

Chapitre III

Verres et céramiques

III.1. Le Verre

Bien que le verre soit un matériau fabriqué, il existe plusieurs types de verre formé naturellement. Lorsque la foudre frappe une masse de sable contenant la bonne combinaison de minéraux, il se forme ce qu'on appelle des fulgurites. Les fulgurites, qui sont des tubes vitreux cassants, reproduisent la trajectoire de l'éclair dans le sable. Les tectites, qui sont des fragments vitreux lisses dont la forme évoque un haltère, sont attribuables au durcissement de gouttes de roche fondue projetées dans l'atmosphère au moment où un météorite frappe la terre. Le verre volcanique, ou obsidienne, se forme lorsque la chaleur intense d'un volcan fait fondre le sable. L'obsidienne, qui est dure, noire et luisante, a des bords tranchants lorsqu'elle se casse et peut être facilement travaillée pour faire bols, miroirs, bijoux, couteaux, flèches et pointes de lance.

1. Définition

Le verre est un corps dur, homogène, inaltérable, élastique, fragile, non cristallin, qui provient du refroidissement rapide de certaines substances après fusion. Il est opaque, translucide ou transparent, malléable à chaud et susceptible d'un poli parfait.

2. Histoire du verre

Le verre existe déjà naturellement depuis plusieurs centaines de milliers d'années. L'Homme l'utilisa pour la première fois il y a 100 000 ans sous forme d'obsidienne (verre naturel d'origine éruptive) qu'il taillait de façon tranchante pour fabriquer des outils, des armes coupantes et, plus rarement, des bijoux.

Les premiers verres fabriqués par l'Homme sont originaires de Mésopotamie (où le matériau vitreux existe depuis le 5^{ème} millénaire av. J.-C. sous forme de glaçure, enduit vitrifiable posé à la surface d'une céramique, de Syrie ou d'Égypte, avec quelques extensions au Levant, à Chypre et en Mer Égée. Réalisés selon la technique du moulage, ils ne sont pas encore transparents ou translucides mais opaques, de couleur verte ou bleue comme le révèlent les colliers de perles opaques ou des baguettes de verre de cette époque.

Les fours permettent d'obtenir de plus hautes températures, la matière est mieux affinée. La technique du verre formé sur noyau (technique dite de « l'enduction sur noyau », encore appelée « alabastron », apparaît en Mésopotamie puis en Égypte. Le verre devient translucide et se développe alors un marché d'imitation de pierres précieuses (bijoux, pendentifs, amulettes) bien que le verre reste encore à cette époque un matériau rare et précieux. Les premières pièces en verre creux (amphoriques, aryballes) apparaissent au même moment. L'émail apparaît vers 1 500 av. J.-C. C'est une substance vitreuse qui est constituée d'un produit incolore, le fondant, que l'on teint dans la masse en ajoutant certains oxydes métalliques. Les verriers en Égypte antique appliquent des émaux de couleur sur des poteries, toujours pour imiter l'incrustation de pierres précieuses. L'art du verre translucide est très probablement issu de l'art de la céramique. L'émaillage excessif des terres cuites donne des coulures qui se détachent et forment des gouttes colorées plus ou moins transparentes sur la sole du four. À la fin du 6^{ème} siècle av. J.-C., la technique du verre sur noyau se développe en Méditerranée orientale. L'Égypte développe la vaisselle en verre mosaïque (verre souvent improprement appelé *millefiori*), technique qu'elle a inventée deux siècles plus tôt. L'Apparition du verre soufflé au 1^{er} siècle avant J.C. on attribue l'invention de la technique de soufflage du verre aux Phéniciens ou aux Babyloniens grâce à l'invention de la canne à souffler qui permet de fabriquer des objets en verre plus facilement, plus rapidement et donc à moindre coût, ce qui démocratise l'usage du verre pour les récipients. Cette découverte entraîne la naissance d'une forte industrie de verre creux. Le verre sur noyau est toujours utilisé à cette époque dans la décoration des demeures (tesselles de mosaïque), la bijouterie (incrustations). De là, cette méthode passa en Italie, puis en Gaule et en Espagne.

Au même moment, on inventa le verre transparent à Sidon (Phénicie), probablement à cause de la pureté des sables de la région et de la présence de natron.

Le verre incolore apparut alors et se répandit à partir du 3^{ème} siècle, il est obtenu en ajoutant du manganèse, qui joue le rôle de purificateur. La teinte naturelle du verre, bleu verdâtre, est due à la présence d'oxydes métalliques contenus dans le sable qui sert à sa fabrication.

