnomètre automatisé à hélium Micrométrics (modèle Accupyc II 1340) a été utilisé dans ce projet. La chambre d'analyse peut contenir trois types de volumes : 10 cm<sup>3</sup>, 35 cm<sup>3</sup> et 100 cm<sup>3</sup>.

Le pycnomètre à gaz sert à déterminer de façon précise le volume d'un échantillon solide (massif, divisé ou poreux) de masse connue, permettant d'accéder à sa masse volumique. Le principe de la mesure est d'injecter un gaz à une pression donnée dans une enceinte de référence, puis à détendre ce gaz dans l'enceinte de mesure contenant l'échantillon en mesurant la nouvelle pression du gaz dans cette enceinte. Le pycnomètre mesure la quantité ou le volume de gaz déplacé, la variation de pression permet de déterminer le volume de la phase solide par application de la loi de Mariotte.

**Équation 3**      $P_1 \cdot V_1 = P_2 (V_0 + V_1 - V_E)$

**Équation 4**      $V_E = V_0 - V_1 ((P_1/P_2) - 1)$

Soit:

$V_1$             *Volume de l'enceinte de référence;*

$V_0$             *Volume de l'enceinte de mesure;*

$V_E$             *Volume de l'échantillon;*

$P_1$             *Pression du gaz dans l'enceinte de référence;*

$P_2$             *Pression du gaz après détente dans l'enceinte de mesure.*

### 4.6.3 Diffraction des rayons X (DRX)

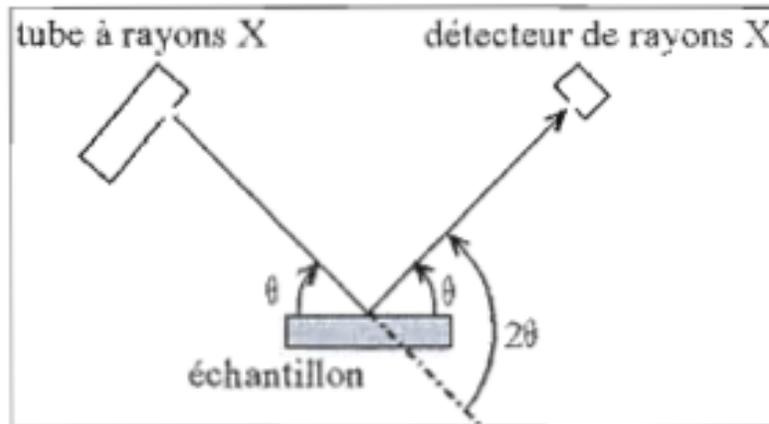
La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode de caractérisation bien connue de nos jours et largement utilisée pour ce qui est de la caractérisation des matériaux. Elle est réalisée principalement par irradiation de rayons X au laboratoire. Deux types d'échantillons sont généralement analysés par cette méthode à savoir: les monocristaux et les échantillons de poudre polycristallins (Guinebertière, 2006). Néanmoins, celle-ci est utilisée également sur d'autres types d'échantillons tels que les cristaux liquides (Als-Nielsen *et al.*, 1982), les solutions colloïdales (Riwotzki *et al.*, 2000) et même sur les phases amorphes, mais dans ces cas particuliers, l'information obtenue est différente et la qualité du graphe acquis doit être exceptionnelle pour pouvoir l'utiliser (Martin, 2012).

La diffraction des rayons X sur poudre est celle utilisée dans notre cas pour l'analyse de nos échantillons de vitrocéramiques. Elle est principalement utilisée pour l'identification des phases cristallines. C'est une méthode non-destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons solides polycristallins.

Debye et Scherrer furent les inventeurs de la méthode de diffraction sur poudre (Borchardt-Ott, 1995). Le principe de la diffraction des rayons X est basé sur l'interaction du rayonnement X monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  avec un matériau cristallin. Cette interaction obéit à la loi de Bragg:  $2d\sin\theta = n\lambda$ . Où  $d$  est la distance inter réticulaire,  $n$ : est l'ordre de diffraction et  $\theta$  est l'angle de Bragg ( $2\theta$  est l'angle entre le rayon incident et le rayon diffracté) (Gamra, 2012).

Il existe différents montages mais le plus commun étant le montage Bragg-Brentano à parafocalisation. Le type  $\theta - \theta$ , où le tube et le détecteur se déplacent simultanément selon un angle  $\theta$ , est utilisé dans notre étude. Cette géométrie consiste à avoir une focalisation approchée des rayons X. L'échantillon est éclairé avec un faisceau divergent, ce qui permet d'avoir plus d'intensité qu'avec un faisceau fin (Martin, 2012). Comme, dans cette étude, l'échantillon à

analyser est sous forme de poudre déposé sur un porte échantillon. La Figure 10 représente un schéma de la géométrie Bragg-Brentano de type  $\theta - \theta$ .



**Figure 10** Schéma simplifié de la géométrie Bragg-Brentano de type  $\theta - \theta$  (Martin, 2012)

Pour ce type de diffractomètre, la distance entre l'échantillon et le détecteur est constante quel que soit l'angle  $\theta$ . Avec un appareil de type  $\theta - \theta$ , l'échantillon est fixe alors que la source et le détecteur sont mobiles. Ils se déplacent simultanément en sens inverse dans le cercle goniométrique à la vitesse angulaire  $\omega$ . Ces appareils sont généralement plus coûteux car il est difficile d'assurer le déplacement contrôlé du tube à rayons X qui est relativement lourd.

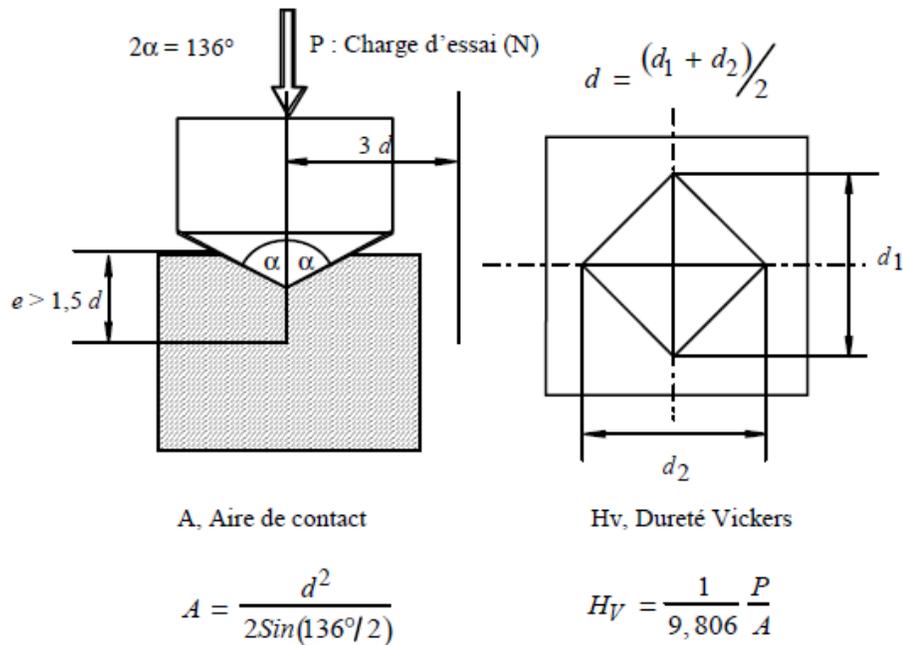
L'évolution de phase de la vitrocéramique a été identifiée par diffraction des rayons X (XRD, modèle PANalytical AERIS) en utilisant  $\text{Cu K}\alpha$  rayonnement à une vitesse de balayage de  $4^\circ/\text{min}$  entre les angles de diffraction ( $2\theta$ ) de  $5$  à  $80^\circ$  pour tous les échantillons de poudre. Après avoir obtenu les motifs de diffraction, les phases cristallines de vitrocéramique ont été déterminées par analyse logicielle (HighScore). Le type d'appareil utilisé permet d'analyser des échantillons sous forme de poudre dont la granulométrie doit être inférieure à  $75$  micromètres. Il possède trois portes échantillons pouvant recevoir les quantités d'échantillon de  $0,1$ ,  $1$  ou  $2$  g.

#### 4.6.4 Test de microdureté de Vicker

Les essais dits de « dureté » mesurent la pression moyenne de contact des matériaux, lors de l'enfoncement d'un indenteur (conique, pyramidal ou sphérique) sur une surface plane. La dureté est évaluée après retrait de l'indenteur, à partir de la mesure de la dimension de l'empreinte de l'indenteur, ou pendant l'essai à partir de la courbe d'indentation qui lie la profondeur d'indentation à la charge appliquée, c'est donc bien une manière de caractériser le comportement plastique du matériau.

La valeur de dureté est un nombre (la pression moyenne de contact exprimée en  $\text{kgf}/\text{mm}^2$ ) suivi d'un sigle H (pour dureté – Hardness en anglais) et d'un indice qui indique le type de pénétrateur utilisé (V pour Vickers ou B pour Brinell, par exemple) (Cours de mécanique des matériaux).

L'indenteur de l'essai Vickers est une pyramide à base carrée. L'angle des faces est précisément défini par les normes ( $136^\circ$ ). Le schéma de principe de cet essai est donné à la Figure 11. La dureté est le rapport de la force appliquée (exprimée en Kgf) sur la surface de contact (exprimée en millimètres carrés), c'est à dire la pression moyenne dans le contact. L'aire de contact est estimée à partir de la dimension de l'empreinte après retrait de l'indenteur. L'épaisseur de l'échantillon doit être supérieure à 1.5 fois la diagonale des empreintes (environ 7.5 fois la profondeur  $h$ ) et la distance entre les centres de deux empreintes supérieures à six fois la diagonale des empreintes. En deçà de ces limites, les empreintes de dureté interagissent.



