

Université Mustapha Ben Boulaid Batna 2

Faculté de Technologie

Département de Génie Mécanique

**Filière : Génie mécanique**  
**Spécialité : Génie des matériaux**  
**Licence 3 ;**  
**Semestre: 5**  
**Unité d'enseignement: UEF 3.1.2**

Intitulée du module :

# CERAMIQUES ET VERRES

## **Objectifs de l'enseignement:**

Les céramiques et les verres constituent une famille de matériaux d'une extrême importance, cette importance ne cesse de se développer au vu des caractéristiques qu'ils assurent et surtout pour des applications spécifiques nécessitant une tenue sous de très hautes températures et des chargements intenses. Cette importance se manifeste aussi dans leurs utilisations au quotidien et avec des quantités gigantesques à l'échelle du globe comme matériaux de construction ou comme matériaux d'utilisation domestique. Cette matière introduit l'étudiant dans le monde fascinant de cette classe de matériaux. La matière présente les verres, les céramiques vitrifiées ainsi que les céramiques techniques. Pour chaque classe il est donné la composition et la morphologie, un aperçu sur les caractéristiques principales et enfin les techniques de mise en œuvre. À la fin de cette matière, il est donné une succincte présentation de deux autres classes de céramiques qui sont les ciments et les bétons d'une part, et les roches et les minéraux d'autre part. Les ciments et les bétons étant traités dans une matière à part vu leur importance dans notre vie.

Le programme est élaboré de sorte que sa présentation et son développement s'imprime fortement du sens physique et pratique. À l'issue de cette matière l'étudiant aura acquis les connaissances de base dans la compréhension de cette classe de matériau, de leurs structures, de leurs caractéristiques et comportements et enfin des méthodes de leurs mises en forme.

## **Connaissances préalables recommandées:**

Structure de la matière L1, Sciences des matériaux S4, *Notions sur la Cristallographie*

# Chapitre 1.

## Structure des matériaux céramiques

### 1.1 Introduction

Les matériaux qui nous entourent sont formés d'atomes et de molécules. L'arrangement et la relation qui existent entre eux expliquent leurs propriétés. Les physiciens, en se fondant sur l'apparence des *corps*, ont distingué les états solide, liquide et gazeux. La classification actuelle repose sur la structure atomique des matériaux et ne considère que deux états: *état désordonné* et *état ordonné*

Dans l'état désordonné, les atomes ou molécules constituant la matière sont disposés aléatoirement. Les gaz et les liquides appartiennent à cette catégorie, mais aussi les solides amorphes, tels que les *verres* ou certains *polymères*, considérés comme des liquides de *viscosité* très élevée.

Dans l'état ordonné (*cristallin*), les éléments constitutifs (atomes, ions ou molécules) sont repartis selon les trois directions de l'espace. Ces matériaux sont qualifiés de vrais solides.

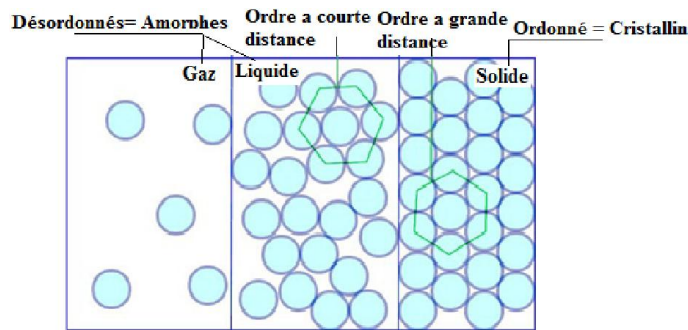


Figure 1.1 - Etat de la matière

### 1.2 Les matériaux leurs classifications

Un matériau est une matière naturelle ou artificielle façonnée pour en faire des objets. Sélectionnée en raison de propriétés et mise en œuvre en vue d'un usage spécifique. Il existe trois grandes classes de matériaux :

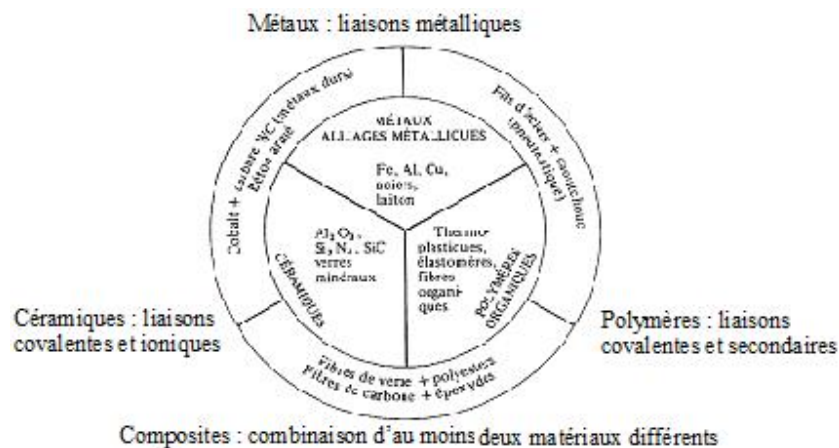


Figure 1.2- Classification des matériaux

- ▶ Les métaux et leurs alliages ;
- ▶ Les polymères organiques ;
- ▶ Les céramiques.

A ces trois classes, il convient d'en ajouter une quatrième voir figure 1.1:

- ▶ Les matériaux composites, (*mélanges hétérogènes de matériaux des trois classes*).

## 1.3 Les éléments chimiques des matériaux

### 1.3.1 Structure de l'atome

L'atome est constitué d'un noyau duquel gravitent des électrons.

- Le **noyau** avec charge positive est formé de :
  - *Protons* : masse  $m_p 1.67 \times 10^{-27}$  kg ; charge positive  $e = 1.6 \times 10^{-19}$  C ;
  - *Neutrons*: masse  $m_N \approx m_p$  ; charge nulle.
- Les **électrons** ont une masse  $m_e = m_p / 1840 = 0.91 \times 10^{-30}$  kg ; charge négative  $-e$

Le nombre d'électrons égal au nombre  $Z$  de protons (*numéro atomique*). Les électrons répartis autour du noyau sur des orbites K, L, M, N, O, P, Q. la couche périphérique est la plus importante. Les éléments qui ont cette couche saturée sont stables. Les autres complètent leur couche électronique externe a 8 électrons pour la stabilité de l'élément, en capturant, en cédant ou en partageant des électrons avec d'autres atomes Les liaisons interatomiques sont reliées à cette couche périphérique:

- \* Soit en perdant des électrons : les métaux ;
- \* Soit en gagnant des électrons : les non métaux.

### 1.3.2 Situation des éléments chimiques dans le tableau périodique

permet de connaître ses propriétés physiques. Exemple d'un atome de fer:

- *Numéro atomique* : Indique le nombre de protons ou d'électrons de l'élément ;
- *Le symbole de l'élément* : Indique le nom conventionnel abrégé de l'élément ;
- *Masse atomique*: Masse (g) d'une mole ( $6.022 \times 10^{23}$  atomes) de l'élément. Ou on trouve a la place de la masse atomique le nombre de masse : Chiffre de la masse atomique arrondie a l'unité près. Il correspond au nombre de protons plus le nombre de neutrons dans le noyau. Pour le fer le nombre de masse est 56, son noyau renferme 26 protons et  $56-26=30$  neutrons.

*Numéro atomique* → **26**

**Fe** ← *Symbole chimique des éléments*

*Masse atomique* → **55.8**

Tout atome tend a compléter sa couche électronique externe a 8 électrons pour acquérir la stabilité de l'élément, en capturant, en cédant ou en partageant des électrons avec d'autres atomes.

### 1.3.3 La molécule

La liaison de deux atomes, forment une molécule. Cette liaison appelée *liaison primaire*. En fonction du degré d'interaction entre les atomes, un des trois états peut se former: gaz, liquide, solide. Dans l'état gazeux, il y a peu de résistance au mouvement des atomes ou molécules, à l'état liquide, la résistance est plus importante mais les molécules peuvent se déplacer avec aisance. À l'état solide, le mouvement des atomes et des molécules est restreint à des vibrations localisées.

La *molécule* représente, à l'échelle microscopique, la plus petite partie d'un corps susceptible d'exister à l'état libre tout en détenant l'ensemble des propriétés de la *substance originelle*. Sauf rares exceptions, la molécule est un assemblage d'au moins deux éléments. On distingue des corps :

- Simples = molécules constituées d'éléments identiques ;
- Composés = molécules formées d'éléments de nature différentes.

### 1.4 Liaisons interatomiques des céramiques

La compréhension des liaisons interatomiques dans les solides permet d'expliquer les propriétés d'un matériau. L'écart entre les propriétés des différents matériaux et du aux types de liaisons interatomiques.

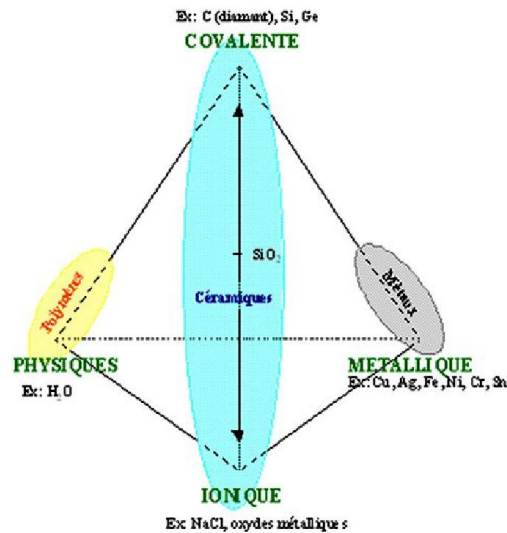


Figure 1.3 - Types de liaisons et solides correspondants

Tableau 1.1 - Les différents matériaux

Métaux	Céramique Technique	Verre	Polymère
Un ou plusieurs métaux avec parfois d'autres éléments: Ex: alliage Fe+C <b>Liaison Métallique:</b> Mise en commun d'atomes d'électrons libres permettant la conduction électrique Malléables, ductiles et tenace.	<i>Eléments métalliques Mg, Al, Ti... + Eléments non métalliques Oxydes; Nitrures ; Carbures ; Fluorures.</i> <b>Liaisons ioniques ou covalentes.</b> Matériaux cristallins. Ordre à longue distance. Durs et Fragiles. Faible ténacité. ● <b>Mise en forme:</b> A l'état solide (poudre) puis chauffée.	Matériau amorphe (non cristallin) présentant le phénomène de transition vitreuse, constitué de silice (SiO <sub>2</sub> ), de fondants et des additifs, autres propriétés. <b>Liaison ionique ou covalente</b> Pas d'ordre à longue distance Durs et Fragiles Mise en forme: état liquide	Matériau organique. Assemblage de molécules identiques (monomère), formant des chaînes carbonées. <b>Liaisons covalentes</b> dans les chaînes. <b>Liaison Van der Waals</b> Propriétés mécaniques dépendant des liaisons

### 1.4.1 Origine Des Liaisons Interatomiques

Toutes les *liaisons* ont la même origine: l'attraction électrostatique entre les charges positives du noyau atomique et les charges négatives des électrons. Il y a des attractions et des répulsions entre les charges électriques des électrons et des noyaux. L'équilibre entre ces forces électrostatique conduit à l'existence d'une distance d'équilibre entre deux atomes. Des charges électriques de même signe se repoussent et des charges électriques de signe différent s'attirent. ( $\text{Na}^+, \text{Cl}^-$ ) cristal de chlorure de sodium. L'absence de forces interatomiques, il n'y aurait pas de molécule. Cas des gaz rares (Ar, Kr, Xe, Ne), ne se combinent pas. Et des forces se développant entre molécules forment un solide ou un liquide.

### 1.4.2 Formation des céramiques

Une céramique est un matériau ayant une structure organisée, quasi cristalline ou partiellement cristalline, contenant des substances inorganiques et non métalliques. Formée d'une masse en fusion qui se solidifie en se refroidissant ou par un mélange de poudres frittée pour se souder avant d'être refroidi.

Dans les céramiques les liaisons entre atomes ont un caractère "iono-covalent". Dont les arrangements d'anions et cations très compacts. Les liaisons covalentes, elles, sont directionnelles et conduisent à des arrangements covalents étendus. Le caractère ionique ou covalent dépend de la différence d'électronégativité des éléments formant la céramique. Il n'y-a pas d'électrons libres et les céramiques sont, de mauvais conducteurs de chaleur et d'électricité.