L'apparition du verre plat soufflé au 5^{ème} et le 10^{ème} siècle, deux techniques sont apparues conjointement :

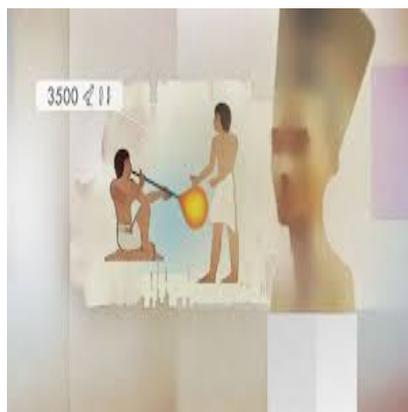
- le soufflage en couronne : produit dans l'Ouest de la France et en Angleterre où sa production dura jusqu'au 19^{ème} siècle. Le verre plat ne prit son essor qu'à partir de l'invention de ce nouveau procédé. Il s'agit d'abord d'un vase soufflé à fond plat que l'on fait ensuite tourner face à l'ouverture d'un four.
- le soufflage en manchon : produit dans l'Est de la France et en Europe centrale. C'est un cylindre de verre obtenu par l'allongement de la paraison cueillie par le verrier, puis fendu, ramolli et aplati. Ces procédés furent utilisés durant tout le Moyen Âge pour la fabrication des vitraux. L'usage du verre à vitre était connu des romains, mais fut peu répandu dans l'architecture civile jusqu'au 15^{ème} siècle.



Amphores romaines du 6^e siècle



Aryballes

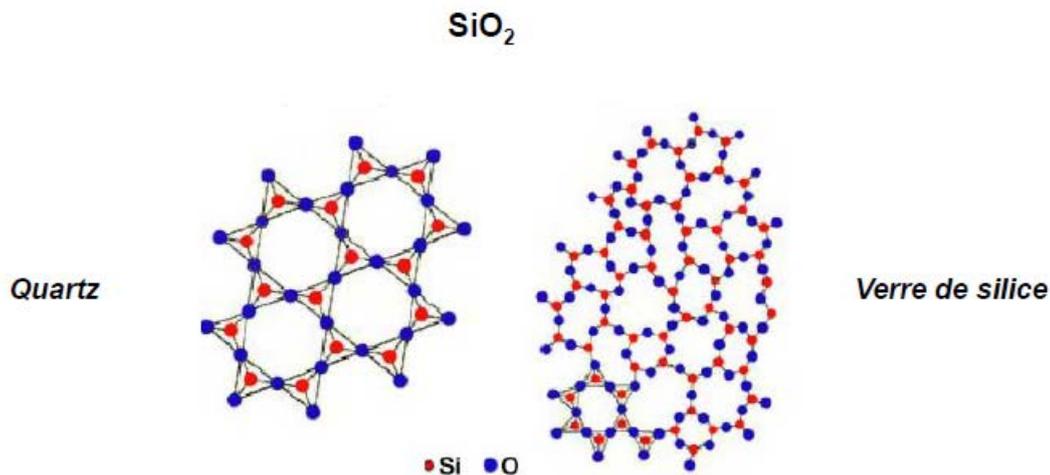


Verre soufflé manuellement

3. Production du verre

Le verre est produit par **chauffage à 1500 °C** d'un mélange de **sable**, de carbonate de sodium et de calcaire. Sous l'effet de la chaleur, la **silice** cristalline **SiO₂** constituant le sable passe en phase liquide. Dans celle-ci, l'état cristallin disparaît au profit de l'état amorphe. Lors du refroidissement, le verre est mis en forme vers 700°C, quand il est pâteux. Ensuite, si le milieu est refroidi assez vite, l'état amorphe est conservé lors de la solidification du verre. On parle de **transition vitreuse** pour désigner ce passage liquide/solide sans changement de l'état de la matière, **sans recristallisation**. Un rôle de matériaux mélangés au sable (fondants) est de perturber la structure du **SiO₂** pour conserver l'état amorphe et d'abaisser la température de transition vitreuse. Elle vaut $T_g \approx 540^\circ\text{C}$ pour le verre ordinaire. Des additifs sont capables donner une couleur au verre. Il s'agit d'oxydes : oxydes de nickel pour du gris, de chrome/fer pour du vert, de cobalt pour du bleu, la couleur ambre, qui protège des rayonnements UV, est donnée par des sulfures de fer (III), en milieu réducteur.

D'autres matériaux ajoutés peuvent s'incorporer à la structure du verre, en lui donnant **certaines propriétés**. La figure suivante présente la structure de la silice :



Forme cristalline de la silice forme amorphe de la silice

Figure 1 : La structure de SiO₂

Remarques :

→ Ce processus de fabrication du verre est une **vitrification**. Ce terme englobe aussi le fait qu'un matériau soit liquéfié à hautes températures puis refroidi rapidement pour conserver une **structure amorphe**. Par extension, le matériau ainsi vitrifié est qualifié de verre. La vitrification de roches est par exemple observée lors d'explosions nucléaires. La **vitrification de déchets radioactifs** désigne l'opération où ils sont piégés dans une structure vitreuse, afin d'éviter leur dissémination accidentelle dans la Nature.