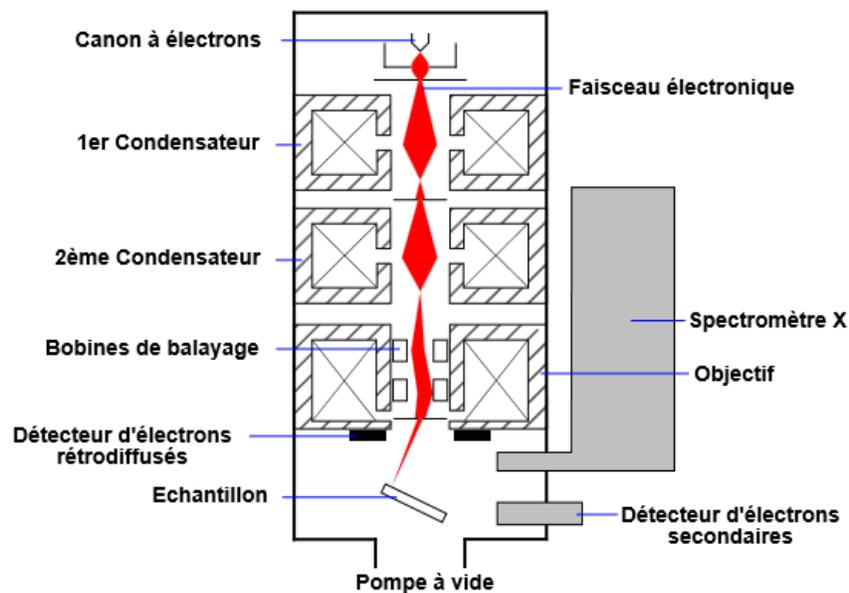
**Figure 11** Schéma de principe de l'essai Vickers, tiré du cours de mécanique de matériaux par Pommier, Paris

Pour la mesure de la dureté Vickers, un testeur de micro-dureté (DHV-1000-CCD, Pékin) avec une charge normale à 0,5 kg (temps de maintien de la charge: 10 s) a été utilisé. Cinq indentations ont été développées sur chaque échantillon, puis la dureté moyenne a été calculée en HV puis en GPa.

#### 4.6.5 Microscopie électronique à balayage

Depuis une vingtaine d'années plusieurs compagnies ont contribué à améliorer les microscopes électroniques à balayage intégrant la capacité de faire des observations sous de faibles pressions de gaz. D'ailleurs, ces types d'appareils sont divisés en trois principales familles: la microscopie électronique environnementale (ESEM), la microscopie électronique à balayage à pression variable (MEB-PV) et la microscopie électronique humide (faisant référence à la capacité d'imager dans une chambre emplie uniquement de vapeur d'eau).

La microscopie électronique à balayage, ou SEM pour (*Scanning Electron Microscopy*) en anglais, permet de former des images de très haute résolution spatiale par interaction électrons-matière. En effet, l'observation de nanostructures en microscopie optique est limitée par la diffraction et par conséquent par la longueur d'onde employée, l'ouverture numérique du système et la qualité des optiques utilisées. Les microscopes optiques les plus performants atteignent une résolution maximale de l'ordre de  $0,2 \mu\text{m}$ , contre  $1,2 \text{ nm}$  pour le dispositif MEB (Assaini, 2020).



**Figure 12** Principe de mesure et fonctionnement d'un MEB (Assaini, 2020)

Contrairement au MET et au microscope optique, l'image n'est pas formée par une lentille objective. L'image est formée de manière séquentielle en balayant la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons (Figure 12). Le MEB fournit des images de la surface en relation avec le mode de diffusion des électrons par l'échantillon. Le nombre d'électrons secondaires et rétrodiffusés émis varie en fonction du point d'impact du faisceau d'électrons sur la surface. Ces électrons sont détectés par des détecteurs. Une image est obtenue en relation avec l'intensité du

courant électrique produit en chaque point de la surface. On arrive donc à obtenir une topographie de l'échantillon.

Les différentes particules émises, électrons secondaires, rétrodiffusés et photons X offrent un choix multiple d'analyses. Une analyse en fluorescence X locale peut être réalisée sur une zone rectangulaire ou sur un point de l'échantillon permettant d'en faire ressortir la composition chimique.

La morphologie cristalline de la vitrocéramique a été caractérisée par la microscopie électronique à balayage par émission de champ (Hitachi (SU1510) et Bruker (Quantax)).



## 5 RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 5.1 Caractérisation de l'AS

#### 5.1.1 Analyse granulométrique

Les résultats de l'analyse de la granulométrie des résidus miniers avant et après broyage sont présentés respectivement sur les Tableaux 12 et 13. Avant broyage, près de 50% du matériel présente une taille de particules inférieure à 45 µm. Le matériel possède une fraction extrêmement fine et une fraction très grossière compte tenu du P<sub>80</sub> qui frôle les 425 µm. Après broyage, l'on constate que près de 90% du matériel possède une taille inférieure à 45 µm.

**Tableau 12** Analyse granulométrique par Rotap sur l'aluminosilicate homogénéisé (avant le broyage)

<b>Dimension (µm)</b>	<b>Masse retenue (%)</b>	<b>Cumulatif passant (%)</b>
2800	0,0	100,0
2360	0,1	99,9
1700	0,7	99,2
1180	2,3	96,8
850	4,5	92,3
600	5,7	86,5
425	6,0	80,6
300	6,5	74,1
212	6,0	68,2
150	6,5	61,7
106	4,5	57,3
75	5,0	52,3
53	4,0	48,2
45	0,2	48,1
Panne	48,1	0,0
TOTAL	100,0	

**Tableau 13** Analyse granulométrique par Rotap sur l'aluminosilicate homogénéisé (après le broyage)

<b>Dimension (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Masse retenue (%)</b>	<b>Cumulatif passant (%)</b>
2800	0,0	100,0
2360	0,0	100,0
1700	0,0	100,0
1180	0,0	100,0
850	0,0	100,0
600	0,0	100,0
425	0,0	100,0
300	0,32	100,0
212	0,91	99,68
150	1,32	98,77
106	1,96	97,45
75	3,15	95,49
53	4,0	92,34
45	2,22	90,12
Panne	90,12	0,0
TOTAL	100,0	

### 5.1.2 Analyse chimique

Les Tableaux 14 et 15 présentent respectivement les analyses ICP-OES et XRF-SQ de l'AS après broyage. Comme les résultats du Tableau 14 le montrent, les teneurs en lithium restent très faibles, en général moins de 1%. Ceci était attendu car le procédé d'extraction de NMX vise à extraire le plus possible de lithium à partir du minerai de spodumène exploité afin de produire de l'hydroxyde de lithium destiné au marché des batteries lithium-ion. Ce qui justifie l'abandon des vitrocéramiques LAS comme voie de valorisation de l'AS.

**Tableau 14 Teneurs en Li et en Li<sub>2</sub>O des différentes fractions granulométriques du résidu AS broyé (ICP-OES)**

Fractions	Li (%)	Li <sub>2</sub> O (%)
Alimentation	0,50	1,08
- 45 µm après broyage	0,60	1,29
+ 45 µm après broyage	0,48	1,03
- 45 µm	0,34	0,73
+ 45 µm - 75 µm	1,19	2,56
+ 75 µm - 106 µm	1,08	2,32
+ 106 µm - 150 µm	0,87	1,87
+ 150 µm - 212 µm	0,65	1,40
+ 212 µm - 300 µm	0,41	0,88
+ 300 µm - 425 µm	0,30	0,65
+ 425 µm - 600 µm	0,24	0,52
+ 600 µm - 850 µm	0,24	0,52
+ 850 µm - 1.18 mm	0,26	0,56
+ 1.18 mm - 1.7 mm	0,65	1,40
+ 1.7 mm - 3.35 mm	0,66	1,42

Le Tableau 15 présente l'analyse chimique de chaque fraction granulométrique de l'AS après broyage. Ceci permet d'avoir une idée sur les concentrations en certains composants chimiques en fonction de la tranche granulométrique. Néanmoins, pour la suite des travaux et pour faciliter la fusion du matériel (réduire le temps de fusion), la fraction broyée à 45 µm a été privilégiée.

**Tableau 15 Granulochimie des différentes fractions du résidu AS broyé (XRF-SQ)**

	Alimentation	-45 um	+45 um -75 um	+75 um -106 um	+106 um -150 um	+150 um -212 um	+212 um -300 um	+300 um -425 um	+425 um -600 um	+600 um -850 um	+850 um -1.18 mm	+1.18 mm -1.7 mm	+1.7 mm -3.35 mm	-45 um après broyage	+45 um après broyage
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,20%	26,86%	24,45%	22,52%	18,01%	15,00%	12,73%	11,10%	10,03%	9,51%	9,16%	11,16%	13,24%	17,39%	8,87%
CaO	0,22%	0,05%	0,28%	0,27%	0,27%	0,26%	0,26%	0,20%	0,26%	0,29%	0,43%	1,05%	4,59%	0,30%	0,44%
Cl							0,02%								
CuO			0,01%	97 PPM	67 PPM	44 PPM	45 PPM	36 PPM	31 PPM		34 PPM	45 PPM	0,01%		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,79%	0,81%	0,86%	0,79%	0,69%	0,62%	0,57%	0,58%	0,65%	0,71%	0,84%	1,32%	4,02%	0,70%	1,05%
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01%	0,01%	0,02%	0,01%	77 PPM	64 PPM	52 PPM	49 PPM	48 PPM	46 PPM	37 PPM	64 PPM	47 PPM	84 PPM	39 PPM
K <sub>2</sub> O	0,45%	0,07%	0,28%	0,38%	0,49%	0,62%	0,84%	1,00%	1,15%	1,22%	1,21%	0,97%	0,69%	0,71%	0,81%
Li <sub>2</sub> O	1,08%	0,73%	2,56%	2,32%	1,87%	1,40%	0,88%	0,65%	0,52%	0,52%	0,56%	1,40%	1,42%	1,29%	1,03%
MgO			0,17%		0,11%	0,09%	0,08%	0,10%	0,10%	0,09%	0,17%	0,31%	1,02%	0,08%	0,15%
MnO	0,06%	0,01%	0,06%	0,07%	0,06%	0,07%	0,08%	0,10%	0,11%	0,14%	0,13%	0,16%	0,33%	0,06%	0,21%
Na <sub>2</sub> O	0,54%		0,23%	0,66%	1,10%	1,46%	2,00%	1,83%	1,41%	0,87%	0,54%	0,34%	0,33%	0,71%	1,37%
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01%	17 PPM	0,01%	0,03%	0,03%	0,03%	0,02%	0,02%	0,01%	69 PPM	50 PPM	57 PPM	36 PPM	0,01%	0,03%
NiO			43 PPM	39 PPM	34 PPM			36 PPM			39 PPM		52 PPM	39 PPM	42 PPM
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			0,03%	0,03%					0,04%	0,04%	0,04%	0,04%		0,04%	
Rb <sub>2</sub> O	0,03%	51 PPM	0,02%	0,02%	0,02%	0,03%	0,04%	0,05%	0,07%	0,07%	0,07%	0,05%	0,04%	0,03%	0,04%
SiO <sub>2</sub>	71,35%	66,06%	67,29%	69,52%	74,64%	78,50%	80,96%	83,18%	84,39%	85,27%	85,17%	80,08%	64,10%	75,53%	85,42%
SO <sub>3</sub>	0,65%	0,50%	0,60%	0,35%	0,26%	0,22%	0,18%	0,14%	0,22%	0,28%	0,45%	0,99%	4,29%	0,60%	0,15%
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				0,01%	0,01%	0,01%	0,01%								0,02%
TiO <sub>2</sub>			0,02%		0,03%	0,03%	0,02%	0,03%	0,02%	0,03%	0,04%	0,08%	0,33%	0,03%	0,04%
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>													0,04%		
ZnO	0,01%	0,00%	0,01%	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%	0,01%	0,01%	0,01%	0,02%	0,01%	0,03%
ZrO <sub>2</sub>	0,12%		0,00%	0,23%	0,24%	0,14%	0,24%	0,19%	0,29%	0,20%	0,33%	0,49%	0,67%		0,02%
PAF	3,49%	4,89%	3,09%	2,75%	2,12%	1,49%	1,02%	0,79%	0,71%	0,74%	0,84%	1,53%	4,86%	2,50%	0,31%
TOTAL	100,01%	99,99%	99,98%	99,98%	99,97%	99,99%	99,97%	99,98%	100,00%	99,99%	99,99%	99,97%	99,99%	99,99%	99,99%

## 5.2 Coefficient d'expansion thermique (CET)

Le coefficient d'expansion thermique pour chacune des vitrocéramiques a été déterminé grâce aux graphes issus de l'analyseur thermomécanique TMA Q400 et aussi par la formule suivante :

**Équation 5**                     $\Delta L = \alpha * L_0 * \Delta T$

$\alpha$       Coefficient de dilatation linéaire (K<sup>-1</sup>) du solide

$L_0$       Longueur initial

$\Delta T$       Variation de température

En choisissant comme températures 200°C et 300°C et en utilisant l'équation issue de la régression linéaire de chacun des graphes du TMA, le CET moyen (23–400 °C) a été calculé et celui-ci varie entre 2,94 à 8,44 x 10<sup>-6</sup>/°C.