Les liaisons ioniques et covalentes étant des liaisons fortes et stables, les températures de fusion des céramiques sont très élevées. Pour cela que certaines utilisées comme matériaux réfractaires. Du fait de la stabilité des liaisons chimiques, les céramiques possèdent une grande résistance à la corrosion. Les propriétés physiques et chimiques des céramiques dominées par la nature des liaisons interatomiques sont des liaisons fortes, iono-covalentes et leur structure cristalline.

1. Liaison covalente: Deux atomes mettent en commun un doublet d'électrons.
2. Liaison ionique: Attraction électrostatique d'ions entre ions (charge de signe contraire)

### 1.4.3 Type De Liaisons

#### 1.4.3.1 Liaison interatomiques de forte intensité (*liaison chimique*)

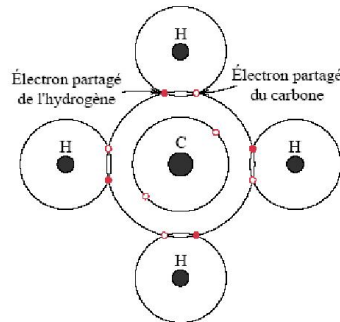
Elles donnent naissance à une nouvelle entité chimique. Cette liaison est forte, de plusieurs électrons Volt. Ex: H (gaz) et O (gaz) donnent de  $\text{H}_2\text{O}$  (liquide). Cette classification permet de déterminer des solides ioniques, métalliques, covalents et moléculaires.

**Tableau 1.2 - Les différentes liaisons chimiques des matériaux et leurs caractéristiques**

Liaison	Matériaux	Caractéristiques
<b>Covalente</b>	Si C Diamant	Mauvaise conductivité électrique, très grande dureté, très haut point de fusion.
<b>Ionique</b>	Na Cl $\text{Al}_2\text{O}_3$	Mauvaise conductivité électrique, fragile, transparente, haut point de fusion.
<b>Intermédiaires</b>	HCl	
<b>Métallique</b>	Na, Al, Cu, Fe, W,...	Bonne conductibilité électrique et Thermique facilement déformable, opaque

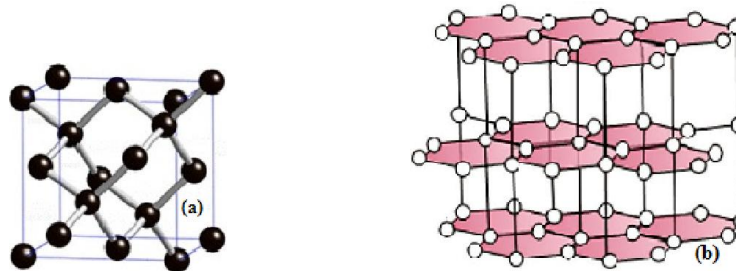
#### 1.4.3.1.1 Liaison covalente (*cas des céramiques covalentes*)

La liaison covalente est basée sur un échange bilatéral d'un ou plus d'électron célibataire d'une de ses couches externes afin de former un doublet d'électrons entre les deux non-métaux afin de former un doublet d'électrons liant les deux atomes, chacun d'eux étant à la fois donneur et à la fois accepteur d'électron(s). Les figures 1.4 représentent schématiquement la liaison covalente.



**Figure 1.4** – Liaison covalente

Les céramiques composées de deux non-métaux ou d'éléments purs. Tel que: Silice ( $\text{SiO}_2$ ); Diamant (C); Silicium (Si). La cohésion du solide est assurée par la présence des liaisons (covalentes). L'énergie est minimum, non par le développement d'un empilement dense comme pour les céramiques ioniques, mais par la formation de chaînes, feuillets ou réseaux. Les céramiques à liaisons covalentes sont souvent amorphes.



**Figure 1.5** - Structure cristalline : (a) diamant, (b) graphite

Le diamant est formé de carbone comme le charbon ou le carbone est placé irrégulièrement. La différence entre le diamant et le graphite est la disposition des atomes du carbone et des plans cristallins Figure 1.5. Pour le cristal de diamant chaque atome de carbone se lie par 4 liaisons covalentes à 4 autres atomes C. La maille cubique élémentaire comporte :

- \*8 atomes aux 8 coins du cube. Chaque atome pour 8 cubes → 1 atome pour la maille cubique élémentaire.
- \*6 atomes au centre des 6 faces du cube. Chaque atome pour 2 cubes → 3 atomes pour la maille cubique.
- \* 4 atomes à l'intérieur du cube, dans 4 des 8 sites tétraédriques → 4 atomes pour la maille cubique.

La maille cubique comporte  $1 + 3 + 4 = 8$  atomes de carbone. Cette structure cristalline covalente très résistante. La température de fusion du diamant  $T_f = 3550^\circ\text{C}$  à pression atmosphérique normale

#### 1.4.3.1.2 Liaison ionique (*cas des céramiques ioniques*)

La liaison ionique basée sur le transfert d'un à plus d'électron de la couche périphérique du métal fort sur la couche périphérique du non-métal fort; le métal est donneur d'électrons, le non-métal, accepteur.

*La liaison ionique = métal fort + non-métal fort*

Le plus fort de tous les métaux, se trouve à gauche et plus en bas du tableau de Mendeleïev: le *césium* ;  
Le plus fort de tous les *non-métaux*, est à trouver à droite et tout à fait en haut: le *fluor*.

La combinaison ionique constituée d'un *cation* et d'un *anion*, ions qui se situent au voisinage l'un de l'autre, par *attraction*.

#### 1.4.3.1.3 La liaison intermédiaire

La liaison ionique et la liaison covalente constituent les deux types extrêmes de liaison. La liaison intermédiaire entre ces deux extrêmes: Elle est partiellement covalente et partiellement ionique.

Exemples: HCl - L'hydrogène a 1 e- et le Chlore 7 e-. L'H met à disposition son e- et il y a mise en commun d'un doublet entre l'hydrogène et le Chlore. Ce doublet statistiquement n'est pas au milieu, la probabilité est plus grande de trouver le doublet près du chlore. L'hydrogène est fortement positif.

#### 1.4.3.1.4 Liaison métallique

Est une liaison chimique permet aux atomes possédant un faible nombre d'électrons sur la couche externe, (*cas des métaux*). Ces électrons sont faiblement liés au noyau et peuvent facilement être arrachés aux atomes, les atomes sont transformés en ions positifs. Les électrons arrachés aux atomes appelés *électron libres*, permettant la conduction électrique, sont mis en commun entre tous ces atomes.

### 1.4.3.2 Liaison interatomiques de faible intensité (*liaisons physiques*)

#### 1.4.3.2.1 Liaisons de Van der Waals

Les Forces de Van de Waals (VdW), (Hollandais *Johannes Diderik Van der Waalls*, prix Nobel de physique (1910), sont des forces électromagnétiques résiduelles faibles quelques dixièmes d'eV, s'exerçant entre des molécules et des atomes neutres. Elles sont faibles mais suffisantes pour créer un état liquide. Ce sont des liaisons électriques mais ce sont des liens physiques entre molécules. Les charges vont se repousser et s'attirer = *Liaisons secondaires*. Amenant à une variation d'état physique.

Ex: M molécules d'eau a -10°C forme de la glace. L'H<sub>2</sub>O devrait être un gaz a la t° ambiante comme H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se, or ce n'est pas le cas. Parce qu'il se développe des forces entre les molécules d'eau qui n'existent pas entre les molécules H<sub>2</sub>S et H<sub>2</sub>Se.

#### 1.4.3.2.2 Liaison hydrogène

La liaison hydrogène la plus connue celle entre les molécules H<sub>2</sub>O: L'oxygène étant électronégatif et l'hydrogène ne l'étant pas, il y a mise en commun de doublet mais qui est près de l'oxygène que de l'hydrogène (il n'est pas situé au milieu). L'oxygène se charge négativement et chaque hydrogène acquière une petite charge (+1q). Avec une autre molécule d'H<sub>2</sub>O, la partie négative va attirer la partie positive. Par conséquent, autour de l'oxygène, on trouve un autre atome d'hydrogène. Entre la charge (-2q) et la charge (+1q), il va s'établir une attraction d'origine électrique et c'est l'existence de cette liaison physique qu'on appelle liaison hydrogène qui fait que les molécules d'H<sub>2</sub>O s'attire entre elles.

## 1.4.4 Réseaux cristallins

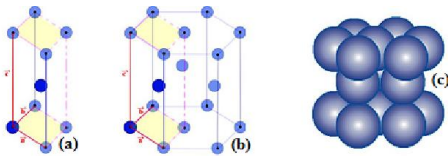
**1.4.4.1 - Structure cubique centrée (CC):** La maille élémentaire comporte **2 atomes**: 1 au centre du cube et les 8 qui sont au sommet qui comptent pour  $1/8$  :  $8 \times 1/8 = 1 + 1 = 2$ . Figure 1.8

**1.4.4.2- Structure cubique à faces centrées (CFC):** La maille élémentaire comporte **4 atomes**. Fig1.9



**Figure 1.8 - Structure cubique centrée (CC)** **Figure 1.9 - Structure cubique faces centrées (CFC)**

**1.4.4.3 - Structure hexagonale compacte (HC)** Le réseau est hexagonal et la maille élémentaire utilisée est le prisme droit à base losange. Le motif de cette maille est constitué de **2 atomes**. Figure 1.10



**Figure 1.10 - Structure hexagonale compacte (HC)**

### 1.4.4.4 - Structure des céramiques

Les céramiques sont des composées d'éléments métalliques et de substances non métalliques. Elles peuvent apparaître comme des *solides cristallins*, ou des *solides amorphes*, ces derniers appelés *verres* ou encore combinaison de *cristaux* et de *verres*. La cohésion de celles-ci est assurée par des liaisons ioniques ou covalentes. Ce sont des matériaux durs, résistants à l'usure et fragiles.

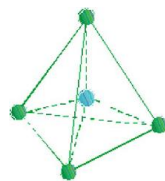
#### 1.4.5.4.1 - Les céramiques ioniques

Structure et l'empilement de type: Les céramiques ioniques simples de type AB: NaCl et MgO; Les céramiques ioniques simples de type  $ZrO_2$ ; Les céramiques ioniques simples de type  $Al_2O_3$ .

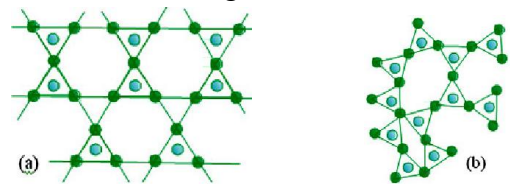
#### 1.4.4.4.1 - Les céramiques covalentes

(Deux éléments non-métallique); Structure et empilement. ; La structure (en chaînes, en feuillets et en réseaux tridimensionnels); Les structures fondamentales de type : Structure du diamant; Structure du SiC; Structure du  $Si_3N_4$ ;

La silice  $SiO_2$  est la base de beaucoup de céramiques. L'unité de base est  $(SiO_4)^{4-}$ , tétraèdre régulier: un ion  $Si^{4+}$  est entouré de quatre ions  $O^{2-}$  Figure 1.11. Elle est sous forme *cristalline* dans le quartz, ... Figure 1.12 a, ou sous forme *amorphe* cas des *verres de silice* Figure 1.12 b.



**Figure 1.11 - Représentation schématique du tétraèdre de silice  $(SiO_4)^{4-}$**



**Figure 1.12 - Représentation bidimensionnelles de la silice a) cristalline - (b) amorphe (ou vitreuse)**



Les céramiques ne sont pas définies par la technologie de (*frittage*) mais par la nature chimique. Les matériaux inorganiques non métalliques obtenus par fusion (*les verres*) et les liants hydrauliques (*ciments, bétons, plâtre*) obtenus par prise, sont partie des céramiques. Ainsi que le graphite le diamant et la glace.

Un matériau céramique est un solide inorganique non métallique obtenus par l'action de fortes températures. Elles présentent un comportement fragile, utilisées comme matériaux de structure.

## 1.5 Avantage et inconvénients des céramiques

Les céramiques sont des matériaux qui ont généralement les propriétés suivantes :

**Tableau 1.2 – Avantages et inconvénients des céramiques**

Avantage	Inconvénients
Résistance à la corrosion et aux interactions chimiques ;	Ténacité << Métaux ;
Résistance à l'usure ;	Hautes températures: Grande dépense d'énergie ;
Résistance à l'endommagement ;	Composé produit peut être instable à haute T°C.
Résistance thermique ( <i>réfractairité</i> ) ;	Lenteur de réaction: Réaction à l'état solide ;
Résistance en compression ;	Broyage pour produire de très fine particules réactives.
Isolation thermique & électrique ;	
Faible résistance en tension ( <i>matériau fragile</i> ).	