→ Le verre peut être **refondu**, sans perte de ses propriétés. Dans le cadre de son **recyclage**, la consommation d'énergie est moindre que pour sa fabrication, car on ne monte plus alors à 1500 °C mais à 1000 °C.

III.5 Les différents types de verre et applications

→ Le « **verre standard** » est de type **sodo-calcique**. Il contient plus de 70 % en masse de SiO_2 , un peu plus de 10 % de Na_2O , environ 10 % de CaO , etc. C'est le verre constituant les bouteilles, les vitres, des écrans, etc.

→ Le **verre pyrex** est de type **boro-silicaté**. Il comporte environ 80 % de SiO_2 , 12 % de B_2O_3 , 4 % de Na_2O , 2% de Al_2O_3 et des traces d'autres matériaux. C'est un **verre résistant à la chaleur**, d'où son emploi pour la **verrerie de chimie** destinée au chauffage (ballons ...). Dans une certaine mesure, il résiste bien aux variations brutales de températures (**choc thermique**).

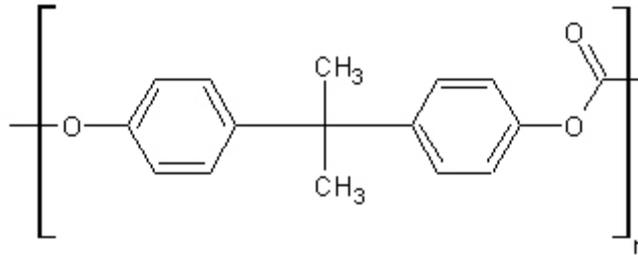
→ Un **verre en « cristal »** a pour composition massique : environ la moitié de SiO_2 , en moyenne un tiers d'oxyde de plomb PbO , environ 10 % de K_2O ... Malgré son nom, ce verre reste amorphe. Son éclat est plus prononcé que celui du verre ordinaire.

→ Pour les **fibres de verre**, la composition du verre est par exemple 55 % de SiO_2 , 17 % de CaO , 14 % de Al_2O_3 , 8 % de B_2O_3 , 5 % de MgO , etc. Ces valeurs varient sensiblement selon l'usage. Un verre massif ordinaire comporte des micro-défauts invisibles dans sa structure, ce qui le rend cassant. Par contre, sous forme de fibres, il forme un matériau résistant, à l'instar des fibres de carbone. D'ailleurs, ces deux types de fibres interviennent en tant que renfort dans des matériaux composites

→ En **optique**, le verre est très employé, par exemple avec les **fibres optiques**. On utilise aussi le **pouvoir dispersif** de certains verres, avec les **prismes**. On rappelle qu'un milieu est dispersif si la célérité d'une onde lumineuse dépend de sa longueur

d'onde.

Pour les **lunettes de vue**, on parle de **verre minéral** (le verre en SiO_2) et de **verre organique**, composé de matières plastiques. Cela concerne des polymères de synthèse comme le poly(diéthylène glycol bisallylcarbonate) (« CR39 »), le polycarbonate ...



Certains verres sont **photochromiques**, c'est-à-dire qu'ils s'assombrissent de manière réversible quand ils sont exposés à la lumière (UV) :

- Pour les verres minéraux : rajout d'halogénures d'argent (ex : chlorure d'argent).
- Pour les verres organiques : couche de molécules photochromes, comme l'oxazine.

→ Le **verre feuilleté** résulte de la superposition de plusieurs couches de verre liées entre elles par un film en polymère (ex : polyvinyle de butyral). Le verre feuilleté n'éclate pas en cas de choc, mais il apparaît une structure en étoile très caractéristique. Il se forme une multitude de petits éclats dont une partie reste fixée à la vitre. **Application : pare-brise automobile.** Les **verres blindés** sont conçus selon ce principe: utilisation de verre et de polycarbonate pour des vitres de fortes épaisseurs, capables de stopper des balles d'armes à feu.

→ Les **vitrocéramiques** désignent un verre résultant d'une **crystallisation contrôlée** du matériau. Les microcristaux formés sont noyés dans une phase vitreuse. Le matériau est non transparent. Il présente **une forte résistance mécanique, tolère de fortes températures et chocs thermiques**. Les vitrocéramiques sont composées principalement de SiO_2 , Na_2O , MgO , Al_2O_3 et LiO_2 . Elles sont employées par exemple pour des plaques de cuisson ou des miroirs de télescope (le matériau se dilate peu sous l'effet de la température).