Les données issues du Tableau 16 montrent la variabilité du coefficient de dilatation thermique en fonction des traitements thermiques subit par les différents sous-échantillons de VC32, VC37 et VC39. Cela permet d'en déduire que la variation du temps de nucléation durant les traitements thermiques a eu un impact sur la nature et la morphologie des phases cristallines et, par la même occasion, a une incidence sur les valeurs de CET. En se basant sur les données obtenues, il n'en ressort aucune corrélation (linéaire, exponentielle, etc.) directe entre le temps de nucléation et le coefficient d'expansion thermique. Néanmoins, en fonction des traitements thermiques qu'ont subi chacun des sous-échantillons, les vitrocéramiques présentant un faible CET ont pu être identifiées et les données sont résumées au Tableau 17 ci-dessous.

**Tableau 16** Calculs de coefficient thermique en fonction des traitements thermiques

Sous-échantillon	Longueur initial Lo ( $\mu\text{m}$ )	Équation	$\alpha$
VC-32 TT2	3982.6	$y = 0,017x - 0,7417$	$4,27 \times 10^{-6}$
VC-32 TT3	3087.4	$y = 0,0091x - 0,4587$	$2,95 \times 10^{-6}$
VC-32 TT4	3227.1	$y = 0,0128x - 0,553$	$3,97 \times 10^{-6}$
VC-32 TT5	3772.9	$y = 0,0151x - 0,7048$	$4,00 \times 10^{-6}$
VC-37 TT1	2990.2	$y = 0,0099x - 0,4449$	$8,44 \times 10^{-6}$
VC-37 TT2	4815.6	$y = 0,0176x - 0,9047$	$3,65 \times 10^{-6}$
VC-37 TT3	4551.1	$y = 0,0177x - 0,8227$	$3,89 \times 10^{-6}$
VC-37 TT4	3823.4	$y = 0,0122x - 0,5647$	$3,19 \times 10^{-6}$
VC-37 TT5	2934.6	$y = 0,0104x - 0,3773$	$3,54 \times 10^{-6}$
VC-39 TT1	-	-	-
VC-39 TT1 reprise	-	-	-
VC-39 TT2	2473.3	$y = 0,0088x - 0,5301$	$3,56 \times 10^{-6}$
VC-39 TT3	2440.6	$y = 0,0094x - 0,2456$	$3,85 \times 10^{-6}$
VC-39 TT4	3776.6	$y = 0,0121x - 0,536$	$3,20 \times 10^{-6}$

**Tableau 17** Comparaison des valeurs de CET pour différents traitements (VC37/VC32/VC39)

Sous-échantillon	Traitement de nucléation	Traitement de cristallisation	$\alpha$
VC-37 TT2	800°C et 10 h	1000°C et 2 h	$3,65 \times 10^{-6}$
VC-32 TT3	700°C et 5 h	900°C et 2 h	$2,95 \times 10^{-6}$
VC-39 TT2	700°C et 15 h	900°C et 2 h	$3,56 \times 10^{-6}$

Les valeurs de CET de VC37 (vitrocéramique de référence) restent légèrement plus élevées que celles des vitrocéramiques VC32 et VC39 ayant été produites à base du résidu d'AS de NMX. Ainsi, cela démontre à quel point la composition de la formulation est un paramètre très important et incontournable pour l'obtention de vitrocéramique à faible coefficient thermique. Des trois vitrocéramiques mentionnées dans le tableau ci-dessus, nous pouvons donc identifier facilement celle qui présente le plus faible coefficient d'expansion thermique à savoir VC-32 TT3 avec une valeur de  $2,95 \times 10^{-6}$ . De telles valeurs de CET de l'ordre de  $10^{-6}$  sont encourageantes car elles peuvent se comparer à beaucoup de vitrocéramiques déjà commercialisées. Des valeurs négatives à positives ( $-3,78$  à  $18,3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) de coefficient de dilatation thermique peuvent

être obtenues pour le cas des vitrocéramiques composées du système MAS (Bengisu et Brow, 2003; Garcia-Moreno *et al.*, 2010). Aussi, en se référant aux Tableaux 2, 3 et 4 dans la section revue de littérature, les valeurs de coefficient de dilatation des vitrocéramiques qui y sont mentionnées sont toutes de l'ordre  $10^{-6}$ .

### 5.3 Spectroscopie UV-Visible

Selon les données obtenues au spectromètre UV-Visible, la formulation de référence (VC37) ne contenant aucun résidu présente des échantillons plus transparents que les autres VC32 et VC39. Ce résultat était attendu car les réactifs utilisés pour effectuer la formulation de VC37 sont des réactifs purs tandis que les deux autres (VC32 et VC39) contiennent dans leurs formulations une part de notre échantillon d'AS (contenant des impuretés tel qu'indiqué à la section 4.2). Le Tableau 18 et la Figure 13 synthétisent les informations liées aux sous-échantillons de vitrocéramiques présentant les taux de transmittance les plus élevés.

**Tableau 18** Sous-échantillons de vitrocéramiques présentant le plus fort taux de transparence

VC	Nucléation	Cristallisation	Transmittance
VC32 TT4	700°C et 10 h	900°C et 2 h	64%
VC37 TT1	800°C et 20 h	1000°C et 2 h	80%
VC39 TT3	700°C et 20 h	900°C et 2 h	74%

Ces résultats viennent soutenir les hypothèses de départ à savoir que la transparence des vitrocéramiques est liée au traitement thermique que celles-ci ont subi, mais aussi à la composition chimique du verre parent. La présence d'impuretés comme le fer dans la formulation du verre de base, due à l'utilisation d'AS, contribue à rendre moins transparentes les vitrocéramiques (VC32 et VC39) (couleur verdâtre foncée).

Par exemple, pour la construction du vitrage de la pyramide du Louvre en 1984, afin de répondre à l'objectif de transparence sans coloration, le verre a dû être purifié et décoloré en enlevant tous les oxydes ferreux et ferriques qui donnent la couleur verte (Gouge, 2009). Des oxydes métalliques ont été ajoutés au sable de Fontainebleau pour obtenir une qualité de verre optique. La fabrication a nécessité un four spécial avec fusion électrique, qui réduit les oxydes de fer et leur incidence verte en transparence (Gouge, 2009).

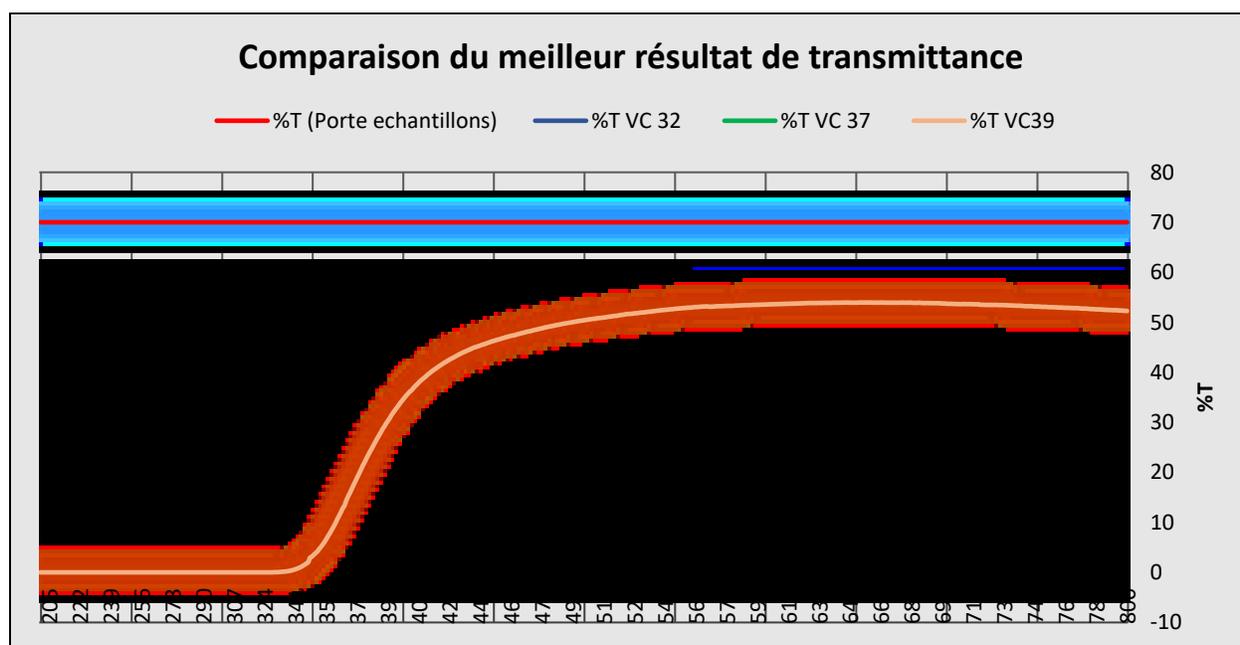


Figure 13 Comparaison des meilleures transmittances des sous-échantillons de vitrocéramiques

## 5.4 Densité

Les valeurs de densité des sous-échantillons de vitrocéramique sont présentées au Tableau 19. La densité du verre de base varie de 2,47 à 2,59 g/cm<sup>3</sup>, tandis que la densité des verres ayant subi les traitements thermiques varie de 2,48 à 3,12 g/cm<sup>3</sup>. Cette variation de densité démontre que les différents sous-échantillons de vitrocéramiques ont subi une modification sur le plan structural et qu'il y a probablement naissance de cristaux.