# Chapitre 2.

## Les céramiques traditionnelles vitrifiées

### 2.1 Introduction

Le terme Céramique venant du grec (*keramikos*) est lié à la notion de poterie et de terre cuite. Depuis des millénaires, les potiers ont choisi des matières premières argileuses qui ont la propriété de donner avec l'eau une pâte plastique qui se modèle aisément et qui devient dure après cuisson.

**Tableau 2.1: Matériaux poreux comportant des phases vitreuses et cristallines**

Types	Caractéristiques	Utilisation
<b>Terres Cuites</b>	Porosité : 15 à 30% Emaillées ou non Température de cuisson : 950 à 1050°C	Brique, Tuiles, Conduits de fumés. Tuyaux de drainage. Revêtements de sols et de murs. Poteries.
<b>Faïences</b>	Porosité 10 à 15% ; Surface émaillée; opaques Température de cuisson : 950 à 1200°C	Equipements Sanitaires. Vaisselle. Carreaux.
<b>Grès</b>	Porosité : 0.5 à 3% ; Surface vitrifiée Température de cuisson : 1100 à 1300°C	Carreaux de sols. Tuyaux. Appareils Equipements sanitaires.
<b>Porcelaines</b>	Porosité: 0 à 2% Surface vitrifiée ou non; Translucides Température de cuisson: 1100 à 1400°C	Vaisselle. Appareils de chimie. Isolateurs électriques.

- Les Egyptiens, et les Perses ont réalisé des **poteries**;
- Les Chinois ont découvert la **porcelaine**;
- Les Coréens et les Japonais les grès; et les Romains ont développé la **céramique architecturale**.
- La céramique est développée en Italie et après dans le reste de l'Europe **production de faïences**.
- L'**émaillage** remonte à 4000 ans avant J.-C. et les objets en verre apparurent vers 1500 avant J.-C.

Les poteries, matériaux de construction et réfractaires constituées d'argiles avec d'autres ajouts, façonnent à l'état humide où elles possèdent un comportement plastique par addition d'eau, puis séchées et cuites. Après cuisson, ces céramiques sont constituées de phases ordonnées (*crystallines*), à base de silicate, enrobées de phases désordonnées (*amorphes ou vitreuse*) à base de silice. La phase vitreuse fond pendant la cuisson et s'étend entre les parties cristallines, assurant la cohésion de l'ensemble.

Une évolution portant sur l'esthétique des pièces et sur des aspects techniques (composition du mélange initial, mode de façonnage, performances des fours de la cuisson...) ont conduit aux produits modernes, qualifiés de céramiques traditionnelles.

Les céramiques remplissent des fonctions déterminant leurs applications, dont les principales sont:

- ▶ Fonctions électriques et magnétiques ;
- ▶ Fonctions optiques ;
- ▶ Fonctions biomédicales ;
- ▶ Fonctions chimiques et électrochimiques ;
- ▶ Fonctions thermiques ;
- ▶ Fonctions nucléaires ;
- ▶ Fonctions thermomécaniques ;
- ▶ Fonctions militaires ;

## 2.2 Élaboration des céramiques traditionnelles

Les céramiques issues des argiles est en progrès en termes de *procédés*, de *produits* et de *matériaux*. La première étape consiste à réaliser un mélange d'eau et de matières minérales adaptée au procédé de façonnage. Une ébauche est obtenue par *coulage, moulage, extrusion, injection, pressage...* L'eau contenue dans la pièce façonnée est éliminé par séchage. La pièce est ensuite cuite. Enfin, la céramique peut être recouverte d'une couche vitrifiée étanche (email). L'élaboration passe par les étapes :-

### 2.2.1 Obtention des poudres:

La matière première solide des céramiques sera réduite en particules fines (*1µm de diamètre*) pour réagir entre elles à l'état solide et se souder par *frittage* par:

- a) broyage ;*
- b) précipitation à partir d'une solution ;*
- c) évaporation ;*
- d) évaporation sous vide ;*
- e) procédé sol gel: obtention d'une suspension de particules très fines dans un solvant (eau, alcool,...)*

### 2.2.2 Constituants du mélange minéral

La fabrication des céramiques traditionnelles fait appel à des matières premières naturelles constituées de minéraux, le séchage, la cuisson ainsi que sur les caractéristiques des produits finis. Le mélange de matières premières est une association complexe de minéraux de granulométrie, morphologie, etc.), permettent d'obtenir les caractéristiques souhaitées pour le produit fini.

#### 2.2.2.1 Les matières plastiques

La matière première de base des céramiques traditionnelles est l'argile. Ce terme est utilisé pour désigner un ensemble constitué de grains de taille inférieure à  $2\mu\text{m}$ , mélangée à une quantité d'eau, la poudre d'argile forme une pâte plastique, malléable. Les argiles classées en fonction de leur plasticité (*aptitude à la mise en forme*) et de leur comportement à la cuisson.

- a) La teneur en  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  des argiles rouges est à l'origine de la couleur des produits de terre cuite.
- b) Les argiles plastiques se distinguent par la forte plasticité des pâtes.
- c) Les argiles réfractaires sont constituées de kaolinite.

### 2.2.2.2 Les dégraissants

La pâte constituée d'argile est déformable pour permettre sa manipulation. Le séchage et la cuisson s'accompagnerait d'un *retrait* qui rendrait difficile la maîtrise de la forme et des dimensions du produit fini. Pour limiter ces effets indésirables, des produits non plastiques et à même de former un squelette rigide doivent être présents dans le mélange minéral initial. Ces constituants, appelés dégraissants, se présentent sous la forme de grains gros ( $> 10 \mu\text{m}$ ). Les plus employés sont : le sable, le calcaire, ...

### 2.2.2.3 Les fondants

Le frittage des mélanges minéraux, fait intervenir l'écoulement d'un flux visqueux riche en silice. Pour que celui-ci ait une influence sur l'évolution de la microstructure (*consolidation* et *densification*), Afin d'abaisser la température de frittage, on introduit des fondants, Ces derniers se comportent comme des *dégraissants* pendant la *mise en forme* et comme des *fondants* pendant le *frittage*.

Les céramiques sont inorganiques et non-métalliques, les trois modes d'élaboration tableau 2.2.

Tableau 2.2 – Ordre des étapes selon lesquelles sont élaborées les céramiques

Famille de céramiques	1 <sup>ère</sup> étape	2 <sup>ème</sup> étape	3 <sup>ème</sup> étape
Traditionnelles / techniques	Poudre	Mise en forme	Traitement thermique
Verres	Poudre	Traitement thermique	Mise en forme
Liants minéraux	Traitement thermique	Poudre	Mise en forme

### 2.2.3 Compactage et mise en forme (avec liant organique)

Avant l'opération de cuisson ou de frittage, la matière est d'abord mise en forme. Cela peut être fait par évaporation de la barbotine dans un moule de plâtre, par compression, etc. La matière doit avoir suffisamment de consistance pour tenir en forme. Pendant le séchage, une pièce subira un retrait ( $\approx 3\%$ , selon la méthode de mise en forme). Après l'opération de cuisson (*frittage*) l'objet subira un autre retrait ( $\approx 13\%$ ). Il est donc normal d'avoir un retrait total de plus de  $\approx 16\%$ .

Les procédés de mise en forme des céramiques traditionnelles se fait à partir d'une suspension (voie humide), d'une pâte plastique (voie semi-humide) ou de granules (voie sèche). Ce sont des critères de taille et de forme des pièces et de cout qui président au choix entre ces voies.

#### 2.2.3.1 Les procédés manuels

Mise en forme manuelle à partir d'une pâte plastique par: *modelage*; *moulage*; *tournage*.

#### 2.2.3.2 Les procédés mécanisés

À partir de granulés la mise en forme de pièces de géométrie simple peut être réalisée par pressage.

Pour obtenir un remplissage homogène de la matrice, il est d'usage d'utiliser les matières premières sous forme de granules sphéroïdales (entre 300 et 600 $\mu\text{m}$  de diamètre) présentant une grande aptitude à l'écoulement. Obtenus par granulation mécanique ou par atomisation/ séchage, ces granules contiennent l'eau (*liant temporaire*) nécessaire à leur cohésion. Types de façonnage sont utilisés dont :

#### 2.2.3.2.1 Pressage unidirectionnel

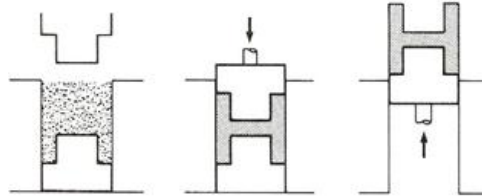


Figure 2.1- Compression uni axiale

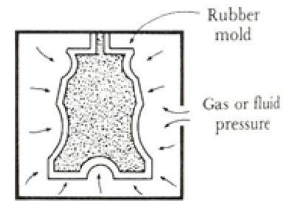


Figure 2.1- Compression isostatique

2.2.3.2.2 Pressage isostatique: - Bougies d'allumage ;  
- Billes de roulement ;

- Buses réfractaires ;  
- Prothèses médicales.

### 2.2.4 Coulage de barbotine dans des moules en plâtre

Les suspensions de matières premières des céramiques (barbotines). Contiennent une fraction de gros grains  $> 40\mu\text{m}$ . Sont utilisées dans le coulage en moules poreux et de coulage sous pression, pour la mise en forme d'objets complexe (pièces décoratives ou de vaisselle) ou de grande taille (sanitaire).

La consolidation (*prise*) se produit avant le démoulage et la manipulation de la pièce. Après extraction d'une partie d'eau de la barbotine et formation contre les parois du moule d'une couche de matière humide. La mise en forme est suivie de séchage. Au cours du coulage en moule, l'eau est transférée dans sa porosité

### 2.2.5 Le moulage par injection

A la poudre céramique est ajoutée une résine organique pour obtenir une pâte rigide (*plastique*) pour moulée des pièces complexes à température ambiante. Elles sont utilisées pour le façonnage par injection, pressage ou extrusion (*pièces simple et/ou de symétrie axiale*). La teneur en eau dépend de la nature d'argile de mélange minéral et des conditions de façonnage. Elle varie entre 18 % (*pâte dure pour extrusion*) et 30% (*pâte molle pour injection*) de la masse de matière sèche. Les produits doivent être secs avant cuisson.

### 2.2.6 L'extrusion

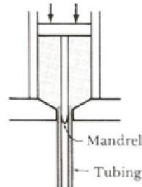


Figure 2.3- Procédé d'extrusion (Profilés, pleins, tubes, tiges ...)

## 2.3 Traitements thermiques des céramiques

### 2.3.1 Eau éliminée au séchage

**2.3.1.1 Eau interstitielle ou eau libre :** Remplit les espaces entre les particules et dans les pores; son départ (à 100-200°C) entraîne un retrait.

**2.3.1.2 Eau d'humidité (eau d'adsorption) :** Eau adsorbée par la surface du minéral ; son départ (vers 300°C) ne détruit pas la structure cristalline.

**2.3.1.3 Eau zéolithique :** Eau qui reste autour de chaque particule (elle est insérée entre les feuillets des argiles) par l'effet des forces de Vander Waals; son départ ne détruit pas la structure cristalline, ne provoque pas de retrait.

**2.3.1.4 Eau de constitution :** Résultant de la libération des hydroxydes de réseau. Son départ (vers 560°C) détruit la structure cristalline du minéral. Il donne lieu à un phénomène irréversible.

## 2.3.2 La cuisson

Les céramiques traditionnelles sont obtenues à partir d'un mélange de minéraux silicates. Au cours de la cuisson, des flux riches en silice apparaissent. Leur viscosité est très dépendante de la composition et de la température. Lorsque la viscosité du flux est faible, celui-ci se comporte comme un liquide. Sa distribution au sein de l'empilement granulaire est rapide. La densification est facilitée par une augmentation de température. Les caractéristiques des céramiques traditionnelles dépendent des conditions de cuisson. La température de cuisson, dépend du mélange initial et des propriétés recherchées. Ainsi, les poteries poreuses obtenues à partir d'argiles très fondantes peuvent être cuites à 850 °C environ, alors qu'il faut dépasser 1450°C pour obtenir certaines porcelaines alumineuses. La *vitesse de montée en température* est aussi un paramètre important du cycle de cuisson.