4. Fabrication des verres industriels

Elaboration

La mise en forme des verres peut se séparer en trois étapes :

- a) **Fusion** : la composition est chauffée progressivement à 1300-1400°C, dans des fours continus (fours à bassin). La cuve est constituée de blocs réfractaires posés sans liant, l'étanchéité étant assurée par le verre se figeant dans les joints. La durée de vie du four est d'environ une dizaine d'années.
- b) **Affinage – homogénéisation** : afin d'éliminer les bulles de gaz présentes dans le verre fondu, la température est élevée à 1450-1600°C pour diminuer sa viscosité. L'ajout de sulfate de sodium améliore l'affinage. Une agitation mécanique ou l'insufflation d'air sont parfois utilisées pour homogénéiser.
- c) **Braise** : la viscosité du verre est augmentée en diminuant la température vers 1000-1200°C pour faciliter la mise en forme.

Mise en œuvre

On distingue trois types principaux de produits fabriqués :

<p>Verre plat - vitre - glace - etc.</p>	<p>Le verre plat est principalement élaboré par flottage (procédé float glass). Le verre est coulé sur une surface d'étain fondu maintenu dans une atmosphère neutre ou réductrice (à l'aide de dihydrogène). L'équilibre des forces de gravité et de tension superficielle produit une feuille d'épaisseur uniforme voisine de 6,5 mm quelle que soit la largeur de la bande. Divers dispositifs permettent de faire varier l'épaisseur (en général, de 2 à 25 mm). La longueur d'une unité de production est de plus de 400 m. Le verre flotté a rapidement supplanté le verre étiré (ancien verre à vitre) et le verre laminé (appelé verre coulé).</p>
<p>Verre creux - bouteille - ampoule</p>	<p>Il est formé par pressage, soufflage ou combinaison des deux. Une quantité déterminée de verre fondu est appliquée contre les parois d'un moule par action d'un poinçon ou d'air comprimé.</p> <p>Les bouteilles, pour améliorer leur résistance mécanique, sont revêtues d'un dépôt d'oxyde d'étain ou de titane (obtenu par hydrolyse, au contact de la bouteille chaude, des chlorures correspondants) qui permet l'accrochage d'un film organique (polyéthylène, acide oléique ou stéarate alcalin). Les flacons destinés à l'industrie pharmaceutique peuvent subir, intérieurement, pour diminuer la solubilité du verre, un traitement de désalcalinisation par action du dioxyde de soufre à 500°C.</p>
<p>Fibre de</p>	<p>on distingue les fibres textiles ou de renforcement (fil continu) des fibres pour</p>

verre	isolations (courtes et enchevêtrées). Les fibres ont de 5 à 24 mm de diamètre et les vitesses d'étirage sont de 12 à 30 m/s. Les fibres pour isolation sont obtenues par centrifugation d'un filet de verre tombant sur un disque réfractaire tournant à 3000-4000 tours/min.
Verre de table	le verre de table comprend les verres à boire, les assiettes, les plats, les bocaux... Dans la composition du verre de table entre souvent du borax qui donne des verres présentant une bonne résistance aux chocs thermiques. Le verre opale contient du fluorure de calcium. Dans le cristal et le verre cristallin, lors de sa fabrication, le calcaire est remplacé, en grande partie, par des carbonates de baryum, zinc ou plomb et le carbonate de sodium par du carbonate de potassium. Un verre cristal doit contenir plus de 24 % de PbO.



Laine de verre

Verres à boire

5. Propriétés générales du Verre

Les verres constituent un ensemble extrêmement varié de produits dont les propriétés sont innombrables. Celles-ci dépendent principalement de la composition, mais également des traitements subis par le matériau, notamment thermiques.

La caractéristique commune à un grand nombre de verres est leur isotropie due à leur nature amorphe, non cristalline, ce qui implique l'absence d'ordre au moins à

moyenne et longue distance. Les propriétés qui en résultent et l'amélioration continue de leur connaissance ont permis de multiplier les applications du verre :

- les propriétés optiques : la plupart des verres sont transparents, mais tous interagissent avec la lumière ;
- les propriétés mécaniques : le verre est fragile, mais avant de casser, il a un comportement élastique ;
- les propriétés chimiques : même très lentement, le verre s'altère au contact d'une solution aqueuse ;
- les propriétés thermiques : chaleur massique et dilatation thermique font du verre un bon isolant thermique ;
- les propriétés électriques : à basse température, le verre est isolant. Lorsqu'on le chauffe suffisamment, il devient conducteur d'électricité. C'est également un bon diélectrique et il résiste bien aux forts champs électriques.

III.2. Céramique

La céramique constitue une des technologies les plus anciennes. Des ustensiles et poteries en terre cuite apparaissent à la période néolithique et dès 2000 ans avant notre ère, leur fabrication et leur commercialisation était déjà active sur plusieurs continents. Au cours des siècles, les perfectionnements techniques ont élargi la gamme de ces matériaux et amélioré leur qualité.