**Tableau 19 Densités (en g/cm<sup>3</sup>) des sous-échantillons de vitrocéramique**

Échantillons	VC37	VC32	VC39
TT1	2,5451	2,5336	3,0345
TT2	2,5668	2,4843	2,6412
TT3	2,5329	2,615	2,6211
TT4	2,5107	2,596	3,1216
TT4	2,4605	2,5839	2,6284

Les densités obtenues pour les sous-échantillons de vitrocéramiques se situent dans la même plage que celles des vitrocéramiques qui sont déjà commercialisées ou en stade expérimentale. Au Tableau 3, quelques exemples de vitrocéramiques commercialisées comme Macor, Fotoceram et Foturan présentent respectivement des densités de 2,52 g/cm<sup>3</sup>, 2,40 g/cm<sup>3</sup> et 2,41 g/cm<sup>3</sup>.

Cette caractéristique est importante dans le choix des matériaux isolants mais devrait être complétée par la prise en compte d'autres paramètres à savoir : la capacité thermique et la conductivité thermique des sous-échantillons de vitrocéramiques.

La Figure 14, tirée de Colliard (2021), présente une comparaison des propriétés mécaniques de différents matériaux (céramiques, alliages métalliques, composites, polymères, bois) en termes de rigidité et de légèreté. Cette figure illustre également l'importance de l'analyse de la densité car elle est utilisée dans le calcul du module de Young qui est un paramètre non moins important et un peu similaire à la dureté de Vicker.

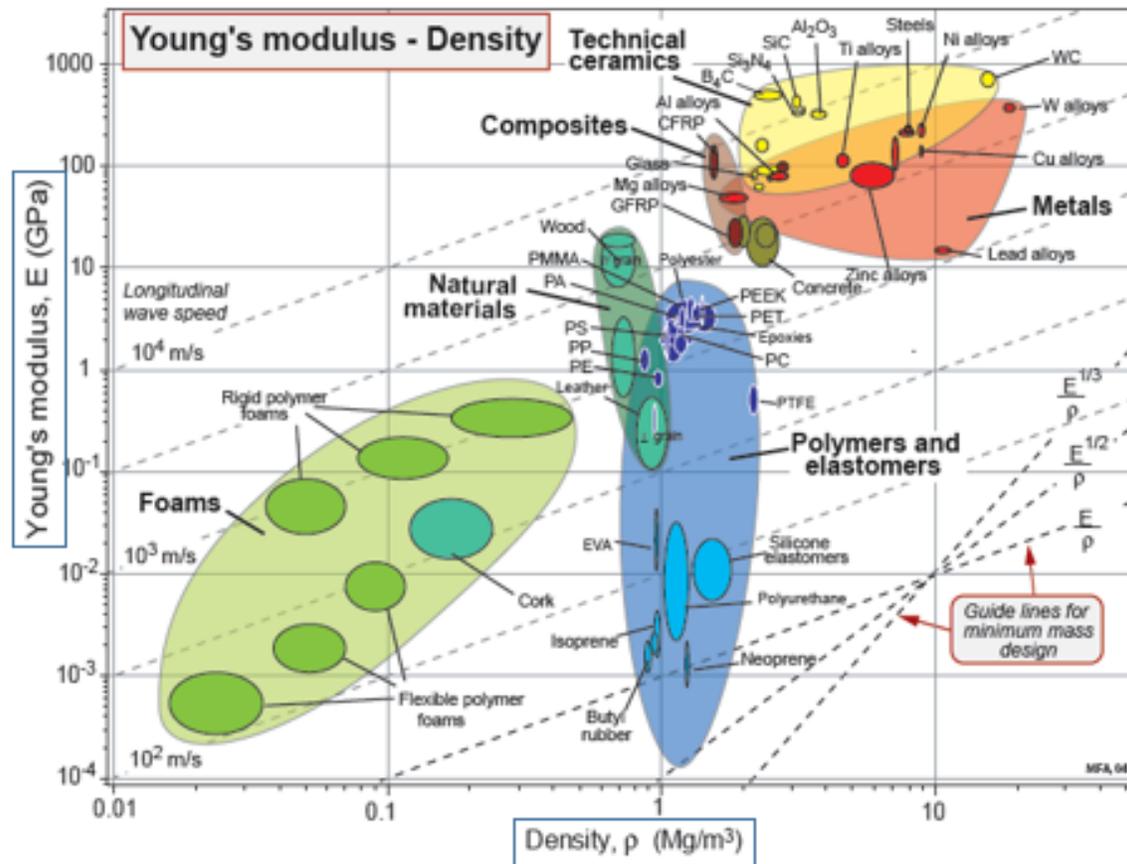


Figure 14 Module de Young en fonction de la densité de différents matériaux (Colliard, 2021), publié sur MetalBlog

## 5.5 Diffraction des rayons X (DRX)

La présence de phase amorphes et de pics sur les graphes issus des analyses de DRX démontre bel et bien la présence de phases cristallines qui se sont développées à la suite des différents traitements thermiques appliqués. Les diffractogrammes DRX pour tous les sous-échantillons de VC32, VC37 et VC39 ont été mis en Annexe. L'analyse révèle que tous les sous-échantillons présentent chacun au moins une phase cristalline telle qu'indiquée au Tableau 20 qui résume les analyses DRX des sous-échantillons de vitrocéramiques. Ce qui distingue les vitrocéramiques entre elles est le nombre de phases cristallines qui se sont développées, ainsi que la nature de ces phases.

Comme le mentionne Naga *et al.* (2006), la présence de certains composants chimiques comme le lithium peuvent contribuer au développement de certaines phases cristallines comme le spodumène. Ce dernier présente des caractéristiques très importantes comme un CTE ultra faible voire négatif, combiné à une bonne durabilité thermique et chimique. Il est utilisé dans l'industrie comme matériaux de four et comme échangeurs de chaleur pour turbines à gaz où la stabilité dimensionnelle et la capacité à résister aux chocs thermiques sont nécessaires (Naga *et al.*, 2006).

En ce qui concerne VC32 TT3 et VC32 TT1 dont la différence se trouve au niveau de la température de maturation ou cristallisation, il s'est avéré que le nombre de phases cristallines a augmenté avec l'apparition de spinelle lorsque la cristallisation a été effectuée à une température de 1000°C au lieu de 900°C.

Pour ce qui est de VC39, le même constat est fait : lorsque le temps de nucléation a été augmenté de 3 à 20 h, cela a favorisé le développement de certaines phases cristallines majeures comme le spodumène, le  $\beta$ -quartz et une faible proportion de dioxyde de zirconium.

**Tableau 20 Synthèse des résultats de l'analyse DRX des différents échantillons de vitrocéramiques**

Phase cristalline	Forme	Formule	VC-32	VC-37	VC-39
Quartz	Hexagonale	Si <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	TT1-TT5	TT1-TT5	TT1-TT4
Cordiérite	Hexagonale	Si <sub>10.08</sub> Al <sub>7.92</sub> Mg <sub>2.72</sub> Fe <sub>1.28</sub> O <sub>36</sub>	TT1,TT2,TT3	TT1-TT5	
	Orthorhombique	Mg <sub>7.09</sub> Fe <sub>0.54</sub> Al <sub>15.32</sub> Si <sub>19.18</sub> O <sub>75.40</sub>			TT5
(MgAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ).6	Hexagonale	Al <sub>1.20</sub> Mg <sub>0.60</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>1.80</sub>	TT1,TT3,TT4,TT5		
Antimoine	Cubique	Sb <sub>1</sub>			TT1,TT2
Antimoine III	Cubique	Sb <sub>32</sub> O <sub>64</sub>	TT1-TT5 (<10%)		
Spodumène	Monoclinique	Si <sub>8</sub> Al <sub>4</sub> Li <sub>4</sub> O <sub>24</sub>			TT3
Spodumène II	Tétraгонаle	Li <sub>4</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>24</sub>	TT4,TT5		TT5
Spodumène III	Hexagonale	Li <sub>1</sub> Al <sub>1</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	TT4-TT5 (<2%)		TT2
Cristobalite II	Monoclinique	Si <sub>8</sub> O <sub>16</sub>		TT1-TT5	
Moganite	Monoclinique	P <sub>6</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>24</sub>		TT4 (30%)	
Spinel	Cubique	Mg <sub>8</sub> Al <sub>16</sub> O <sub>32</sub>	TT1	TT3-TT5 (<7%)	
		Fe <sub>1.84</sub> Mg <sub>5.60</sub> Al <sub>15.77</sub> O <sub>32</sub>			TT2,TT5
Anatase	Tétraгонаle	Ti <sub>4</sub> O <sub>8</sub>			TT3
ZrO <sub>2</sub>	Tétraгонаle	Zr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	TT1-TT5	TT1-TT5	TT1-TT5

La comparaison est d'autant plus notable entre VC39 TT3 et VC39 TT5 qui se distinguent tous les deux par leurs températures de cristallisation à savoir 900°C et 1000°C.

VC39 TT5 présente encore plus de phases cristallines avec l'apparition de la cordiérite en plus du spodumène et du spinelle.

Ainsi, ces résultats viennent donc confirmer que la variation des temps de nucléation et de cristallisation influence significativement la nature des phases cristallines qui se développent lors du processus d'élaboration de la vitrocéramique.

## 5.6 Test de microdureté de Vicker

Le test de microdureté de Vicker a été appliqué sur nos différents sous-échantillons de vitrocéramiques au sein du laboratoire d'analyse de l'Université Laval. Les valeurs de dureté ont été évaluées à l'aide d'un pénétrateur Vickers et les résultats sont compilés au Tableau 21.