## 2.4 Revêtements des céramiques (*Habillage, métallisation, émaillage*)

On réalise des revêtements céramiques sur un substrat (métallique, céramique, polymère) avec des techniques de dépôt. Ces revêtements permettent d'obtenir des propriétés de surface différentes de celles du support. On peut réaliser des couches minces (quelques couches atomiques) ou des couches épaisses (quelques mm). Les revêtements céramiques sont utilisés aussi pour les céramiques traditionnelles

De nombreux produits sont recouverts d'une pellicule vitreuse d'email dont l'épaisseur est comprise entre 150 et 500 µm. Elle a pour objet de masquer la porosité, de rendre la surface lisse et brillante, d'améliorer la résistance chimique et l'esthétique de la pièce et de supporter un décor. L'email pratiquement exempt de porosité ouverte. La coloration de l'email est obtenue à l'aide d'oxydes métalliques. La couche d'email, est obtenue à partir d'un mélange plus ou moins riche en silice. Des oxydes dans la composition d'un email, confèrent à la céramique l'aspect et la couleur recherchée. Les matières premières minérales utilisées pour obtenir un email sont les feldspaths, le kaolin, le quartz et ou la dolomie. Elles sont préparées par fusion d'un mélange de matières premières à ≈1500 °C suivie d'une trempe à l'air ou dans l'eau. Il faut que sa diffusion dans le support soit effective et que leurs coefficients de dilatation thermique peu différents.

# Chapitre 3.

## Les céramiques techniques

L'emploi de nouvelles matières premières naturelles ou synthétiques a favorisé l'essor des céramiques techniques. Les carbures, les nitrures, les borures. Très fort développement pour leur.

- Liaison covalente très forte ;
- Haute résistance à la température ;
- Peu chères ;
- Très haute résistance mécanique élastiques (*faible ténacité et fragiles*).
- Abondantes...

La plus connue reste le diamant, utilisé industriellement pour élaborer des outils de coupe, des filières, etc. Son coût élevé a largement contribué au développement de nouveaux matériaux. La résistance mécanique d'une céramique moderne dépend de:

- Sa ténacité plus importante ;
- La distribution moins dispersée en taille des micro fissures.

La céramique technique se distingue de la céramique traditionnelle par la température de façonnage plus élevée, un contrôle plus précis des éléments constitutants et des procédés de mise en forme rigoureux.

Ainsi les céramiques techniques modernes présentent-elles, des valeurs de ténacité plus importante couplées à une distribution moins dispersée en taille de micro-fissures.

### 2.1.2 Gamme de matériaux céramiques

Parmi les produits considérer à base de céramiques, on distingue :

<i>Industrie</i>	<i>Applications</i>
<i>Céramiques /métallurgie</i>	Hautes températures (2000°C). Matériaux réfractaires (haut fourneau, poche de cou)
<i>Mécanique</i>	Particules abrasives : Polissage, outils de coupe matériaux durs (outils de coupe)
<i>Energie et transport</i>	Eléments chauffants pour les fours haute de température, bougies d'allumage, préchauffage, filtres à particules, supports de catalyseurs...
<i>Energie solaire</i>	Céramique: production de cellules solaires en silicium (économie d'énergie)
<i>Aéronautique et spatial</i>	<i>Composites à matrice céramique</i> : volets de tuyères, chambre de combustion, nez, bord d'attaque, bouclier thermique des navettes spatiales.
<i>Médical</i>	<i>Biocéramiques</i> chirurgie réparatrice, domaine dentaire
<i>Electrotechnique et électronique</i>	Substrat, condensateurs multicouches, thermistance, céramiques magnétiques...
<i>Pièces détachées en céramique et produits pour l'industrie</i>	Soupapes en céramique résistant aux acides et à la corrosion, Outils tranchants et de machine à fraiser en céramique, plus durs que l'acier, Boîtiers pour puces en micro-électronique. Semi-conducteur, outils de coupe, pièces chaudes de moteurs

<b>Bureautique</b>	Tambour en silicium amorphe des imprimantes Ecosys résistant grâce à ses substances en céramique dont durée de vie 30 fois supérieure.
<b>Produits de consommation</b>	Couteaux, ciseaux avec lames en céramique (esthétiques fonctionnels)
<b>Revêtements céramiques</b>	Dépôt de borures, carbures, nitrures, carbonitrures, carbone oxyde...

### 3.1 Monocristaux d'alumine (*saphirs et rubis*)

Le rubis (rouge) est du corindon dans lequel les ions  $Al^{3+}$  sont partiellement substitués par des ions  $Cr^{3+}$  (0,1 à 2 %). La couleur rouge est due à l'effet du champ cristallin,  $Cr^{3+}$ , plus gros que  $Al^{3+}$ , déforme le site octaédrique. Le saphir (bleu) est du corindon dans lequel les ions  $Al^{3+}$  sont partiellement substitués par des ions  $Fe^{2+}$  et  $Ti^{4+}$ .

### 3.2 Structure

Les céramiques sont composées d'oxydes métalliques, comme l'alumine ( $Al_2O_3$ ), liés entre eux par frittage à partir de liens ioniques. Les céramiques sont donc des matériaux cristallins.

Le point de fusion (plus de  $2000^\circ C$ ) étant trop élevé et le matériau étant trop fragile toute mise en forme par moulage, forgeage ou laminage est impossible dans un contexte industriel.

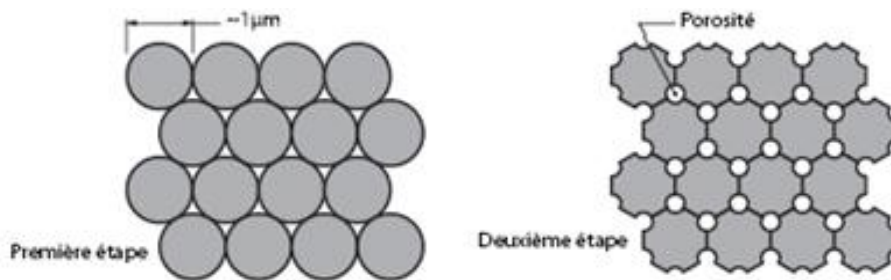


Figure 3.1 – Densification

### 3.3 Les différentes céramiques

Céramiques		Propriétés
Oxydes	<b>Alumine</b> ( $Al_2O_3$ )	a) Résistance 2500 MPa ; b) Dureté 1600 Hv ; c) $T_f$ 2000°C ; e) Isolateurs, support d'éléments chauffants, abrasifs..
	<b>Oxyde de zirconium</b> ( $ZrO_2$ )	a) monocristal : zircon ; b) Dureté élevée 1700 Hv ; c) $T_f = 2700^\circ C$ f) Céramiques dentaires, filtres, pièces d'usure ...
	<b>Titanate d'aluminium</b> ( $Al_2TiO_5$ et $Al_2O_3TiO_2$ )	a) Résistance au choc thermique ; b) Résistance aux métaux fondus ; c) $T < 1000^\circ$ ; Ex. : Filtres à particules de diesel.
	<b>PZT (titano-zirconate de plomb)</b>	a) Céramiques piézoélectriques ; b) Conversion tension – déformation. Ex.: Haut parleur d'aigus ( <i>tweeter</i> )
	<b>Autres céramiques</b> (oxydes)	a) Magnésie MgO résistant à la température: $T < 2000^\circ C$ $T_f = 3073^\circ C$ ; b) $UO_2$ : Combustible nucléaire : pastilles d' $UO_2$ .
Silicates	<b>Porcelaine</b>	a) Mélange de quartz, feldspath et kaolin ; b) Produits artistiques, arts ; c) Isolation électrique ; d) 450 MPa en compression, 50 en traction.

	<b>Autres céramiques</b> (silicates)	a) Silicate d'aluminium (argiles) : Briques, tuiles, carreaux, éviers... b) Stéatite, talc : $MgO-SiO_2$ ; c) Mullite $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ $T < 1725^\circ C$ :
<b>Carbures</b> (Cermets)	<b>Carbure de tungstène</b>	a) WC: CerMet (métal céramique); b) $T_f = 2870^\circ C$ ; c) Dureté 2400 Hv; d) Grande résistance à l'usure ; e) Outils de coupe ; f) Très dense ( $\rho = 15.600 \text{ kg/m}^3$ ).
	<b>Carbure de silicium</b> (SiC) pas en nature	a) Carborundum (abrasif); b) Semi-conducteur ; c) $T_f = 3000^\circ C$ ; d) Très dur : 2500 Hv ; d) Fibres de SiC.
	<b>Carbure de bore</b> ( $B_4C$ )	a) Densité 2520 ; b) Deuxième matériau le plus dur : 3200 Hv ; c) $T_f = 2450^\circ C$ ; d) Blindages militaires, outils de coupe (revêtements).
<b>Nitrures</b>	<b>Sialon</b>	a) nitrure de silicium, nitrure d'aluminium et oxyde d'aluminium ; b) fibres; c) résistance à la chaleur $T > 1000^\circ C$ ; d) 1800 Hv
	<b>Nitrure de silicium</b> ( $N_4Si_3$ )	a) Dur 1500 Hv; b) Billes de roulements céramiques ; c) Résistant aux chocs ; d).Roulement acier/céramique, Roulement céramique.
	<b>Nitrure de bore</b>	a) Structure graphitique 400 Hv, lubrifiant ; b) Structure diamant (cubique) ; c) Dureté Hv, juste sous le diamant.
<b>Diamant</b> (C)	a) En feuillets: graphite, cristallin : diamant; b) Monocristal (synthétique ou naturel). Matériau dur. $T_f = 3550^\circ C$ ; Conducteur de la chaleur ; c) Polycristal Dur, mais $T < 1000^\circ C$ .	

### 3.4 Applications des céramiques techniques

Les céramiques technique sont utilisé dans de différents domaines : Navette spatiale ; - moteur, turbines, soupape moteur céramique ; Freins en céramique ; revêtement d'engins spatiaux ; condensateur céramique ; inertie chimique (implants, porcelaine dentaire, ...) ; stockage de déchets nucléaires ;

#### 3.4.1. - Matériaux durs (abrasifs et outils de coupe)

**3.4.1.1 Abrasif** : particules géométriques irrégulières, à arêtes vives, qui agissent sur le matériau à usiner (meulage, rodage, polissage...). Les abrasifs les plus utilisés: Sable de silice; Eméri (*alumine + oxydes de fer*) ; Produits synthétiques: *alumine, SiC, nitrure de bore, diamant*

**3.4.1.2. Outils de coupe**: *particules fixées sur un support métallique* possédant une ou plusieurs arêtes tranchantes qui coupent le matériau (tournage, fraisage...) les plus utilisés : Carbure de tungstène (*matrice de cobalt*) ; Nitrure de bore cubique ; Carbure de titane (*matrice de nickel et molybdène*).

Ces matériaux présentent des propriétés:; **a) Bonne tenue à chaud** **b) Dureté élevé**  
**c) Résistance mécanique élevée;** **d) Rigidité élevée ;**

#### 3.4.2. Céramiques pour la construction mécanique

La fragilité est souvent un obstacle à l'emploi des céramiques pour des utilisations mécaniques quand les pièces sont soumises à des contraintes de tension. Avec des propriétés particulières :- résistance à l'usure-tenue à haute température-inertie chimique. Certaines céramiques sont utilisées en construction mécanique Nécessité d'un très bon contrôle de la composition et de la microstructure (pores, fissures)

**3.4.3 Biocéramiques** : Chirurgie : prothèses, par exemple hanche (tête et cotyle en alumine frittée) :

a) *Faible taux d'usure des surfaces de frottement ;*



b) *Excellente biocompatibilité de la céramique.*

### **3.4.4 Céramiques isolantes** : *isolateurs en verre ou porcelaine (système $Al_2O_3-SiO_2-MgO$ )*

a) Céramiques ferroélectriques : *titanate de magnésium, strontium, calcium, baryum;*

b) Céramiques ferrimagnétiques :

- Ferrites doux : *antennes de réception, noyaux de transformateurs d'impulsion ou de puissance ex : Spinelle  $MO-Fe_2O_3$  ( $M=Ni, Mn, Zn, Mg$ ) ;*
- Ferrites durs : *aimants permanents, hauts parleurs... ferrite de baryum.*

### **3.4.5 Céramiques réfractaires**

#### **3.4.5.1 Des matériaux minéraux de synthèse, de grande diffusion ;**

#### **3.4.5.2 Résistant à des températures élevées et à des agressions sévères**

(Corrosion, contraintes mécaniques à haute température...).

#### **3.4.6. Composites céramiques:**

Matrice céramique avec fibres ou dispersion de céramiques, métaux ou polymères.

## **3.5 Caractérisation**

### **3.5.1. Comportement thermochimique** : corrosion

- a) La dissolution ;
- b) Les réactions complexes entre solides, liquides et gaz ;
- c) L'érosion.

### **3.5.2. Comportement thermomécanique** : dégradations thermomécaniques dues

- a) Aux chocs thermiques ;
- b) A l'érosion mécanique à chaud ;
- c) Aux sollicitations mécaniques.