1. Définition

Au sens étymologique, le mot céramique (du grec *keramikos* : «terre cuite», *keramos* : «argile») désigne un matériau obtenu par le traitement thermique de certains minéraux naturels, comme les argiles. Le produit de départ est une poudre à grains fins additionnée d'un liant liquide, souvent simplement de l'eau. La mise en forme s'effectue par façonnage d'une pâte plastique, par exemple le mélange d'argile et d'eau du potier, ou par coulage d'une «*barbotine*» dans un moule en plâtre. La cuisson, précédée par une étape de séchage et de déshydratation, nécessite une température plus ou moins élevée selon la composition chimique de départ et la densification souhaitée. A haute température, la diffusion des atomes soude les grains entre eux. Cette opération appelée *frittage* est parfois facilitée par l'apparition d'une

phase liquide. Le frittage élimine les interstices entre grains, cependant une porosité résiduelle, variable selon le type de matériau, subsiste généralement.

En raison de l'apparition de nouvelles familles de matériaux synthétiques, le terme «céramique» s'applique désormais de façon plus large aux **solides inorganiques à liaisons iono-covalentes** préparés par des techniques similaires. D'un point de vue chimique, les céramiques sont principalement des oxydes (notamment des aluminosilicates pour les céramiques traditionnelles), des nitrures et des carbures.

2. Histoire de la céramique

L'art de la céramique est très ancien. Il est apparu près de 30 000 ans avant J.C. Ce fut le premier art du feu, bien avant la métallurgie ou le travail du verre.

L'art de fabriquer des poteries en modelant et en cuisant l'argile a été pratiqué par les civilisations les plus anciennes, et d'ailleurs l'examen des objets en terre cuite relevés au cours des fouilles est l'un des meilleurs outils dont disposent les archéologues. La poterie remonte à au moins 15.000 ans avant notre ère ; l'usage du kaolin est avéré en Chine depuis 4.000 ans au moins. La céramique apparaît au Proche-Orient plusieurs millénaires av.J.-C., entre 6500 et 5700 en Anatolie, et en Mésopotamie . En Égypte antique dès 5500 offre une belle céramique rouge polie à bord noir.

L'apparition du tour au Proche-Orient puis en Europe permet la production rapide de nombreux récipients standardisés. La pose de vernis noir à base d'oxydes métalliques permet d'améliorer les techniques de décor. La technique est reprise par les potiers de la Grèce antique puis dans l'Empire romain, notamment avec la technique de la céramique sigillée .

La découverte du décor vitrifié (à base d'eau, de silice et d'oxydes métalliques), déjà employé dans l'empire byzantin et en terre d'Islam, permet au 10^e siècle le développement de la poterie vernissée. Les Arabes qui occupent l'Espagne jusqu'au 15^e siècle et l'Italie du Sud jusqu'au 12^e siècle introduisent la technique en Europe. Les techniques empruntées aux potiers ottomans et arabes sont transmises à l'Espagne. La technique de la porcelaine est redécouverte et affinée, mais s'interrompt au début du 17^e siècle. À partir du 16^e siècle, l'art des potiers italiens se répand.

Au début du 20^e siècle, l'art nouveau fait rentrer l'art et en particulier la céramique dans la majorité des foyers. Il est prolongé après la Première Guerre mondiale par l'art déco et les recherches sur le *design*. Mais la crise économique de 1929 et l'arrivée de matériaux comme la fonte, l'aluminium ou l'inox amènent sauf pour la porcelaine sanitaire un désintérêt pour la céramique utilitaire. L'apparition des matières plastiques après la Seconde Guerre mondiale aggrave la situation des artisans et des petites fabriques. En parallèle, l'évolution de la chimie et de l'étude des matériaux permet aussi la création de nouveaux matériaux céramiques pour des applications industrielles. Les techniques de céramique orientales, notamment celles de Chine et du Japon sont popularisées.



Céramique Jomon, -2500 (Japon)



Porcelaine Ming ~1500 (Chine)



Des briques de terre cuite

3. Différents types de céramiques

Les céramiques à base d'argiles font appel à des matières premières abondamment réparties sur l'ensemble de la planète et leur élaboration ne demande qu'une mise en forme suivie d'une cuisson. Plus récemment, des **céramiques techniques**, dont les applications intéressent divers domaines industriels, se sont ajoutées aux matériaux traditionnels. Les **céramiques structurales**, interviennent dans la construction d'appareils ou de machines dont certaines pièces nécessitent une haute dureté, rigidité et résistance à l'abrasion. Leur emploi intervient parfois dans des conditions sévères nécessitant, non seulement de bonnes propriétés mécaniques, mais également une tenue convenable en température. D'autres céramiques dites «*fonctionnelles*» sont employées pour leurs propriétés électriques ou magnétiques particulières.