**Tableau 21 Dureté de Vickers (GPa) des échantillons en fonction des traitements thermiques**

TTT	VC-32	VC-39	VC-37
TT1	5,82	ND	5,46
TT2	5,88	5,53	5,79
TT3	6,19	5,72	5,78
TT4	6,09	5,73	5,45
TT5	5,96	5,67	4,84

Les sous-échantillons de VC-32 présentent les plus fortes valeurs de dureté. Cela pourrait s'expliquer par la nature des cristaux qui se sont développés lors de la phase de traitement thermique. Comme il a déjà été mentionné, VC-32 et VC-39 contiennent dans leur formulation respectivement 60% et 10% de résidu d'aluminosilicate contribuant ainsi à la naissance de différentes phases cristallines lors de l'étape de traitement thermique. Parmi ces phases cristallines, la présence de spodumène, de cordiérite, de spinelle et de quartz contribue

énormément à rendre les sous-échantillons de VC-32 plus résistants. Ce qui se reflète d'ailleurs sur les valeurs obtenues lors du test de Vicker. Les valeurs de Vicker pour VC39 et VC37 sont assez similaires et varient dans la même gamme de plage (5-6 GPa). Dans Han *et al.* (2018), des valeurs de dureté variant de 6,85 à 8,61 GPa ont été obtenues pour les vitrocéramiques produites. En comparaison à ces résultats et à d'autres trouvés dans la littérature, les valeurs de VC32, VC37 et VC39 restent inférieures mais il n'en demeure pas moins que celles-ci soient intéressantes surtout pour des vitrocéramiques produites à base de résidus. De plus, selon Ananthanarayanan *et al.* (2010), les matériaux avec une composition du système LMAS (Lithium-Magnésium-Aluminium-Silicium) peuvent présenter des valeurs de microdureté allant de 4,8 GPa à 8,5 GPa. Ainsi, ces données viennent soutenir les résultats de dureté obtenus pour les différents échantillons de vitrocéramique produits (VC32, VC37 et VC39). Ces résultats peuvent être encore améliorés en optimisant tant au niveau de la formulation que sur certains paramètres dans le processus d'élaboration de la vitrocéramique (le temps et la température sont les deux paramètres de contrôle significatifs à l'étape du traitement thermique). Le Tableau 22 ci-dessous présente quelques valeurs de microdureté de vitrocéramiques produites à partir de résidus provenant de l'industrie métallurgique.

**Tableau 22 Valeurs de microdureté pour des vitrocéramiques faites à base de résidus métallurgiques, adapté de Rawlings et al. (2006)**

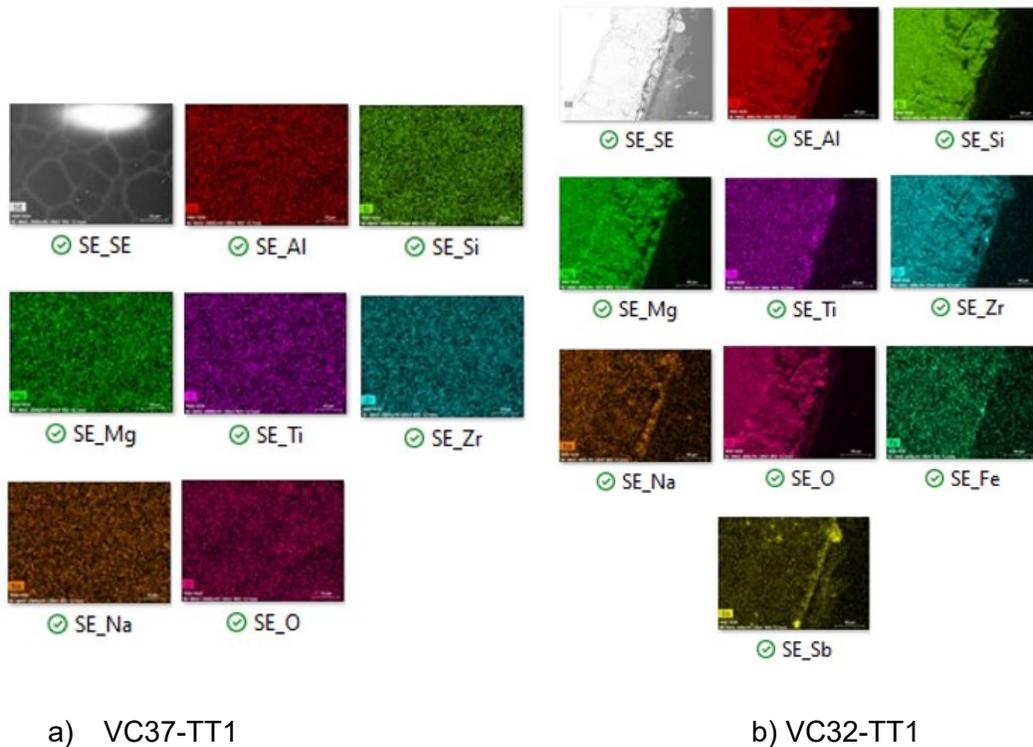
<b>Composition du matériel</b>	<b>Méthode</b>	<b>Phase cristalline principale</b>	<b>Microdureté</b>
Laitier de haut fourneau + 5%TiO <sub>2</sub>	Conventionnelle	Solution solide de melilite, i.e. gehlenite et akermanite	10 GPa
60% BOF scories + 35% sable + 5% Na <sub>2</sub> O	Conventionnelle	Augite/wollastonite	7,8±0,2 GPa
Laitier de haut fourneau	Conventionnelle	Melilite et larnite (Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> )	5,5±0,1 GPa
80% SiO <sub>2</sub> + 20% Li <sub>2</sub> O + 20 wt% laitier de haut fourneau	Conventionnelle	Lithium disilicate (Li <sub>2</sub> O.2SiO <sub>2</sub> ), lithium aluminium silicate (Li <sub>2</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ), et wollastonite	5,78 GPa
Silceram, laitier de haut fourneau de fer (SCR25-76)	Conventionnelle/ Technologie des poudres/frittage	Diopside	7 GPa
Cendres volantes d'aciérie (10–30%) + cendre de tourbe (90–70%) avec 20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> plaquettes	Technologie des poudres/frittage	Glass matrix (quartz, diopside, et augite), franklinite (ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) et alumina platelets	4,7 GPa

## 5.7 Microscopie électronique à balayage

Les résultats au MEB des différents sous-échantillons de vitrocéramiques n'ont pas pu révéler les microstructures des phases cristallines présentes dans la matrice vitreuse. Cela s'explique notamment par le fait que le microscope électronique à balayage soit limité à la taille du zoom de l'ordre du micromètre. Avec un tel pourcentage de transmittance allant jusqu'à 90%, cela démontre que la taille des cristaux doit être tellement infime, de l'ordre du nanomètre, permettant ainsi aux vitrocéramiques de laisser passer la lumière incidente.

Avec de telles tailles, la structure des cristaux n'a pas pu être décelée au MEB. Néanmoins, il a été possible de faire une cartographie des composants chimiques à différentes sections sur chacun des sous-échantillons de vitrocéramiques.

Pour explorer la distribution des composants dans les sous-échantillons de vitrocéramiques, les sous-échantillons de VC32-TT1 et VC37-TT1 ont été caractérisés par une analyse SEM-EDS, comme le montre la Figure 15 ci-dessous. Les composants chimiques identifiés sont répartis uniformément dans toute la zone des échantillons VC32-TT1 (Al, Si, Mg, Ti, Zr, Na, Fe, Sb) et VC37-TT1 (Al, Si, Mg, Ti, Zr, Na) et aucune concentration d'un élément particulier n'a été détectée. Ces résultats peuvent se comparer à ceux obtenus par Han *et al.* (2018), avec la répartition uniforme des principaux composants chimiques. Cela signifie donc que les étapes de productions de vitrocéramiques ont été bien respectées et que les échantillons de vitrocéramiques (VC32, VC37 et VC39) ne contiennent aucune irrégularité.



**Figure 15** Cartographie des composants chimiques : Cas de VC37-TT1 et de VC32-TT1

Les composants chimiques identifiés ci-haut sont les mêmes que ceux entrants dans la composition des verres parents ayant permis d'obtenir les vitrocéramiques VC32-TT1 et VC37-TT1. Comme le montre la Figure 15, le fer apparaît au niveau de VC32-TT1 parce que du résidu d'aluminosilicate de NMX a été utilisé dans sa formulation pour la production du verre parent de VC32. Comparativement à cette dernière, VC37-TT1 provient du traitement thermique de la vitrocéramique de référence VC37 qui elle, a été élaborée par une formulation ne contenant que des réactifs purs d'où le fait qu'il y ait une absence du fer.



## 6 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

### 6.1 Conclusions

En conclusion, les objectifs spécifiques définis au départ ont été atteints, à savoir : i) Effectuer une recherche bibliographique sur les vitrocéramiques, ii) Caractériser l'aluminosilicate issu du procédé de NMX, iii) Élaborer un procédé expérimental pour la fabrication des vitrocéramiques, iv) Effectuer des tests de formulation et de fabrication de vitrocéramiques afin de mieux comprendre le procédé, v) Choisir une catégorie de vitrocéramique à produire dans laquelle l'Aluminosilicate (AS) sera utilisé et en, vi) Caractériser les vitrocéramiques produites et les comparer avec des vitrocéramiques existantes sur le marché.

L'utilisation de l'AS dans la fabrication de verre a été éliminée car les premiers tests ont révélé que les verres issus des formulations contenant l'AS, présentent un aspect verdâtre foncé voire noir, rendant ceux-ci presque opaques et moins attrayants sur le marché. Il a plutôt été conclu de poursuivre les travaux de recherche en visant la vitrocéramique comme voie de valorisation, celle-ci présentant plus d'avantages à cause de ses propriétés mécaniques, thermiques et chimiques. La recherche bibliographique a permis d'identifier les paramètres de contrôles importants dans la production de vitrocéramiques. En plus, grâce aux informations obtenues par le biais de l'étude de marché sur la vitrocéramique, celle de type MAS a été privilégiée. Cela a permis d'identifier et de prendre pour modèle un article (référé section 4.3.1) parmi ceux qui traitent de vitrocéramiques MAS. La caractérisation des vitrocéramiques, produites à base de formulations contenant de l'AS, a montré des résultats plus que satisfaisants. En plus, la formulation avec l'ajout de 60% d'AS a présenté de bons résultats lors de la caractérisation des sous-échantillons de vitrocéramiques. Parmi les meilleurs résultats, il y a VC32 TT3 et VC32 TT4 qui présentent respectivement les caractéristiques suivantes : 6,19 GPa et 6,09 GPa pour la dureté, 2,62 g/cm<sup>3</sup> et 2,60 g/cm<sup>3</sup> pour la densité, 2,95 x 10<sup>-6</sup> et 3,97 x 10<sup>-6</sup> k pour le CET et sont tous deux classés semi-transparents (transmittance d'environ 65%). Ces résultats peuvent se comparer aux données caractéristiques de certaines vitrocéramiques commercialisées mentionnées aux Tableaux 2 et 3 de la section 2.7.2 dans la partie revue de littérature. Ainsi, les résultats obtenus

viennent confirmer que l'AS de NMX peut être valorisé dans la production de vitrocéramique de type MAS. Néanmoins, il faudrait noter que ces travaux peuvent être améliorés et que d'autres pistes de valorisation de l'AS dans la fabrication d'autres types de vitrocéramiques (autre que les systèmes LAS, MAS et ZAS), comme mentionnés à la section 2.2 de la partie recherche bibliographique, peuvent être explorées.