### **3.5.3. L'usinage des céramiques**

- a) Dureté élevée ;
- b) Faible ténacité.

### **3.5.4. Usinage avec outils diamantés**

- a) Arrosage important (eau ou autres lubrifiants) ;
- b) Vitesse de rotation importante ;
- c) Profondeur de passe faible.

### **3.5.5 Microstructures des particulières** : Matériaux hétérogènes

- a) Plusieurs phases minérales (agrégats) ;
- b) Un système de liaison (cohésion de l'ensemble) ;
- c) Une porosité.

### 3.5.6 Influence de la porosité Couramment 20% de porosité.

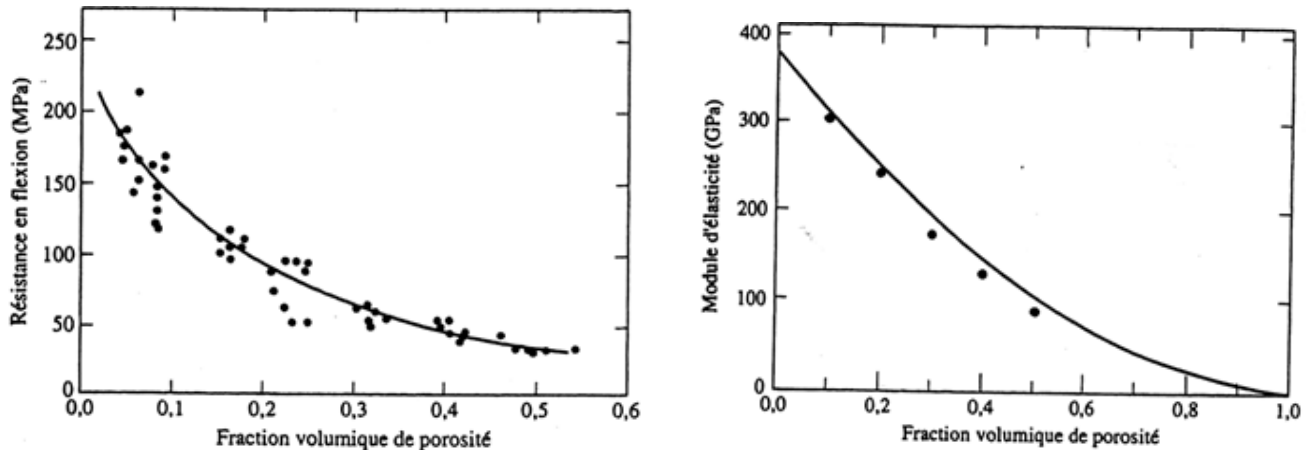


Figure 3.10- Influence de la porosité

### 3.5.7 Autres propriétés

- a) Résistance à l'usure ;
- b) Résistance aux hautes températures ;
- c) Faible conductivité thermique ;
- d) Isolantes.

## 3.6 Élaboration par frittage

L'industrie de la céramique traditionnelle est ancienne, alors que la céramique technique qui remplace d'autres matériaux grâce à des performances, est récente, très variée et en évolution. Bien que les deux types d'industrie soient différents, ils ont en commun le même schéma de fabrication:

**Poudres** → **prétraitement** → **mise en forme** → **séchage** → **Traitement thermique frittage** → **produit fini**

Le choix de la poudre selon des critères précis et de subir des prétraitements facilitant sa mise en forme, avec adjonction d'adjuvants. Différents processus de mise en forme peuvent être utilisés pour obtenir des pièces: pressage uniaxial ou isostatique, coulage, extrusion, moulage par injection, usinage à cru... Après compactage, les poudres doivent subir un déliantage. Ensuite, la *cuisson* ou *frittage* pour passer de la pièce crue, constituée de grains disjoints, à la pièce massive densifiée, constituée de grains plus ou moins soudés, et une porosité plus ou moins importante. Enfin l'usinage et le contrôle.

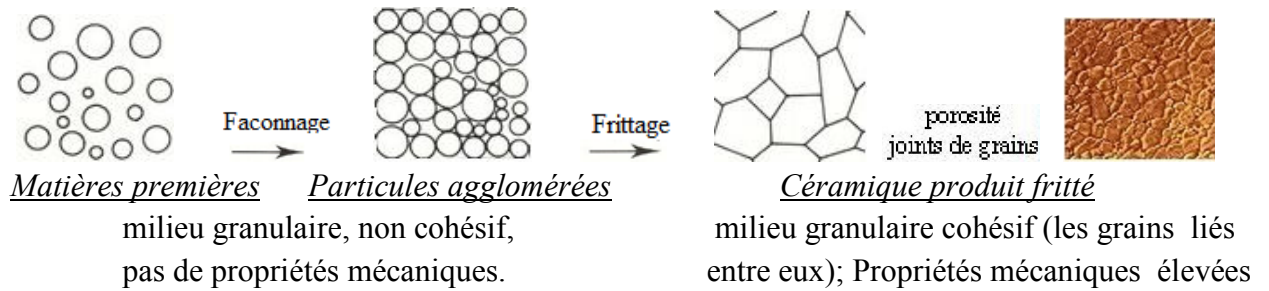
Le frittage est un traitement thermique qui permet de passer d'un système de particules individuelles vers un état solide compact. La conversion de la poudre en un solide dense a lieu par changement de la forme des grains de poudre, par le remplacement des *interfaces solide-gaz* par des *interfaces solide-solide* et par la *disparition de la porosité*.

### 3.6.1 Densification

La densification lors du frittage peut être étudiée par dilatomètre, ce qui permet de suivre l'évolution de la densité de la céramique. Des mesures de densité et de porosité permettent d'évaluer le taux de porosité *ouverte* ou *fermée* obtenue lors du frittage. Les paramètres contrôlant le frittage sont :

- ▶ La température et la vitesse de chauffage;
- ▶ La pression appliquée;

- ▶ La composition du mélange des poudres;
- ▶ Le temps de maintien ;
- ▶ La granulométrie et la morphologie des particules de poudre.



**Figure 2.4-** Consolidation thermique

### 3.6.2 Frittage

Le frittage est exécuté en deux étapes :

Premièrement, on agglutine entre elles de fines particules de céramique (*par compression ou par élimination de l'eau d'un mélange de particules de céramique et d'eau*) ;

Deuxièmement, on chauffe la pièce à des températures plus ou moins élevées (900 à 1300 °C pour les céramiques traditionnelles et 1250 à 2600°C pour les céramiques techniques) pour créer des liens (sans fusion) entre les particules. Le lien qui unit les particules des céramiques traditionnelles est aussi créé par la fusion de silice incorporée dans les mélanges quand le tout est exposé à la chaleur. On parle alors de cuisson plutôt que de frittage.

Sous l'action de la chaleur les céramiques crues se densifient et réduisent leurs porosités en présentant:  
 \* une perte de masses ; \* une variation de longueur ; \* une transformation du réseau cristallin.

Le frittage Basé sur la diffusion à l'état solide, Consolidation sous l'effet de la température d'un agglomérat pulvérulent. Les particules se soudent entre elles pour donner un solide mécanique cohésive

A/ Frittage en phase solide avec deux cas:

**a- Frittage non réactif** (même constituant chimique au départ et à la fin);

**b- Frittage réactif** (la densification est accompagnée de réactions chimiques entre les constituants).

B/ Frittage est dit en phase liquide Si une phase liquide apparaît, la phase liquide (minoritaire pour la tenue mécanique de la pièce) peut provenir de la simple fusion d'un deuxième constituant présent (adjuvant de frittage ou impureté) ou d'une réaction eutectique entre différents constituants.

Selon les contraintes mécaniques appliquées, on distingue le frittage naturel et le frittage sous charge. La contrainte peut être appliquée de manière uni axiale, machines HP (*Hot Pressing*) ou de manière isostatique, machines HIP (*Hot Isostatic Pressing*). Enfin, des machines permettent d'associer l'application d'une contrainte uni axiale et le passage de pulses de courant au travers de l'échantillon ou, du moins si celui-ci n'est pas conducteur, dans la matrice contenant l'échantillon; machines dites SPS (*Spark Plasma Sintering*) autorisant, des frittages rapides pour conserver des microstructures fines.

#### 3.6.2.1 Frittage naturel

Consolidation par traitement thermique sans pression extérieure ;

### 3.6.2.2 Frittage sous charge

Consolidation par traitement thermique sous une pression extérieure (uniaxiale ou isostatique) ;

### 3.6.2.3 Frittage en phase solide

La consolidation et l'élimination de la porosité se fait sans apparition de phase liquide nécessité de particules très fines et de hautes températures ;

### 3.6.2.4 Frittage en phase liquide

La consolidation et l'élimination de la porosité se fait avec apparition de phase liquide ;

### 3.6.2.5 Frittage sans réaction

Frittage précédé d'un chamottage (matières premières traitées à haute température puis broyées) ;

### 3.6.2.6 Frittage réactif

Mélange de poudre; réaction chimique pendant le traitement thermique.

## 3.7 Propriétés et comportement des céramiques

La cohésion des céramiques cas d'oxydes métalliques est assurée par des liaisons fortes et stables **ioniques** et/ou **covalentes**, les températures de fusion des céramiques sont élevées. Du fait de la stabilité des liaisons chimiques, les céramiques possèdent une grande inertie chimique et résistante à la corrosion. Il implique tous les électrons des atomes en présence, les céramiques sont, de mauvais conducteurs (électriques et thermiques). Dans le cas des silicates, graphite, il existe des liaisons **van der Waals**. La microstructure des céramiques, influence les propriétés mécaniques, caractérisées par l'absence de plasticité (*fragile*), dureté et rigidité élevées, faible résistance à la traction et bonne résistance à la compression. On peut classer les céramiques en deux classes, *cristallines* ou *amorphes*.

### 3.7.1 Microstructure et porosité

Du fait de la structure en poudre (0,1 à 1  $\mu\text{m}$ ) ou ultra-fine (1 à 100 nm), les effets de surfaces auront une importance sur les propriétés mécaniques. De même la porosité inévitable doit être réduite: au delà de 10% la céramique est inutilisable. La densification est fonction de la:

- a) Pression;
- b) Température;
- c) Durée du palier.

Microstructures polycristallines similaires aux alliages métalliques. Chaque grain = monocristal parfait accolé à ses voisins par un joint de grains.

Du fait de la structure en poudre (0,1 à 1  $\mu\text{m}$ ) ou ultra-fine (1 à 100 nm), les effets de surfaces auront une importance sur les propriétés mécaniques. De même la porosité inévitable doit être réduite: au delà de 10% la céramique est inutilisable. La densification est fonction de la:

- a) pression ;      b) température ;      c) durée du palier.

### 3.7.2 Propriétés des céramiques

Les céramiques sont des matériaux qui ont généralement les propriétés suivantes :

- Mauvais conducteurs de chaleur et d'électricité ;
- Température de fusion élevée ;
- Faible résistance en tension (matériau fragile) ;
- Très résistant à la corrosion.
- Rigidité élevée ;

### 3.7.3 Sélection

Le choix d'une céramique, se fait par référence à la durabilité (inertie chimique face aux agents corrosifs, stabilité face au rayonnement lumineux, faible sensibilité aux variations climatiques...) et a des critères (esthétiques, historiques,...). Selon la concurrence avec les autres matériaux et le cout de l'énergie.

- a) Mécaniques: essais traction, fatigue, dureté, impact, fluage, ... ;
- b) Physiques: densité, conductivité, coefficient d'expansion thermique ;
- c) Chimiques: corrosion ;
- d) Microscopique: durcissement, microstructure, granulométrie, ségrégation, inclusion
- e) Considérations liées au processus: formabilité, usinabilité, emboutissabilité, soudabilité... ;
- f) Coût et disponibilité ;
- g) Considérations liées à la vente: couleur et fini de surface.

### 3.7.4. Utilisation des matériaux selon:

- a) Les propriétés mécaniques ou physiques ;
- b) La disponibilité ;
- c) Le coût qui dépend: \* Problème de rentabilité (rapport qualité/prix) ;  
\* Mode de fabrication (mise en œuvre).
- d) Facilité de mise en œuvre (choix des matériaux : brasage, soudage) ;
- e) Compatibilité avec l'environnement: \* Problèmes de nuisance (bruit, déchets) ;  
\* Recyclage (métaux, polymères).

# Chapitre 4.

## Les verres

Le verre matériaux inorganiques et non métalliques comme les céramiques. Il est amorphes (non cristallin). Ce matériau ne possède pas de point de fusion net. Il présente un phénomène de transition vitreuse: lors du refroidissement de la masse fondue, celle-ci devient de plus en plus pâteuse et visqueuse puis solide mais il n'y a pas de changement d'état net marqué par un palier de température. Il existe toute une zone de température où l'état n'est ni liquide ni solide.