3.1. Céramiques traditionnelles

Les minéraux sont très majoritairement des aluminosilicates anhydres ou hydratés. Plus de 80 % de la masse de la croûte terrestre provient de l'oxygène, du silicium et de l'aluminium. La composition chimique des aluminosilicates est le plus souvent complexe. Cependant, des composés naturels relativement purs se rencontrent dans certains gisements et sont utilisables sans traitement chimique préalable pour produire des céramiques de haute qualité. Par exemple, certains sables sont constitués uniquement de grains de quartz SiO_2 et le «kaolin», qui sert à la fabrication de la porcelaine de table, est une argile pure de composition $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (minéral kaolinite). L'argile est le constituant principal des céramiques traditionnelles. Le terme générique d'argile s'applique aux aluminosilicates hydratés à structure en feuillets. Certaines variétés sont plus particulièrement recherchées pour leur finesse et leur aptitude à être mises en forme. La cuisson d'une argile provoque sa déshydratation, puis sa transformation en d'autres phases cristallisées et vitreuses. L'exemple le plus classique est fourni par le traitement thermique de la kaolinite. La décomposition de la kaolinite conduit à un mélange de deux phases : un composé $3\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ appelé *mullite* et un verre de silice qui se forme au lieu de la phase cristobalite stable à la température d'élaboration. Le produit final, la *porcelaine*, est constitué de cristaux de mullite de taille micrométrique enrobés dans un verre de silice. Pour d'autres argiles que la kaolinite, les transformations physico-chimiques ne sont pas les mêmes et ne se produisent pas aux mêmes températures. Le chauffage du *talc* $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ conduit lui aussi à un mélange de cristaux et d'un verre de silice. Cependant, dans ce cas, la phase cristallisée est l'*enstatite* MgSiO_3 . Les autres matières premières de base pour l'élaboration des céramiques traditionnelles sont le *sable* (quartz SiO_2) et les *feldspaths*. Les feldspaths sont des aluminosilicates de formule $\text{M}(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_8$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}$). La présence d'éléments alcalins ou alcalino-terreux accélère les réactions chimiques et favorise la fusion.



Kaolin

Kaolinite Quartz

Feldspaths

L'art et la science de la céramique consiste à choisir les matières premières et les traitements thermiques qui conduiront aux phases recherchées et à leur assemblage selon une microstructure judicieuse. Les céramiques produites à base d'argiles sont des isolants thermiques et électriques d'une grande inertie chimique qui sont abondamment utilisés dans divers secteurs (bâtiment, travaux publics, usages domestiques ou industriels). Ce sont des matériaux légers, peu coûteux et relativement faciles à mettre en forme et à élaborer par cuisson. Un traitement de surface, vernissage ou émaillage, est parfois appliqué pour recouvrir les aspérités ou fissures de surface, améliorer l'esthétique ou assurer l'étanchéité. Les atomes d'aluminium, de silicium, des éléments alcalins et alcalino-terreux ne donnent pas de coloration et les céramiques préparées à partir de minéraux purs, comme le kaolin ou le talc, sont blanches. La teinte habituelle rouge ou brune des terres cuites provient de la présence d'éléments de transition, généralement du fer trivalent ou/et divalent.

Les céramiques traditionnelles peuvent se classer en différentes familles :

- les *terres cuites*, préparées entre 950 et 1050°C, ont une porosité de 15 à 30 % (utilisations : tuiles, briques, conduits et tuyaux, poteries, ...)
- les *faiences* sont obtenues entre 950 et 1 100°C, leur porosité varie entre 10 à 20 % (utilisations : équipements sanitaires, vaisselle, carreaux, ...)
- les *grès*, formés à partir de grains de sable enrobés d'argile, se préparent entre 1000 et 1300°C, leur porosité est de l'ordre de 1 à 5 % (utilisations : carreaux de sol, tuyaux, équipements sanitaires, ...)
- les *porcelaines* ont une faible porosité (0 à 2 %), leur température d'élaboration se situe entre 1100 et 1500°C (utilisations : vaisselle, appareils de chimie, isolateurs électriques, ...).

3.2. Céramiques techniques

Les céramiques traditionnelles à base de silicates naturels représentent nettement la production la plus importante en tonnage et en chiffre d'affaires. Cependant, de plus en plus, des qualifications rigoureuses sont exigées pour certaines applications ce qui nécessite l'utilisation d'autres matériaux préparés synthétiquement. Le contrôle de la

pureté chimique, de la granulométrie des poudres et des conditions d'élaboration (pressage des poudres et frittage) permettent d'obtenir des céramiques denses entièrement cristallisées à grains fins.