## 6.2 Perspectives et recommandations

L'hypothèse de valorisation de l'AS de NMX en vitrocéramiques a pu être vérifiée, néanmoins des travaux restent à faire afin d'approfondir ce qui a été développé jusqu'à présent. Parmi les travaux qui peuvent être effectués à la suite de la présente étude :

- L'optimisation de la formulation (ratio en nombre de mole Si/Al/Mg, ratio Zr/Ti) et du processus de traitement thermique afin d'obtenir des vitrocéramiques plus résistantes et transparentes;
- D'autres analyses complémentaires pourraient être faites à savoir : Module de Young, conductivité thermique, capacité thermique, résistance aux substances chimiques (alcalin et acide), microscopie électronique à transmission. Ces analyses viendraient compléter celles déjà faites et soutenir les conclusions qui en sont ressorties.
- La piste de valorisation de l'AS dans des vitrocéramiques de types ZAS (vitrocéramiques produites à partir d'une formulation contenant du zinc, de l'aluminium et du silicium) pourrait être développée;
- D'autres procédés d'élaboration de vitrocéramique peuvent être exploités (élaboration par projection plasma, procédé par pulvérisations, procédé sol-gel) même s'ils nécessitent du matériel bien précis;

- Également, les recherches pourraient aller plus loin en réalisant une étude technico-économique afin d'évaluer l'intérêt commercial de la production de vitrocéramiques à partir de tel type de résidus.



## BIBLIOGRAPHIE

- Ais-Nieisen J., F. Christensen et P.S. Pershan (1982) Smectic - A order at the surface of a nematic liquid crystal: Synchrotron X-ray diffraction. *Physical Review Letters* 48(16): 1107-1130.
- Aissani C. (2020) *Étude des propriétés thermiques et structurales de la vitrocéramique SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O-ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-MgO-ZnO*. Mémoire de Master, Université de Guelma, Algérie, 64 pages.
- Allix M. et L. Cormier (2013) Les vitrocéramiques. *Techniques de l'Ingénieur*. N4802.
- Andrews L.J., G.H. Beall et A. Lempicki (1986) Luminescence of Cr<sup>3+</sup> in mullite transparent glass-ceramics. *Journal of Luminescence* 36(2): 65-74.
- Ananthanarayanan A., Kothiyal G., Montagne L., Revel B. (2010) Études MAS-RMN de verres de silicate de lithium-aluminium (LAS) et de vitrocéramiques ayant des ratios différents Li<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Solid State Chemistry* 183 : 120-127.
- Atkinson D.I. et P.W. Mcmillan (1975) Glass-ceramics with an aligned microstructure. *Journal of Materials Science* 10(11): 2012-2014.
- Auzel F., D. Pecile et D. Morin (1975) Rare-earth doped vitroceraamics – New, efficient, blue and green emitting materials for infrared up-conversion. *Journal of the Electrochemical Society* 122(1): 101-107.
- Basaran C., N. Canikoğlu, H.O. Toplan et N. Toplan (2016) The crystallization kinetics of the MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> glass ceramics system produced from industrial waste. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 125: 695–701.
- Beall G.H. (1991) Chain silicate glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids* 129(1-3): 163-173.
- Bengisu M et Brow R. K. (2003) Effet du chauffage à long terme et du cycle thermique sur la dilatation thermique, la distribution de phase et la microdureté de la vitrocéramique au lithium aluminosilicate. *Journal of Non-Crystalline Solids* 331: 137-144.
- Berthier T., V.M. Fokin et E.D. Zanotto (2008) New large grain, highly crystalline, transparent glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids* 354(15-16): 1721-1730.
- Borchardt-Ott W. (1995) *Crystallography. 3<sup>rd</sup> Edition*. Springer-Verlag, Berlin, Allemagne, 355 pages. ISBN-13:9783642164514.
- Burgner L.L. et M.C. Weinberg (2001) An assessment of crystal growth behavior in lithium disilicate glass. *Journal of Non Crystalline Solids* 279(1) : 28-43.
- Chenu S.B., E. Veron, C. Genevois, G. Matzen, T. Cardinal, A. Etienne, D. Massiot et M. Allix (2014) Nanostructuration réglable de verres et vitrocéramiques gallogermanate de zinc hautement transparents. *Advances Optical Materials* 2: 364-372.
- Colliard C. (2021) Propriété comparées des matériaux. Disponible sur le lien <https://metalblog.ctif.com/2021/12/06/proprietes-comparees-des-materiaux/>, consulté le 2 mars 2021.
- Denry I. et J.A. Holloway (2010) Ceramics for dental applications. *A Review Materials* 3(1): 351-368.

- Dittmer M., C.F. Yamamoto, C. Bocker et C. Rüssel (2011) Crystallization and mechanical properties of MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> glass-ceramics with and without the addition of yttria. *Solid State Sciences* 13(12): 2146-2153.
- Gouge F. (2009) La pyramide du Louvre a 20 ans. Publié sur le site <https://www.lemoniteur.fr/> - édition Abonné, France.
- Gamra T. (2012) *Étude de l'interaction entre un métal de transition et silicium: Effet de la température et de l'implantation ionique*. Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine, Algérie, 151 pages.
- García-Moreno O., A. Fernández, S. Khainakov, R. Torrecillas (2010) Negative thermal expansion of lithium aluminosilicate ceramics at cryogenic temperatures. *Scripta Materiala* 63(2) : 170-173.
- GCM Lab (2011) *La Calorimétrie à Balayage Différentiel (DSC), Volume 2*. N1, Montréal, QC, Canada, 2 pages.
- Ghasemzadeh M., A. Nematì et S. Baghshahi (2012) Effets des agents de nucléation sur la préparation de vitrocéramiques transparentes. *Journal of the European Ceramic Society* 32: 2989-2994.
- Gonçalves M.C., L.F Santos et R.M. Almeida (2002) Rare-earth-doped transparent glass ceramics. *Comptes Rendus Chimie* 5(12): 845-854.
- Guinebretière R. (2006) Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins. *L'actualité Chimique* 387-389: 114-120.
- Han L., J. Song, L. Changwei, L. Jianlei, L. Taoyong, Q. Zhang, L. Zhiwei et L. Anxian (2018) Crystallization, structure and properties of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> highly crystalline transparent glass-ceramics nucleated by multiple nucleating agents. *Journal of the European Ceramic Society* 38(13): 4533-4542.
- Höland W. et G.H. Beall (2002) *Glass Ceramic Technology*. The American Ceramic Society. Westerville, OH, États-Unis, 372 pages.
- Höland W. et G.H. Beall (2012) *Glass-Ceramic Technology*. 2<sup>nd</sup> Edition. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, États-Unis, ISBN 978-0-470-48787-7.
- Höland W., Rheinberger V., Wegner S. et Frank M. (2000) Needle-like apatite-leucite glass-ceramic as a base material for the veneering of metal restorations in dentistry. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine* 11(1):11-17.
- Huang X.P., C.L. Yuan, X.Y. Liu, F. Liu, Q. Feng, J.W. Xu, C.R. Zhou et G.H. Chen (2017) Effets de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur la cristallisation, la frittabilité et les propriétés diélectriques micro-ondes du MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> vitrocéramique. *Journal of Non-Crystalline Solids* 459: 123-129.
- Khalissa A., T. Aitana, A. Chorfa, F. Rubio et J. Rubio (2022) Effect of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on crystallization, structure, microstructure and properties of Li<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> glass ceramics. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 61(2) : 146-159.
- Lemiere A. (2019) *Fibres chalcogénures et tellurites à supercontinuum moyen-infrarouge pour capteurs optiques*. Thèse de doctorat, Université Bourgogne Franche-Comté, France, 162 pages.
- Kisilev A., R. Reifeld et E. Greenberg E. (1984) Spectroscopy of chromium(III) in beta-quartz and petalite-like-transparent glass-ceramics-ligand-field strengths of chromium(III). *Chemical Physics Letters* 105(4): 405-408.