Le verre est un matériau dur, fragile et transparent, constitué de la silice ( $\text{SiO}_2$ ) et de fondants. Le verre a servi pour les fenêtres et comme matériau de construction. Ou encore à l'extérieur tours de bureaux. On l'utilise aussi pour ses caractéristiques phoniques ou thermiques (fabrication de serre).

### 4.1 Origine

Le verre d'origine *géologique* naturelle se forme lors du refroidissement brusque de lave fondue. D'*origine biologique, l'opale, synthétisée* par les *algues unicellulaires* protégées par une coque de verre.

### 4.2 Structure et liaisons chimiques:

Les liaisons entre atomes et molécules sont ioniques ou covalentes, mais sans ordre à longue distance comme dans un cristal. Ce sont des réseaux atomiques ou moléculaires de formes variées.

#### 4.2.1 Avantages de la structure amorphe

Pas de réseau cristallin, donc pas de plan de clivage, et pas de faiblesse directionnelle. On peut donc faire des fibres optiques souples. Aussi: • Transparence ; • Longévité ; • Prix ; • Recyclage.

#### 4.2.2 Inconvénient de la structure amorphe

La température de fusion est élevée.  $T_f = 1600\text{ °C}$  pour le Quartz, on ajoute alors des fondants.

### 4.4 La silice

#### 4.4.1. Etat cristallin

Le verre solide transparent amorphe. Utilisé pour ses propriétés optiques et pour ses propriétés similaires aux céramiques. Le constituant principal du verre est la silice (*oxyde de silicium*  $\text{SiO}_2$ ).

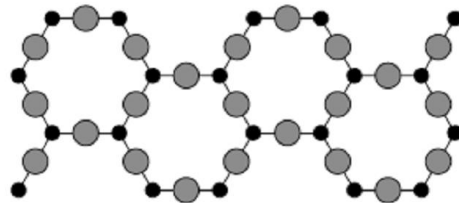


Figure 4.1 Silice cristalline (cristobalite)

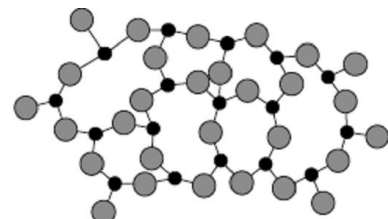


Figure 4.2 Silice vitreuse

#### 4.4.2. Etat vitreux

Il est admis qu'il ya trois états de la matière: solide, liquide et gazeux, un grand nombre de corps passent successivement par ces trois états quand on les chauffe et le passage de l'un à l'autre de ces états se faisant pour chacun d'eux brusquement à une température déterminée. C'est ainsi que la glace, solide, fond à 0° pour devenir de l'eau liquide qui se vaporise à 100° en donnant de la vapeur d'eau.

Le comportement particulier du verre sous l'effet des variations de température a conduit à considérer un état supplémentaire : l'état vitreux. Lorsqu'on chauffe un verre courant il commence vers 800° à se ramollir et devient progressivement plastique, ce qui permet de le travailler à volonté. Puis, vers 1000° il devient de plus en plus fluide et atteint vers 1400° une fluidité comparable à celle du miel.

Si on refroidit du verre fondu il passe par les mêmes cheminements en sens inverse. Sa viscosité augmente progressivement, c'est-à-dire qu'on a de plus en plus de mal à le déformer, et il arrive un moment où sa viscosité est telle qu'on peut le considérer comme un corps solide sans qu'on ait pu déterminer une température précise à laquelle se serait produite cette solidification. Le passage du solide au liquide, ou du liquide au solide, ne se fait pas brusquement mais s'étale sur un intervalle de plusieurs centaines de degrés. C'est une caractéristique essentielle de l'état vitreux.

Le verre est un matériau amorphe (*non cristallin*) présentant un désordre structural. Sa structure microscopique est telle qu'il n'existe aucun ordre à grande distance. Un composé amorphe est celui dans lequel les atomes ne respectent aucun ordre à moyenne et grande distance tel que. Les verres, les polymères non cristallisés et les liquides. Certains matériaux peuvent exister sous différentes formes amorphes, c'est le polymorphisme. Parmi les propriétés physiques des composés amorphes on a:

- Grande viscosité comme les liquides, ils peuvent couler, mais le temps nécessaire pour l'observation d'un effet notable est de l'ordre de grandeur de quelques dizaines de millénaires (0.1 secondes à 600°C, 5 jours à 500°C, 32 ans à 400°C, et plus de 30 000 ans à température ambiante). Les vitraux des vieilles constructions soient plus épais à la base et plus fins vers le haut tiennent d'un écoulement

##### A/ Dévitrification

La dévitrification du verre qui est le passage de l'état vitreux à l'état cristallisé peut apparaître sous certaines conditions. L'état vitreux disparaît en même temps que sa structure s'organise, se cristallise. Le verre, perd sa solidité et sa transparence. Ce défaut est plus observable sur les verres à base de potasse. Elle a aussi lieu dans le cas d'un refroidissement trop prolongé après fusion du verre. La dévitrification, est la zone de température dans laquelle une cristallisation est susceptible de se créer

##### B/ Transition vitreuse

Du point de vue thermodynamique, le verre est obtenu à partir d'une phase liquide surfondue solidifiée au point de transition vitreuse. Le refroidissement d'un liquide. Pour des températures inférieures à la température de fusion  $T_f$  qui dépend de la pression, l'état stable thermodynamiquement est l'état cristallisé.

Lors du refroidissement du liquide, la viscosité est importante ou le refroidissement rapide, la cristallisation n'a pas le temps de se produire et un liquide surfondu est alors obtenu.

Malgré sa forte viscosité, le verre conserve certaines propriétés des liquides dont notamment le caractère désordonné, mais contrairement aux liquides usuels son temps de relaxation est considérable et le verre ne peut pas "couler" aux échelles de temps humaines.

#### 4.5. Les composants

Selon sa structure amorphe, le verre est soumis à peu de contraintes stœchiométriques. De ce fait, un verre peut inclure en son sein une variété d'éléments et présenter des compositions complexes:

- les formateurs de réseau ;
- les non-formateurs de réseau (ou modificateurs de réseau) ;
- les intermédiaires.

##### 4.5.1. Formateurs de réseau

Les formateurs de réseau sont des éléments formant un verre. Les éléments les plus courants sont le silicium (sous forme  $\text{SiO}_2$ ), le bore (sous forme oxyde  $\text{B}_2\text{O}_3$ ), le phosphore (sous forme oxyde  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), le germanium (sous forme oxyde  $\text{GeO}_2$ ) et l'arsenic (sous forme oxyde  $\text{As}_2\text{O}_3$ ). Ces oxydes sont des oxydes formateurs car ils forment le squelette du verre. Ce sont des éléments métalliques de valence assez élevée (généralement 3 ou 4, parfois 5), qui forment des liaisons mi-covalentes mi-ioniques avec les atomes d'oxygène. Ils donnent des polyèdres de faible coordinence (3 ou 4), comme  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{BO}_4$  ou  $\text{BO}_3$ . Ces polyèdres sont liés par leurs sommets et forment le réseau vitreux.

##### 4.5.2. Modificateurs de réseau

Les modificateurs de réseau. On les nomme fondants car ils abaissent la température de fusion des oxydes formateurs. Ils peuvent avoir deux rôles structuraux bien distincts,

a- Les modificateurs de réseau vrais cassent les liaisons entre les polyèdres du réseau vitreux provoquant une dépolymérisation de ce dernier. Ceci se traduit à l'échelle macroscopique par une diminution du point de fusion et de la viscosité.

b- Les compensateurs de charge quant à eux compensent une charge négative sur un polyèdre formateur de réseau, lui permettant d'être stable dans cette configuration.

##### 4.5.3. Intermédiaires

Les principaux éléments intermédiaires dans les verres d'oxydes sont Al, Fe, Ti, Ni et Zn. Les stabilisants modifient les propriétés physiques du verre par l'adjonction du fondant.

**Tableau 4.1 - Les formateurs et les modificateurs des Verres d'oxydes**

<i>Coposants</i>		<i>Propriétés</i>
<i>Formateurs des verres d'oxydes</i>	$\text{SiO}_2$	Bonne résistance aux agents chimiques ; Diminue coefficient de dilatation thermique (résistance aux chocs thermiques)
	$\text{B}_2\text{O}_3$	Améliore résistance mécanique a abrasion
	$\text{P}_2\text{O}_5$	Améliore transparence mécanique a abrasion ; Diminue résistance chimique
<i>Modificateurs Verres d'oxydes</i>	$\text{Na}_2\text{O}$	Fondant; Diminue résistance aux agents (verres $\text{Na}_2\text{-SiO}_2$ solubles dans l'eau.
	$\text{CaO}$	Améliore résistance aux agents chimiques.
	$\text{MgO}$	Facilite travail du verre.



## 4.6. La fabrication du verre

La fabrication du verre comporte quatre phases essentielles :

- La composition ou préparation du mélange des matières premières constitutives ;
- La fusion de ces matières et leur transformation en verre ;
- Le formage à chaud des objets en verre ;
- Recuisson du verre pour le stabiliser. Le façonnage des produits en verre.

### 4.6.1. Composition du verre

L'obtention d'un verre de qualité, nécessite des matières premières de caractéristiques bien déterminées, de les doser soigneusement en fonction du type de verre désiré et de les mélanger. Il existe deux grandes familles de verre voir tableau 4.2 Composition en % en masse des verres industriels.

**Tableau 4.2 - Composition du mélange des différents verres**

Verres	Compositions
Verres plats	60% $\text{SiO}_2$ +5 % $\text{CaO}$ +12 % <i>Dolomie</i> +19,5 % $\text{Na}_2\text{CO}_3$ +3,5 % <i>Divers</i>
verre à bouteilles	73 $\text{SiO}_2$ ; 1 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 15 $\text{Na}_2\text{O}$ ; 10 $\text{CaO}$ .
fibre de verre	<b>54,6 <math>\text{SiO}_2</math>; 8,0 <math>\text{B}_2\text{O}_3</math>; 14,8 <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>; 0,6 <math>\text{Na}_2\text{O}</math> ; 17,4 <math>\text{CaO}</math> ; 4,5 <math>\text{MgO}</math>.</b>
"cristal"	55,5 $\text{SiO}_2$ ; 11 $\text{K}_2\text{O}$ ; 33 $\text{PbO}$ .
verre de lampes	73 $\text{SiO}_2$ ; 1 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 16 $\text{Na}_2\text{O}$ ; 1 $\text{K}_2\text{O}$ ; 5 $\text{CaO}$ ; 4 $\text{MgO}$ .

#### A/ Les vitrifiants

La composition du mélange vitrifiable varie selon les fabrications envisagées, tableau ci-après : exemples moyens de pourcentage en poids des principaux constituants du mélange pour un verre usuel et pour des types de verres particuliers (cristal au plomb et verre d'optique). Une partie de ces constituants peut-être fournie, jusqu'à concurrence de 25% à 30% dans certains cas, par les déchets de verre qui facilitent la fusion du mélange vitrifiable.

**Tableau 4.3 – Constituants des différents verres**

Constituants	Verre usuel	Cristal au plomb	Verre d'optique	Forme la plus fréquente
<b>Silice</b>	70 à 73%	55 à 60%	40 à 70%	Sable
<b>Alumine</b>	0,2 à 2%	-	0 à 2%	Feldspath
<b>Oxyde de fer</b>	0,02 à 2,5%	-	-	Existe dans le sable
<b>Soude</b>	13 à 16%	10 à 12%	8 à 15%	Carbonate et sulfate de soude
<b>Chaux</b>	8 à 13%	-	3 à 12%	Calcaire et dolomie
<b>Magnésie</b>	0 à 4%	-	0 à 2%	Dolomie
<b>Oxyde de plomb</b>	-	24 à 30%	10 à 70%	Minium de plomb
<b>Acide borique</b>	-	-	5 à 15%	Borate de soude

B/ *La silice* (dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ ) : Composant principal du verre représente environ 72% de masse prise sous forme de sable. Est l'élément formateur de réseau. Si l'on augmente sa quantité, on augmente la dureté du verre. Son point de fusion est à 1730°C. Elle entre dans la fabrication sous forme de sable dont les plus purs en contiennent 99,5 % (les sables quartzeux). Le sable de Fontainebleau, du fait de sa qualité, est très recherché pour la fabrication de verres d'optique et de cristal. Plus le pourcentage de silice

est élevé c.-à-d. faibles teneurs d'impuretés (< 0,02 % d'oxyde de fer) et plus le coefficient de dilatation est faible ; donc, plus le verre est résistant.