Dans le cas d'une utilisation en température, la dilatation et la rétraction de la pièce sous l'effet de changements de température produit des contraintes internes qui créent des microfissures et peuvent provoquer la rupture du matériau. Celui-ci résiste d'autant mieux au *choc thermique*, que son coefficient de dilatation est plus faible. De ce point de vue, le carbure et le nitrure de silicium (SiC et Si_3N_4) ou une vitrocéramique tolèrent mieux des variations brutales de température que des oxydes comme l'alumine, la zircone, la magnésie ou un verre ordinaire. Les utilisations mécaniques et thermomécaniques des céramiques techniques s'adressent à différents domaines : mécanique (abrasifs, outils de coupe, pièces d'usure, parties chaudes de moteurs), industrie des réfractaires (fours, creusets, ignifugation, barrières thermiques), industrie nucléaire, secteur biomédical (prothèses de hanches ou dentaires...).



Céramiques techniques

3.3. Les composites à base de céramiques

Compte tenu des propriétés exceptionnelles de rigidité et de dureté des céramiques, on a associé cette classe de matériaux avec d'autres, plus résilients, tels que les polymères ou les métaux. Exemple : Polymères renforcés fibre de verre ou de carbone. La fibre,

assure la fonction de rigidité du composite. Si une fibre se rompt, la fissure s'érousse dans le polymère sans forcément entraîner la ruine totale du matériau.

4. Modes de fabrication

La fabrication des céramiques d'une manière générale part d'une poudre. Pour les céramiques traditionnelles, il s'agit de matières premières naturelles (terre glaise, argile, kaolin). Pour les céramiques techniques, ce sont des poudres micrométriques obtenues par synthèse chimique ; on parle souvent de « céramiques fines ». Toutefois et bien que les deux types de céramiques soient différents, ils ont en commun le fait de mettre en œuvre le même schéma de fabrication.

Poudres → prétraitement → mise en forme → séchage → traitement thermique (frittage) → produit fini.

Dans la plupart des cas, on met en forme cette poudre avant de la « cuire » :

- soit on travaille la poudre sous forme de pâte, en y ajoutant un peu d'eau ou un liant organique qui sera éliminé lors de la cuisson ; cette pâte peut être travaillée à la main (poterie traditionnelle) ou injectée dans un moule ;
- soit on la travaille sous forme de barbotine, c'est-à-dire d'une suspension dans l'eau, en ajoutant beaucoup d'eau et un défloculant (silicate de sodium) ; ce liquide est versé dans un moule absorbant l'eau (par exemple en plâtre) et forme une couche mince sur les parois que l'on peut démouler après séchage ;
- soit on remplit un moule de poudre sèche. La cuisson est appelée frittage. Au cours de cette opération, les grains se soudent entre eux, sans qu'il y ait un passage par une phase fondue. Le frittage « simple » laisse une grande porosité : on conserve les espaces entre les grains.

Les produits non façonnés (PNF) sont des céramiques à usage essentiellement réfractaire, utilisés pour protéger des pièces contre la chaleur, par exemple des parois de four. Ils sont fournis aux clients en sac, prêt à l'emploi.

Sur des pièces métalliques, on peut recourir à la projection thermique pour créer un revêtement de quelques dizaines de micromètres à plusieurs millimètres. La poudre est injectée dans une flamme ou un plasma (gaz traversé par un arc électrique), le gaz de la flamme ou du plasma projetant les gouttelettes sur la pièce à recouvrir.

5. Propriétés générales des céramiques

a) Liaisons chimiques

Ces liaisons assurent la cohésion du matériau et jouent un rôle principal dans la détermination des certaines propriétés physiques et dans la classification des céramiques elles sont fortes à cause de sa nature covalentes, ioniques et peut être mixtes .

b) Structures cristallographiques

Les structures des céramiques sont complexes, en effet, les natures des liaisons assurent leurs cohésions sont souvent mixtes, il faut donc s'attendre à ce que leurs structures cristallographiques soient variées. La différence d'électronégativité entre les composés est fondamentale pour la structures des céramiques, si cette différence est grande la structure sera de type ionique, Inversement, si elle est faible c'est le caractère covalent qui prédominera. Dans le cas d'une différence moyenne, nous aurons des liaisons mixtes et de la contribution de chacune des liaisons pures sera déterminée par différence d'électro négativité, ces liaisons mixtes rencontrées dans les céramiques acquièrent ainsi une certaine qualité polaire qui les rend sensible au champ électrique.

c) Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques sont extrêmement importantes tant pour la fabrication que pour les applications de ces matériaux, ils sont généralement fragile car l'effort nécessaire .Pour la fracture est inférieur à l'effort demander pour la déformation . On a donc suppose avec une très bonne approximation, que leur comportement est élastique jusqu'à la rupture et à cause de ces fortes liaisons les céramiques possèdent des grandes valeurs de coefficients d'élasticité en comparaisons avec les métaux, les caractéristiques qui rendent fragiles les céramiques sont en même temps celles qui leur confèrent les propriétés désirées de dureté, réfractarité et résistance chimique .