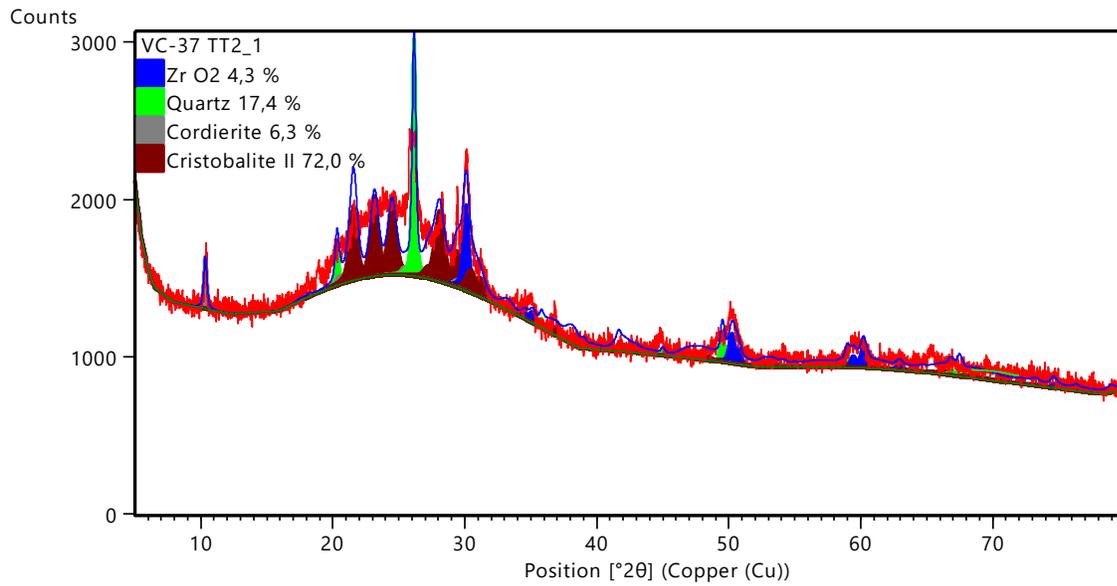
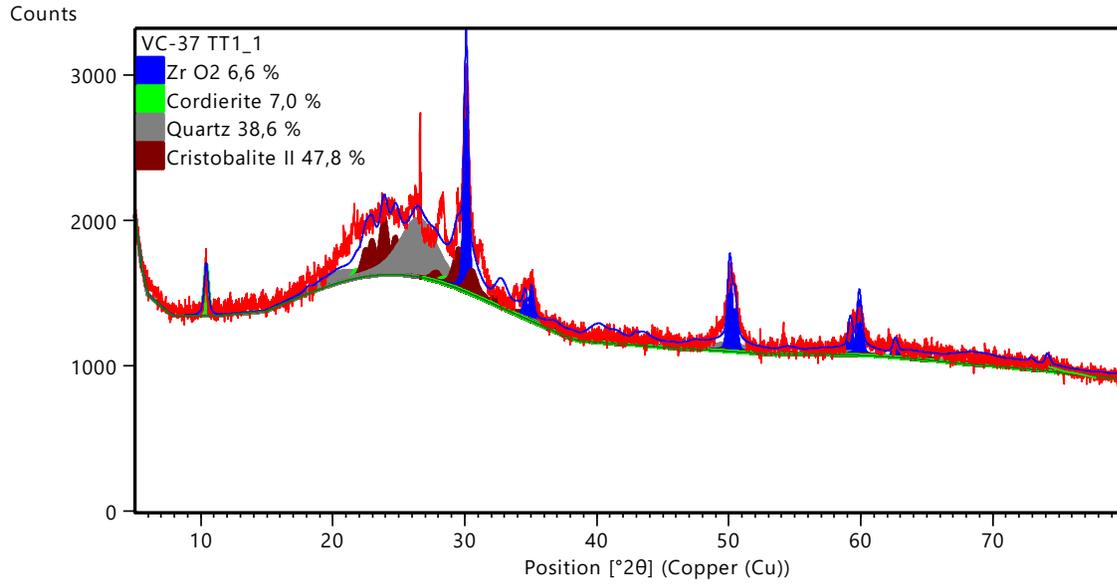
- Maddowell J. et G.H. Beall (1969) Immiscibility and crystallization in  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses. *Journal of the American Ceramic Society* 52(1): 17-25.
- Market Research Future (2019) *Global glass-ceramics market research report*. Québec, QC, Canada, pp. 16-23.
- Martin J. (2012) *Développement d'une méthode d'analyse quantitative du quartz dans différentes matrices par diffraction des rayons x combinée à la méthode Rietveld*. Mémoire de maîtrise, UQAM, Montréal, QC, Canada, 124 pages.
- Mie G. (1908) Articles on the optical characteristics of turbid tubes, especially colloidal metal solutions. *Annalen Der Physik* 25(3): 377-445.
- Naga S.M., A. El-Maghraby et H. Mörtel (2006) Densification and characterization of  $\beta$ -spodumene – Cordierite compositions. *American Ceramic Society Bulletin* 85(11): 9101-910.
- Pannhorst W. (2004) Recent developments for commercial applications of low expansion glass ceramics. *Glass Technology* 45(2): 51-53.
- Parenteau M. (1997) *Application de l'absorptiométrie UV multi-longueurs d'onde au dosage des détergents anioniques dans les eaux naturelles et résiduares*. Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, QC, Canada, 60 pages.
- Petzoldt J. et W. Pannhorst (1991) Chemistry and structure of glass-ceramic materials for high-precision optical applications. *Journal of Non-Crystalline Solids* 129(1-3): 191-198.
- Pinckney L.R. (1999) Transparent, high strain point spinel glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids* 255(2-3): 171-177.
- Pinckney L.R. (2000) Transparent beta-willemite glass-ceramics. *Glass Science and Technology-Glastechnische Berichte* 73: 329-332.
- Plante A. (2012) *Étude de la transition vitreuse de verres organiques à base de triazine par simulation atomistique*. Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, QC, Canada, 56 pages.
- Rawlings R.D., J.P. Wu et A.R. Boccaccini (2006) Glass-ceramics: Their production from wastes - A review. *Journal of Materials Science* 41: 733-760.
- Riwotzki K., H. Meyssamy, A. Kornowski et M. Haase (2000) Liquid-phase synthesis of doped nanoparticles: Colloids of luminescing  $\text{LaPO}_4$ : Eu and  $\text{CePO}_4$ : Tb particles with a narrow particle size distribution. *The Journal of Physical Chemistry B* 104(13): 2824-2828.
- Ryll T., A. Brunner, S. Ellenbroek, A. Bieberlehutter, J.L.M. Rupp et L.J. Gauckler (2010) Electrical conductivity and crystallization of amorphous bismuth ruthenate thin films deposited by spray pyrolysis. *Physical Chemistry Chemical Physics* 12(42): 13933-13942.
- Stookey S.D. (1961) Ceramic body and method of making it. US Patent No. 2,971,853.
- Strnad Z. (1986) *Glass-ceramic materials: Liquid phase separation, nucleation, and crystallization in glasses*. Glass Science and Technology, Elsevier Science Ltd, Amsterdam, Pays-Bas, 268 pages.
- Strutt J. (1899) On the transmission of light through an atmosphere containing small particles in suspension, and on the origin of the blue of the sky. *Philosophical Magazine* 47(5): 375-394
- Wang J.S. et F.H. Shen (2012) The development of  $\text{SiO}_2$  resistant Cr-doped glass ceramics for high  $\text{Cr}^{4+}$  emission. *Journal of Non-Crystalline Solids* 358(2): 246-251.

Wang Y.H. et J. Ohwaki (1993) New transparent vitroceraamics codoped with  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  for efficient frequency up-conversion. *Applied Physics Letters* 63(24): 3268-3270.

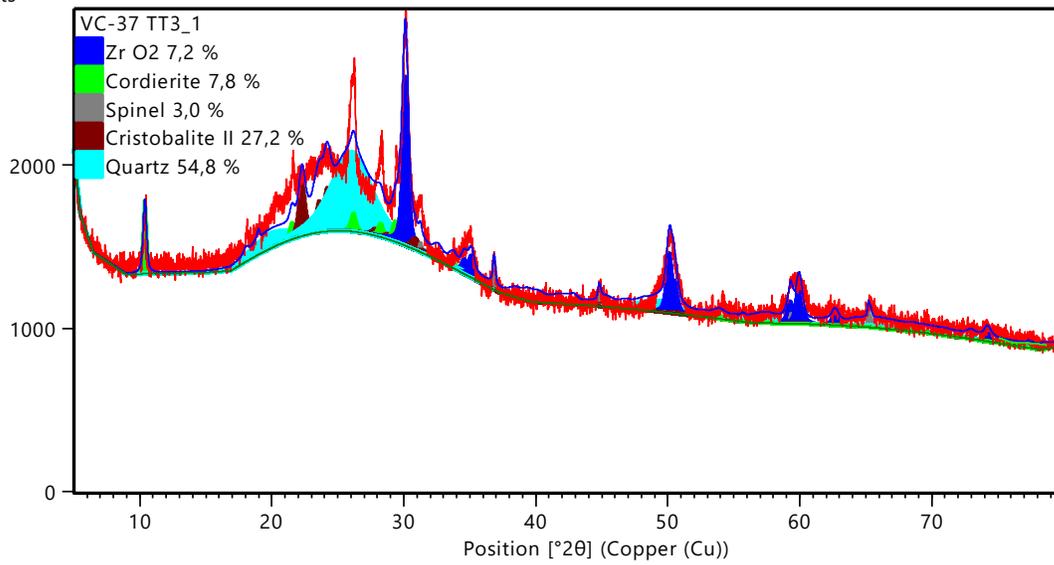
Zhou S.F., H.F. Dong, H.P. Zeng, B.T. Wu, B. Zhu, H.C. Yang, S.Q. Xu, Z.Y. Wan et J.R. Qiu (2007) Émission proche infrarouge à large bande provenant de  $\text{Ni}^{2+}$  vitrocéramique au silicate dopé. *Journal of Applied Physics* 102: 063106-1-063106-.

# ANNEXES

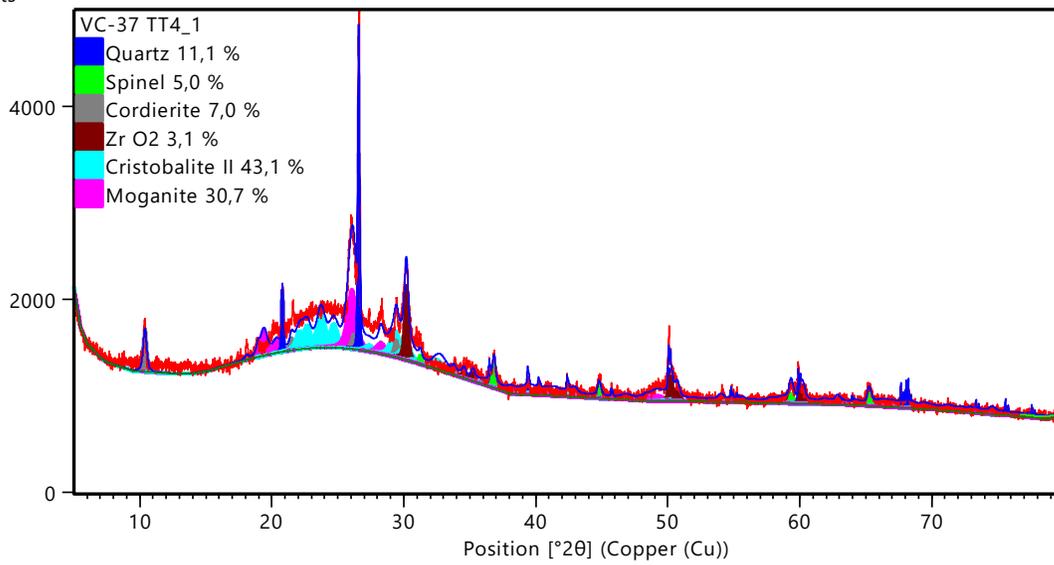
## Scan DRX VC-37 (Référence)