C/ *L'anhydride borique* (le bore ou borax anhydre  $B_2O_3$ ): Il diminue le coefficient de dilatation et améliore la résistance aux chocs thermiques; il est aussi plus résistant à l'eau. Son point de fusion est à  $2300^\circ C$ . Il sert pour le travail de laboratoire (verre thermorésistant comme le Pyrex). Il possède aussi les propriétés d'un fondant.

D/ *L'anhydride phosphorique* (le phosphore  $P_2O_5$ ) : Employé dans le domaine de l'optique.

#### 4.6.2. La fusion du verre

Le mélange vitrifiable obtenu par le malaxage des constituants du verre est porté progressivement à une température de  $1500^\circ$  pour les verres usuels. Les constituants fondent et se combinent pour former le verre. C'est la fusion. Mais la masse en fusion contient de nombreuses bulles dues aux gaz résultant des réactions chimiques qui ont formé le verre et ces bulles doivent être éliminées. Il faut donc prolonger le chauffage jusqu'à ce que le verre soit assez fluide pour que son homogénéisation soit assurée et que les bulles gazeuses remontent à la surface et disparaître. C'est l'affinage. Après en laisse le verre se reposer et refroidir jusqu'à une température à laquelle il a le degré de viscosité compatible avec la mise en forme des objets qu'on veut en extraire. C'est la braise.

Jusqu'à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle la fabrication du verre était une opération cyclique (discontinue). On disposait dans un four circulaire ou rectangulaire un certain nombre de récipients en terre réfractaire (appelés "pots" ou "creusets") que l'on remplissait de mélange vitrifiable. - Le four était chauffé au charbon (c'est pourquoi les verreries se trouvaient alors à proximité des forêts). - Dans chaque creuset se produisaient successivement les opérations: fusion, affinage et braise. - Quand le verre contenu dans un creuset se trouvait à la température permettant sa mise en forme, les ouvriers verriers venaient les uns après les autres prélever la quantité de verre nécessaire à la fabrication d'un objet en trempant dans la masse en fusion l'extrémité d'une tige creuse (appelée "canne") à laquelle adhérait une boule de verre pâteux appelée "paraison". - Quand le creuset était vide, on y reversait du mélange vitrifiable et un nouveau cycle commençait. - Dans le cas particulier de la glace le creuset plein de matière en fusion était renversé sur une table et le verre était laminé au moyen d'un rouleau cylindrique qui en faisait une feuille d'épaisseur uniforme. Avec l'invention du four à bassin, on est passé du stade de la fabrication cyclique à celui de la fabrication continue. - Il s'agit d'un bassin rectangulaire allongé et surmonté d'une voûte dans lequel repose une masse de verre (pouvant atteindre 2000 tonnes) maintenue en fusion par des flammes alimentées au moyen de brûleurs latéraux à mazout, ou à gaz. - Certains sont chauffés par l'électricité.

On déverse continuellement du mélange vitrifiable à l'une des extrémités du four et l'on soutire le verre fondu à l'autre extrémité, ce qui entraîne un déplacement progressif de la masse de verre vers l'extrémité où se font les prélèvements.

Les constituants du verre, tout en se déplaçant, fondent dans la première partie du bassin (zone de fusion) et le verre produit passe ensuite successivement dans la zone d'affinage et la zone de braise dans

laquelle, il n'est plus en contact avec la flamme puisqu'il doit commencer à se refroidir.

A/ Les fondants (oxydes alcalins) : La silice permet d'obtenir un verre, mais son point de fusion est élevé (1730°C). On trouve difficilement des matériaux résistant à de telles températures pour former les creusets dans lesquels le verre est fondu, le prix de revient de l'énergie nécessaire à la fusion de ce verre est très élevé et par surcroît son façonnage est difficile.

On n'utilise donc le verre pur de silice que dans quelques cas particuliers exigeant un verre aux qualités exceptionnelles.

Pour le verre d'usage courant on abaisse la température de fusion aux environs de 1500° en mélangeant au sable des produits appelés fondants (carbonate et sulfate de soude), on abaisse cette température à 1400°C (économie d'énergie), en coupant les ponts entre maille cristalline, favorisant l'agitation des molécules.

a- L'oxyde de sodium (la soude Na<sub>2</sub>O): jouant le rôle de fondant pour diminuer la température de fusion de SiO<sub>2</sub>. Il entrait autrefois dans la composition sous forme de cendres de plantes marines (ex: la salicorne) ou de nitre (grec = nitron). Il abaisse le point de fusion, augmente l'éclat du verre et sa résistance aux agents atmosphériques ainsi que le coefficient de dilatation. Il est plus utilisé pour le verre industriel que pour le verre soufflé car il doit être réchauffé lors du façonnage.

b- L'oxyde de potassium (K<sub>2</sub>O): Il entre dans la composition sous forme de cendres de plantes terrestres comme la fougère; aujourd'hui, on utilise du salpêtre (nitrate de potassium KNO<sub>3</sub>). Il abaisse le point de fusion, augmente l'éclat du verre et le rend doux à la taille, en diminuant sa résistance chimique. Il avantage le soufflage du verre car il augmente le temps de travail lors du façonnage.

c- L'oxyde de magnésium (MgO): Est utilisé sous forme de dolomite (calcium+magnésium).

Il n'est pas indispensable pour tous les verres, sauf le verre flotté, le verre à vitre et en gobeletterie.

Il abaisse la température de fusion et augmente la résistance aux agents chimiques.

B/ Les stabilisants (oxydes alcalino-terreux) : On ajoute des stabilisants (calcaire ou carbonate de chaux) et quelques ingrédients complémentaires dont la nature et l'importance varient selon les qualités de verre désirées (exemple le cristal contient un pourcentage important de plomb, le verre d'optique contient du plomb, du baryum et du bore, ce dernier produit entrant également dans la composition de la verrerie culinaire et des verres de laboratoire). Compte tenu de ses constituants essentiels le verre courant est considéré comme un silicate double de sodium et de calcium, ou silicate sodocalcique.

Ils augmentent la résistance mécanique du verre, sa dureté et sa brillance et diminuent sa solubilité. Ils rendent le verre plus difficile à travailler et freinent les mouvements des fondants.

a- L'oxyde de calcium (CaO) : Sous forme de chaux (stabilisant le plus employé) ou de dolomie (lorsque le verre doit contenir de la magnésie). Il augmente la résistance chimique du verre, son éclat et diminue sa solubilité, mais en excès il provoque une dévitrification.

b- L'oxyde de zinc (ZnO): Il augmente l'éclat et l'élasticité.

c- L'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ): (c'est un stabilisant et un colorant) souvent contenu dans les roches naturelles, il donne une teinte verdâtre. Il faut procéder à une décoloration de cette teinte. Pour cela, on peut ajouter du bioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) (savon des verriers).

d- Le minium ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) apporte PbO qui augmente l'indice de réfraction (dans le verre cristal, la teneur en PbO est supérieure à 24 %) et à forte teneur (40 à 80 %) est utilisé dans les verres optiques et les verres protecteurs contre les rayons X.

e- L'oxyde de plomb (PbO): entre dans la composition du cristal. Il abaisse le point de fusion en stabilisant la composition. Il rend le verre plus éclatant en lui conférant une légère teinte jaunâtre, il est plus agréable à couper et à travailler.

f- Les oxydes métalliques déterminent la couleur d'un verre. Ils sont présents comme impuretés dans les matières premières ou apportés intentionnellement. Les oxydes de fer et de chrome apportent une couleur verte, ceux de nickel : grise, ceux de manganèse : violette, ceux de cobalt : bleue, ceux de cuivre : rouge ou verte... La couleur ambre, qui protège des rayonnements UV,

C/ Les colorants : Des additifs peuvent apporter une propriété particulière comme la couleur qui est donnée par les oxydes métalliques présents comme impuretés dans les matières premières ou apportées intentionnellement. Les oxydes de fer et de chrome apportent une couleur verte, ceux de nickel : grise, ceux de manganèse : violette, ceux de cobalt : bleue, ceux de cuivre : rouge ou verte... La couleur ambre, qui protège des rayonnements UV, est donnée par des sulfures de fer, en milieu réducteur.

a- La coloration directe : La couleur est donnée en ajoutant des mélanges d'oxydes métalliques qui absorbent certaines longueurs d'onde de la lumière. L'oxyde de fer par, exemple, absorbe le rouge et donne le vert. La tonalité et l'intensité d'une coloration dépendent de la nature et de la quantité des colorants ainsi que de la composition du verre lui-même (sodique ou potassique).

b- La coloration indirecte : Certains oxydes sont en suspension dans la masse vitreuse au cours de la fusion. La coloration apparaît lors du réchauffement du verre aux alentours de  $600^\circ\text{C}$ . La chaleur provoque une dilatation des particules qui met en évidence la couleur dans la longueur d'onde souhaitée. Ce sont des colorants minéraux à base métallique mélangés à la silice pendant la fusion.

**Tableau 4.4 - Exemples de colorants des verres**

<b>Couleurs</b>	<b>Colorants</b>	<b>Couleurs</b>	<b>Colorants</b>
<b>Bleu</b>	Oxyde de cobalt, de manganèse	<b>Violet</b>	Oxyde de manganèse
<b>Jaune</b>	Chrome, argent	<b>Rose et rouge rubis</b>	Or
<b>Rouge</b>	Oxyde de cuivre	<b>Jaune orangé à rouge</b>	Sélénium

D/ Les décolorants: Les composants contiennent un pourcentage d'oxydes métalliques comme teinte verdâtre. Pour obtenir un verre incolore, il faut procéder à sa décoloration. Il existe deux techniques :

a- La décoloration chimique : Les principaux décolorants sont le bioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) appelé "savon des verriers", les oxydes de titane et d'antimoine. On ajoute ceux-ci à la composition du mélange vitreux. Ils neutralisent la coloration verdâtre donnée par l'oxyde de fer.

b- La décoloration physique : Lors de la fusion, on introduit dans la composition du verre la couleur complémentaire à l'oxyde métallique pour tendre la teinte de la masse vitreuse vers le gris (incolore).

# Chapitre 5.

## Production et mise en forme des verres

### 5.1 Formage des verres

Le verre (contrairement à la céramique) devient ductile au fur et à mesure qu'il est exposé à la chaleur. Le passage de l'état solide à l'état liquide est appelé transition vitreuse. Ainsi, selon le procédé utilisé, le verre n'a pas à être fondu complètement pour être mis en forme. Le point de fusion de la silice est  $\approx 1800$  °C, mais il peut être abaissé en ajoutant des adjuvants. Cela permet de le façonner par les procédés de : *Pressage, laminage, flottation, soufflage, étirage*. Le procédé de formage du verre diffère selon qu'il s'agit de verre creux (bouteilles, flacons, gobelets..), du verre plat (verre à vitres, verre translucide, glace), ou du verre filé (fibre de verre).

#### 5. 1.1 Verre creux :

Pour former des objets en verre creux il faut prélever dans le creuset ou le bassin, des masses de verre individuelles pour l'obtention d'un objet en verre (bouteille, gobelet...). Cette mise en forme peut-être effectuée par plusieurs procédés: *emboutissage (pressage), soufflage*, dans un moule, peut-être *manuelle*, dans le second cas le verrier souffle dans la canne qui a servi à prélever la paraison pour gonfler cette dernière et la presser sur la paroi intérieure du moule).

#### 5. 1.2 Verre plat :

Pour le verre plat, il s'agit toujours d'obtenir une feuille de verre continue. - On utilise à cet effet trois procédés de prélèvement différents : 1- *l'étirage*, 2- *le laminage*, 3- *le flottage*.

##### 5.1.2.1 L'étirage

Consiste à tirer du bain de verre en fusion, verticalement de bas en haut, une feuille de verre qui se maintient dans un même plan sous l'effet de son propre poids. - La formation de cette feuille est facilitée par des pièces en réfractaire placées sous la surface du bain (barres d'étirage) et, à sa sortie du bain, elle est guidée et maintenue à ses extrémités par des dispositifs métalliques (pinces ou molettes) qui l'empêchent de se déformer par rétrécissement tant qu'elle est malléable. - Elle se refroidit très rapidement et devient alors indéformable. - Le verre obtenu est transparent et il est directement utilisable. - C'est le *verre à vitres*. - On le découpe en grands carreaux et débités selon les besoins de la clientèle.