d) Propriétés thermiques**1- Température de fusion**

Les céramiques possèdent une température de fusion très élevée qui peut dépasser 2000°C [3] à cause de ses liaisons chimiques qui sont fortes. Le tableau ci-dessous montre quelques valeurs de température de fusion (T_f) de quelques céramiques

Matériau	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	TiN	SiO ₂
T _f (°C)	2070	2640	2625	2950	1700

2- Conductibilité thermiques

En général, les céramiques sont considérées comme des isolants thermiques à cause de l'absence totale des électrons libres et la nature des liaisons chimiques, la conductibilité dépend de la composition chimique de l'état d'agrégation et de la température, elle dépend aussi considérablement de la forme, de la grosseur, de l'orientations et de la répartitions des pores. Des considérations purement théorique, il résulte que tandis que dans les substances vitreuses la conductibilité thermique croit avec la température mais dans les corps cristallins au contraire elle est inversement proportionnelle à la température

e) Propriétés électriques

Les céramiques ont des propriétés électriques diverses, ces matériaux allant des meilleurs isolants connus aux supraconducteurs.

Nous donnons ci-après quelques exemples de matériaux trouvant des applications dans l'industrie électrique ou l'électronique.

a - Isolants électriques

Les céramiques à base d'alumine, de silice et/ou de magnésie ont une résistivité électrique très élevée et servent comme isolateurs, bougies d'allumage, condensateurs, substrats de circuits intégrés.

b - Piézo-électriques et ferroélectriques

Le quartz et d'autres cristaux dont la structure ne possède pas de centre de symétrie sont *piézo-électriques*. Des charges électriques apparaissent sous l'action d'une contrainte mécanique et réciproquement le cristal vibre si une tension électrique alternative est appliquée sur ses faces. Les piézo-électriques peuvent donc servir de récepteurs et émetteurs d'ondes vibratoires. La fréquence de vibration du cristal est rigoureusement fixe et fournit une base de temps. Les utilisations sont importantes pour divers systèmes électroniques (montres, résonateurs, sonars, ...).

Les céramiques ferroélectriques les plus employés sont des titanates, zirconates et niobates dont la structure dérive de celle du minéral pérovskite CaTiO₃.

c - Conducteurs ioniques

La structure particulière de certains composés permet des sauts atomiques relativement aisés d'un site cristallographique à un autre. Par exemple, les atomes d'oxygène deviennent très mobiles à partir de 600°C dans les «zircones stabilisées» et sous l'action d'un courant électrique, il se produit une *conduction de type ionique*. Ces électrolytes solides permettent de mesurer et de réguler la pression partielle de dioxygène et sont utilisées par exemple pour régler la carburation de moteurs.

d - Semi-conducteurs

Diverses céramiques sont semi-conductrices et employées comme thermistances, varistors (ZnO, Bi₂O₃), cellules photoélectriques (CdO) ou éléments chauffants pour fours électriques à haute température (SiC, MoSi₂, LaCrO₃).

e - Supraconducteurs à haute température critique

Bien que la majorité des oxydes soit des isolants ou des semi-conducteurs, certains oxydes présentent une conductivité électrique de type métallique. Cet effet provient de la délocalisation des électrons de valence d'atomes métalliques. Plusieurs cuprates ayant une conduction de type métallique à température ambiante et devenant supraconducteurs à basse température ont été découverts depuis 1986.

f) Propriétés magnétiques

Certains oxydes sont magnétiques, mais à la différence des métaux magnétiques ils sont en même temps des isolants électriques. De ce fait, ils peuvent être soumis à des champs électromagnétiques de haute fréquence sans produire l'apparition de courants induits.

Dans les *oxydes ferrimagnétiques*, les atomes magnétiques sont répartis dans le cristal sur deux sous-réseaux différents en donnant une résultante des moments magnétiques non nuls. Les oxydes de ce type à base de fer, appelés «*ferrites*», se répartissent en deux familles. Les «*ferrites doux*» sont susceptibles de réagir à un faible champ magnétique. C'est le cas de la magnétite Fe₃O₄ et des oxydes de structure spinelle MFe₂O₄ (M = atome divalent comme Ni, Mn, Zn) qui sont employés comme antennes de réception, inductances, noyaux de transformateurs, bandes magnétiques, etc. Les «*ferrites durs*», comme le ferrite de strontium SrFe₁₂O₁₉, qui conservent une aimantation permanente forte, sont utilisés pour la construction de moteurs, de haut-parleurs, d'enceintes acoustiques...