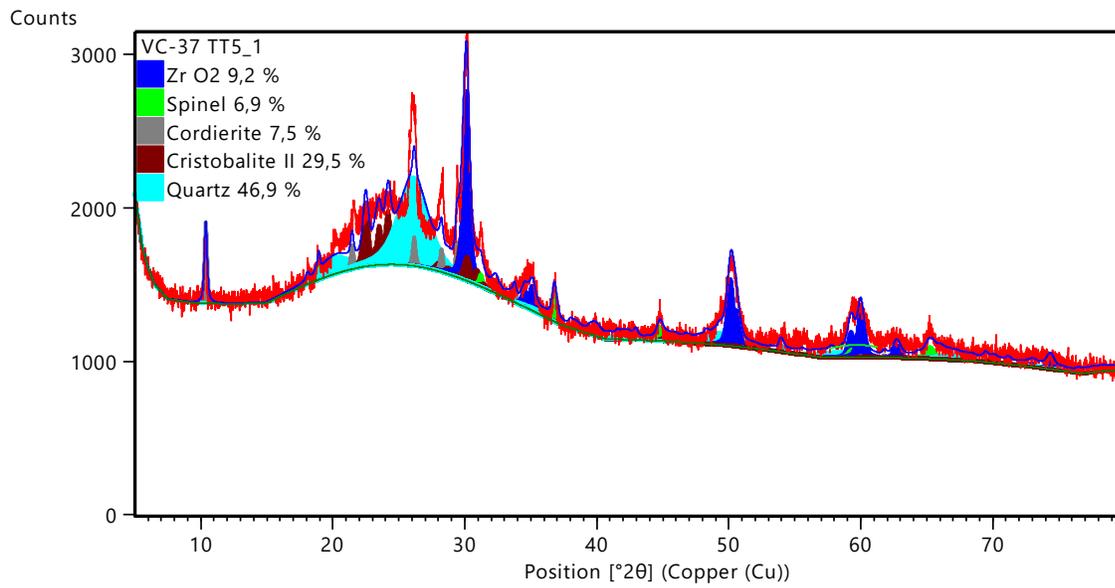


Counts

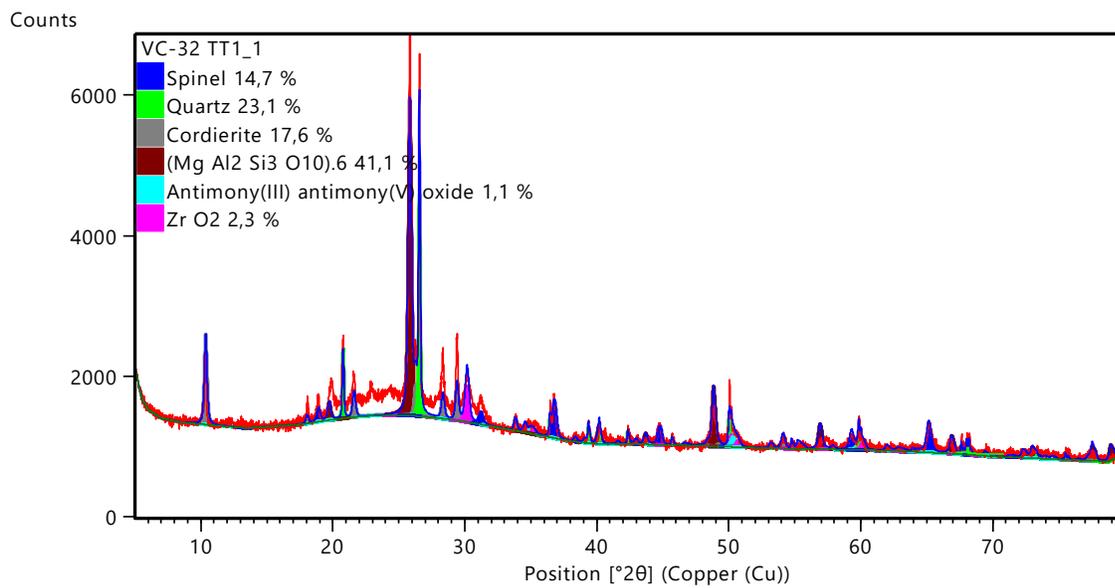


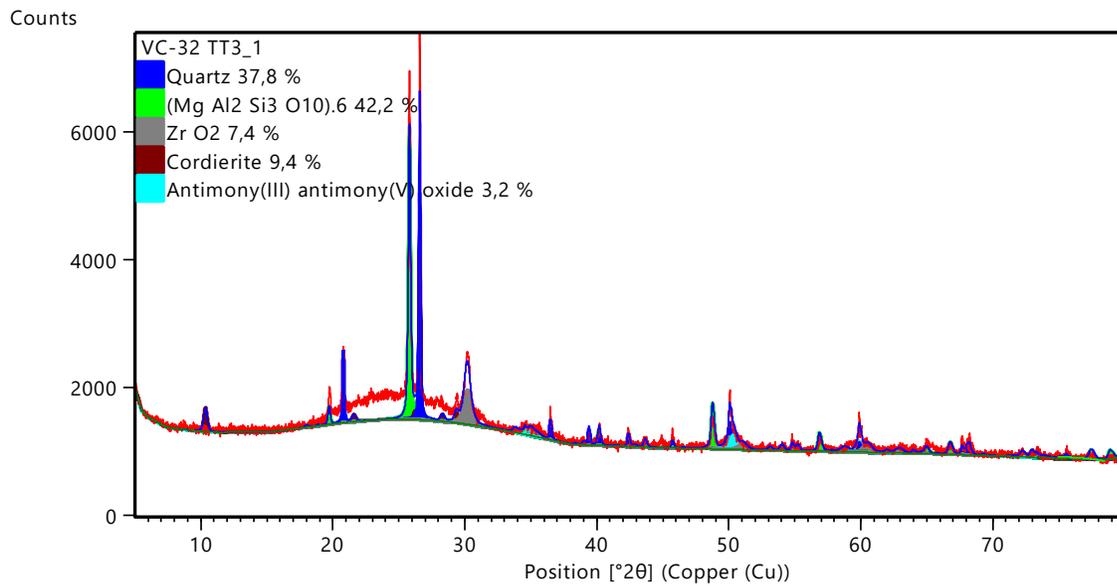
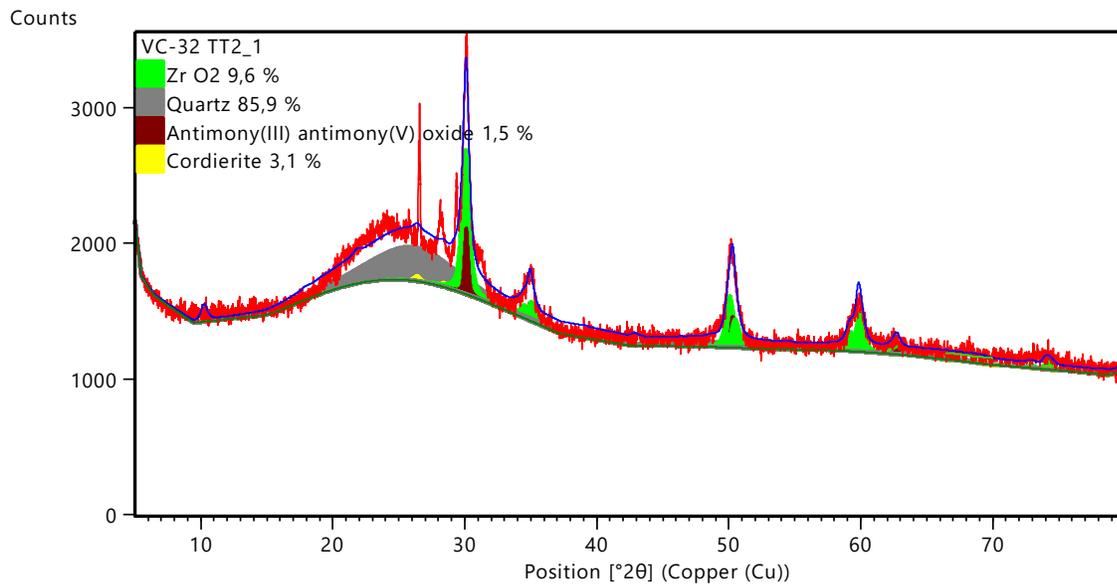
Counts



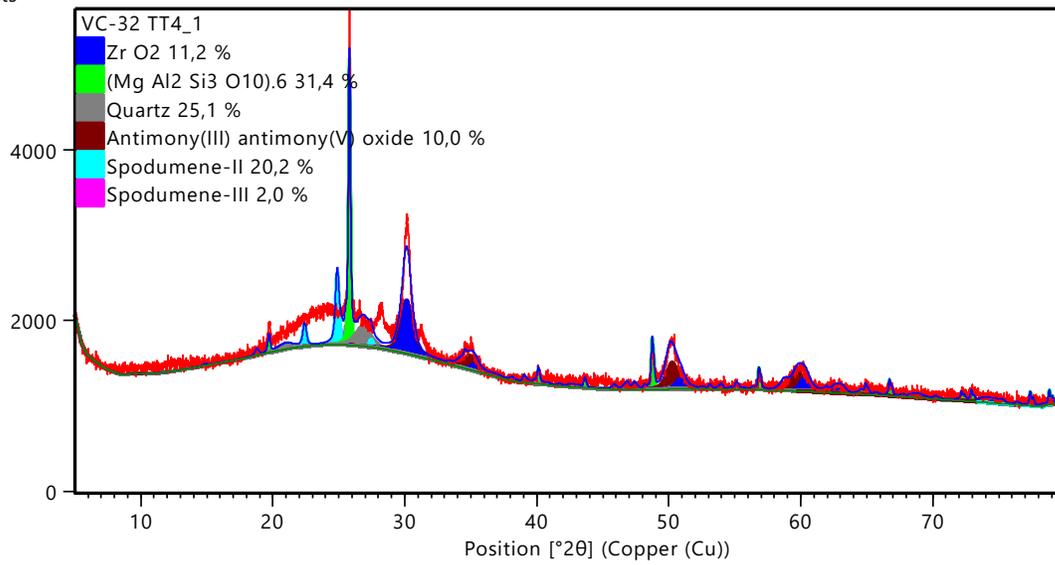


### Scan DRX VC-32 (60% de résidu)

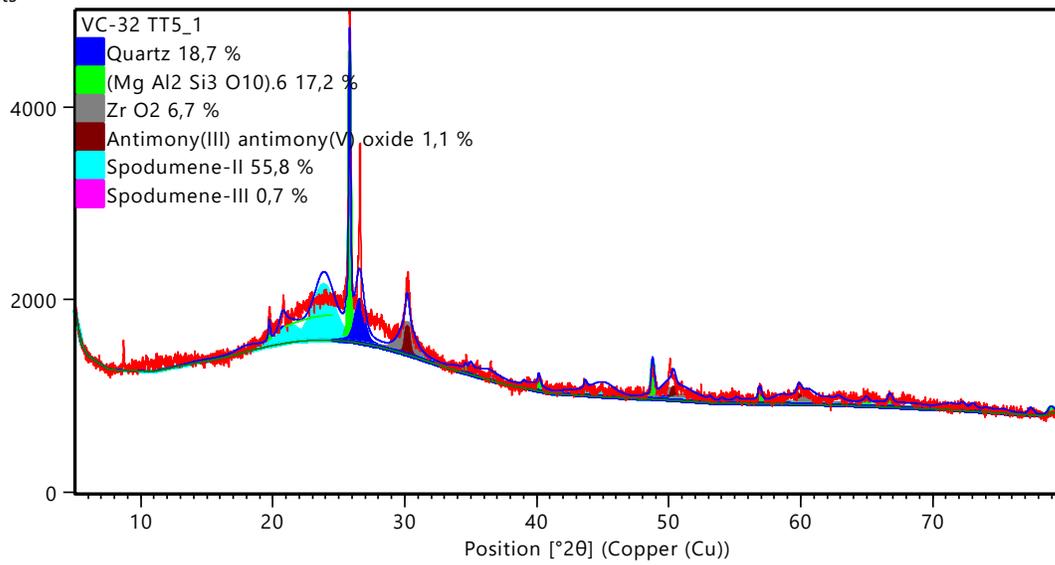




Counts



Counts



### Scan DRX VC-39 (10% de résidu)