##### 5.1.2.2 Laminage.

Le laminage consiste à faire déverser le verre fondu par débordement de la paroi verticale postérieure du bassin et à le faire passer entre deux rouleaux horizontaux espacés de quelques millimètres et d'où sort une feuille de verre continue. Cette feuille, encore malléable et ondulante, passe sur un certain nombre de rouleaux horizontaux en continuant progressivement de se refroidir en se stabilisant suivant un plan horizontal. - Le verre laminé à une surface irrégulière qui l'empêche d'être transparent. On obtient alors du *verre imprime*, du *verre martelé* que l'on utilise en remplacement du verre à vitres lorsque l'on veut que les vitrages laissent passer la lumière sans être transparent. - Mais s'il s'agit de GLACE (verre de haute qualité exempt de bulles et autres impuretés),

### 5.1.2.3 Flottage.

Dans le cas du flottage le verre fondu (production de la glace) se déverse comme pour le verre laminé par débordement de la paroi verticale arrière du four mais, au lieu d'être absorbé par une lamineuse, il se répand librement sur un bain d'étain fondu situé dans un second four contigu au premier. - Ce second four est chauffé par des résistances électriques disposées sous la voûte du four et l'atmosphère en est soigneusement contrôlée: elle est composée d'un mélange d'hydrogène et d'azote pour éviter l'oxydation du bain d'étain que provoquerait l'oxygène de l'air. - Sous l'effet de son poids la glace se stabilise en une feuille continue aux faces planes et parallèles qui se déplace lentement en s'éloignant du four de fusion et passe ensuite sur des rouleaux d'entraînement dans l'étenderie où elle subit la recuisson.

### 5.1.3 Verre filé.

La fabrication du verre filé (fibres de verre) n'a été réalisé qu'aux approches de la dernière guerre mondiale mais elle a pris très rapidement un développement considérable et elle représente maintenant une branche importante de l'industrie du verre (près de 10% du chiffre d'affaire total). - On fabrique deux sortes de fibres de verre : les fibres courtes (de quelques centimètres de longueur) et les fibres longues (continues) dont les applications sont très différentes les unes des autres.

## 5.2 Traitements des verres

*La recuisson du verre* le verre se dilate lorsqu'on le chauffe et se rétrécit lorsqu'on le refroidit. Si l'on refroidit brusquement un objet en verre chaud, ses parois se figent immédiatement, et se contractent, la masse interne n'est atteinte par le refroidissement qu'avec un certain retard dû à la mauvaise conductibilité thermique du verre. - Il se produit alors des contraintes entre les différentes nappes de verre qui cherchent à se rétrécir les unes après les autres et il en résulte une fragilité susceptible de se traduire par une casse anormale et parfois tardive. Pour éliminer les conséquences de cette *trempe* anarchique on doit réchauffer les objets en verre jusqu'à une température  $\approx 500^\circ$  où, sans qu'ils puissent se déformer, la mobilité de leurs molécules est suffisante pour qu'elles retrouvent leur place normale en éliminant de ce fait toutes les contraintes internes. Ces objets sont ensuite refroidis *très lentement* de manière que le verre reste à une température uniforme dans toute son épaisseur. C'est l'opération de *recuisson* qu'on réalise en faisant passer les objets en verre sur un tapis roulant dans un long tunnel où la température est réglée.

La méthode de fabrication du verre à un impact important sur sa résistance. Ainsi, la fibre de verre, parce que ces molécules sont orientées dans la direction de la fibre au moment de la fabrication.

## 5.3 Le façonnage du verre

A- *Façonnage à chaud*, Pour déformer l'objet, consiste à réchauffer avec des brûleurs à gaz les parties de l'objet à déformer, pour les rendre malléables, et à leur donner ensuite leur forme définitive soit à l'aide de pinces à commande manuelle, soit par d'autres procédés.

B- *Façonnage à froid*, Pour modifier son aspect extérieur en amenuisant sa surface par usure mécanique ou en lui appliquant des traitements de surface sans influence sur sa forme. *Le façonnage à froid* peut mettre en œuvre différents procédés :

a- la taille, au moyen de meules abrasives rotatives fixées sur des tourets et sur lesquelles on applique en les déplaçant les objets à façonner ;

- b- la gravure, où l'on remplace les meules par des petites fraises ;
- c- la gravure à l'acide, qui s'opère en plongeant dans l'acide fluorhydrique les objets à graver après avoir protégé par un enduit imperméable à l'acide les parties à ne pas traiter.

Parmi les façonnages les plus usuels, on peut citer :

- \* les travaux de *miroiterie* qui consistent essentiellement à travailler les glaces par découpage, taillage (notamment biseautage), gravure, argenture, bombage, décoration ;
- \* la finition de la *verrerie de table et d'ornementation* (taille, gravure, décor) ;
- \* la fabrication de *verres de sécurité*, obtenus par une trempe contrôlée des glaces et verres préalablement mis en forme, du type *securit*, ou sous forme de verres feuilletés, du type "triplex", comportant deux feuilles de glaces assemblées par une feuille de plastique (les portes en glace, les vitrines de magasins et surtout les vitrages d'automobiles et autres moyens de locomotion utilisent une grande quantité de verres de sécurité) ;
- \* la fabrication des *lampes électriques* à partir d'ampoules ou de tubes en verre ;
- \* la fabrication de la *verrerie de laboratoire* basée sur l'utilisation de tubes en verre que l'on déforme après les avoir chauffés pour leur donner les formes les plus variées en fonction des besoins particuliers de chaque utilisateur ;
- \* la fabrication des *thermomètres* industriels et médicaux, des *seringues*, des *ampoules pharmaceutiques*, des *bouteilles isolantes* et de nombreux articles de *verrerie industrielle* dont le tube de verre est également la matière première essentielle ;
- \* la fabrication des *verres d'optique et de lunetterie* à partir d'ébauches moulées à chaud auxquelles un façonnage d'usure mécanique donne ensuite leur forme définitive ;
- \* les façonnages pour l'utilisation des *fibres de verre* :
  - les fibres courtes sont essentiellement employées sous forme de panneaux, matelas, rubans ou mèches pour *l'isolation thermique ou acoustique des bâtiments* ;
  - les fibres longues, le plus souvent tissées, servent soit pour l'isolation de matériel électromécanique, soit dans la décoration des bâtiments collectifs parce qu'elles sont ininflammables et incombustibles, soit pour constituer des complexes verre-résine dans lesquels elles augmentent la résistance mécanique des plastiques auxquels elles sont associées (*coques de bateaux, carrosseries d'automobiles, nez d'avions ou de fusées spatiales, récipients etc...*).

## 5. 4 Propriétés des verres

### 5. 4.1. Optique (la transparence)

Le verre est transparent et il peut être opaque. Il ne suffit pas qu'un milieu soit transparent pour qu'il soit invisible. Ce phénomène est lié à la discontinuité des milieux traversés par la lumière: *air et verre*. Lorsque la lumière frappe la surface d'un vitrage, la majorité passe par le verre. A chaque interface *air-verre-air* une partie de cette lumière est réfléchiée et une partie est absorbée en cours de traversée.

La composition des verres n'a guère évolué depuis l'antiquité, mais les techniques de production ont permis de diminuer les impuretés et défaut qui diffusent la lumière. Cette transparence est due a sa structure amorphe (pas d'ordre a grande distance) et a l'absence de défaut de taille supérieure à la fraction de micron (porosité, etc...) rencontre dans les produits frites et conduisant a la diffusion de la lumière.

### 5. 4.2. La dureté et fragilité

Sa dureté superficielle lui permet de résister à d'innombrables usages sans se rayer et sans perdre sa transparence. Seuls les diamants et le carbure de tungstène le rayent.

### 5. 4.3. La densité

La densité dépend des composants; elle est  $\approx 2,5$ , voisine à celle du béton. Cela signifie qu'1 m<sup>3</sup> cube pèse  $\approx 2,5$  t et demie ou qu'une feuille d'un mètre carré et d'un millimètre d'épaisseur pèse 2,5 kg.

### 5. 4.4. La résistance et l'élasticité

Il est fragile, car soumis à un effort croissant, il se rompt brutalement. Le verre trempé résiste en flexion car le traitement de trempe, thermique ou chimique, met les faces du vitrage en compression. La cassure du verre liée à sa flexion et à sa résistance au choc. Il casse là où le métal se tord. La résistance du verre à la compression est très élevée. La charge pour briser un cube de verre de 1 cm d'arête, est de 10 t.

Le verre résiste mal aux chocs. Il existe des produits qui peuvent répondre à cette fonction :

- les vitrages feuilletés ;
- les vitrages trempés ;
- les vitrages armés ;
- L'imputrescibilité : il ne se putréfie pas ;
- L'imperméabilité: grande mais le verre reste poreux pour certains liquides « kérosène»

### 5. 4.5. Propriétés thermiques

- Il est ininflammable et incombustible, il peut être utilisé en tous lieux en toute sécurité, pour l'isolation et la décoration des salles de spectacle.

- La dilatation : très mauvais conducteur thermique. Il se brise s'il subit un brusque changement de température car les différentes parties du verre ne se réchauffent pas en même temps. Son coefficient de dilatation est faible, ce qui lui confère de nombreuses applications.

### 5. 4.6. Dilatation linéaire

La dilatation linéaire  $[\lambda]$  s'exprime par un coefficient mesurant l'allongement par unité de longueur pour une variation de 1°C. Un vitrage de 2 m de longueur s'échauffant de 30°C, s'allongera de 0.54 mm

### 5. 4.7. La conductivité

Il est mauvais conducteur  $\approx 500$  fois moins que le cuivre; on l'utilise comme isolant électrique. C'est aussi un bon isolant acoustique selon l'épaisseur de la feuille. Isolant sonore, thermique et électrique, le verre fondu devient conducteur de l'électricité.

### 5. 4.8. Résistance aux agents atmosphérique et aux produits chimique

Il n'est attaqué que par l'acide fluorhydrique qu'on utilise dans la gravure des objets en verre. Le verre industriel a de bonnes compatibilités avec les composés chimiques, par contre l'acide fluorhydrique (HF) dégrade le verre. Les verres ne sont pas insensibles à l'action de l'eau ou de l'air. il ne contient aucune matière organique susceptible de le décomposer.

## 5.5. Amélioration des propriétés des verres par :

### 5.5.1 Amélioration de la surface



Du verre pour éviter les fissures. Les microfissures à la surface du verre qui, en se propageant, conduisent à sa *fracture*. C'est de là que vient la « fragilité ».

## 5.5.2. Limitation de la propagation des fissures

### 5.5.2.1 La trempe thermique

Largement utilisée, qui met la surface en compression.

### 5.5.2.2 La trempe chimique,

Consiste à plonger le verre dans un bain chaud de sels de potassium. Les ions sodium du verre sont échangés en partie par des ions potassium plus gros, qui provoquent la mise en compression de la surface et peuvent rendre un verre pratiquement incassable.

### 5.5.2.3. L'influence de la vapeur d'eau sur la propagation des fissures

Les molécules d'eau se fixant en fond de fissure et participant alors à l'ouverture des liaisons covalentes du verre. Pour découper le verre, le rayaient avec un diamant, puis crachaient sur cette fissure pour favoriser sa propagation en profondeur et aider à la rupture du verre.

## 5.6. Application des verres

Le verre a de nombreuses applications si variées on les voit, chez soi, dans la rue, ou n'importe où ailleurs. Certaines de ses applications jouent un rôle essentiel, et parfois irremplaçable, dans notre vie: vitrages de fenêtres ou de véhicules de transport, miroirs, isolateurs, appareils d'optique, récipients pour la conservation ou la consommation de nombreux liquides, verres de lunettes, verrerie technique. Ces multiples applications sont justifiées par l'ensemble des qualités exceptionnelles qui caractérisent le verre.

## 5.7. Comparaison entre le verre et la céramique

Pour comprendre le caractère particulier du verre il est intéressant de le comparer à la céramique (porcelaine, faïence, briques, tuiles...). Le constituant essentiel du verre et la céramique est la silice.

A/ La *céramique* est constituée d'un mélange de terres argileuses convenablement malaxé, forme à la température ambiante une pâte malléable à laquelle on peut donner la forme désirée soit par tournage ou par pressage. Il suffit de faire subir une cuisson aux articles ainsi modelés où la pâte sèche se durcit où ils deviennent des objets en céramique dont la qualité dépend des terres employées et du mode de cuisson ;

B/ Pour le *verre* on emploie la silice sous sa forme de sable, qu'en le faisant fondre à une température  $>1500^{\circ}$ . Une fois le verre est obtenu à l'état fondu on le laisse refroidir et l'on profite alors de son passage dans la zone de température où il est devenu plastique pour mettre en forme les objets désirés qui durcissent ensuite en continuant à se refroidir et prennent leur consistance définitive de solides.