

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université de Ahmed Zabana Relizene

Cours céramiques et verres

Présenté par : Dr KERROUZ SIHAM

Chapitre III : Microstructure des céramiques

Chapitre IV : Les verres

Année universitaire : 2021/2022

2 Microstructure des céramiques

On peut séparer les céramiques en deux grandes classes, suivant qu'elles sont cristallines ou amorphes.

2.1 Céramiques ioniques et covalentes

On différencie les céramiques à caractère majoritairement covalent et celles à caractère majoritairement ionique dans leurs liaisons atomiques.

2.1.1 Les céramique ioniques :

Elles sont composées d'un métal et d'un non-métal

Exemples :

- Chlorure de Sodium (NaCl)
- Magnésie (MgO)
- Alumine (Al₂O₃)
- Zircone (ZrO₂)

L'attraction électrostatique entre charges de signes opposés constitue la source principale de liaison. Les ions adoptent un empilement dense afin de minimiser les distances entre charges de signes opposés. Cet empilement est aussi contrôlé par une restriction que les charges de même signe ne se touchent pas. La structure de ce type de céramique est généralement cristalline.

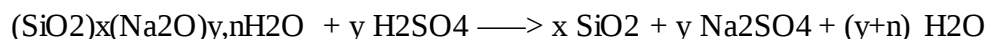
2.1.2 Les céramique covalentes :

Elles sont composées de deux non-métaux ou d'éléments purs.

Exemples :

- Silice (SiO₂)
- Diamant (C)
- Silicium (Si)

La cohésion du solide est assurée par la présence de liaisons covalentes, c'est-à-dire le partage des atomes avec ses voisins. 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 plus fréquemment amorphes.



2.1.3 Les céramiques ioniques simples :

La plupart des céramiques ioniques de formules **AB** ont une structure proche de celle du chlorure de sodium (NaCl) qui est utilisé comme sel de table.

Le chlorure de sodium :

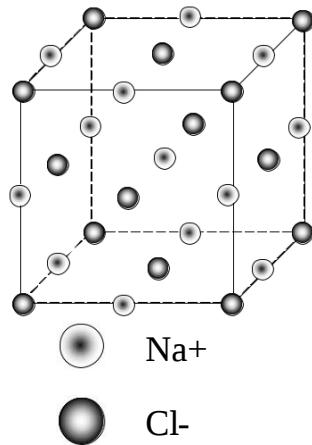


Figure 4 : Structure chimique de chlorure de sodium

Chaque atome de sodium perd un électron au profit d'un atome de chlore, la cohésion est assurée par l'attraction électrostatique entre Na⁺ et Cl⁻.

Au maximum d'interaction électrostatique, chaque Na⁺ possède 6 voisins Cl⁻ et réciproquement. Les positions des atome Na⁺ et Cl⁻ sont équivalentes dans ce réseau.

Dans la représentation présentée, les atomes de chlore se trouvent sur un CFC ($8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$) et les atomes de sodium sont placés sur chacune des arêtes et au centre ($12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$)

La Magnésie :

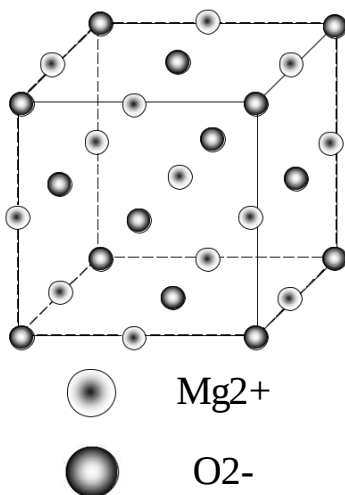


Figure 5 : Structure chimique de la magnésie

Structure similaire au NaCl.

Les ions O²⁻ sont répartis selon un CFC.

La structure de la magnésie peut être décrite comme un empilement de deux réseaux CFC oxygène et magnésium ou comme un réseau CFC d'oxygène avec un atome de magnésium dans chaque interstices octaédriques.

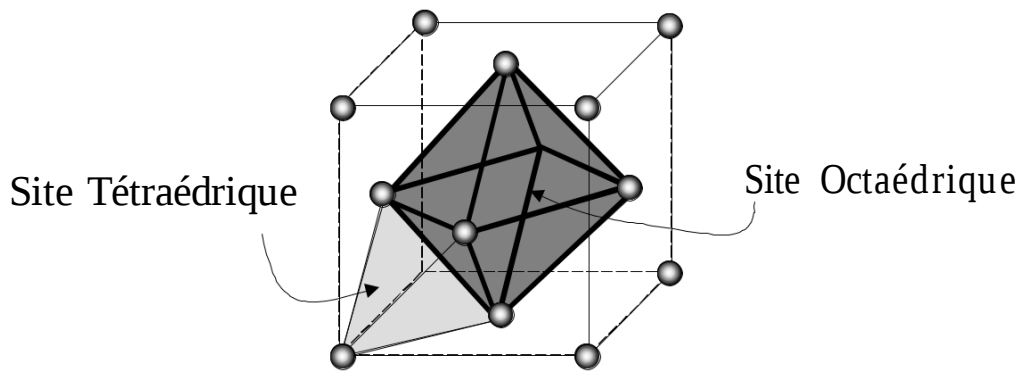
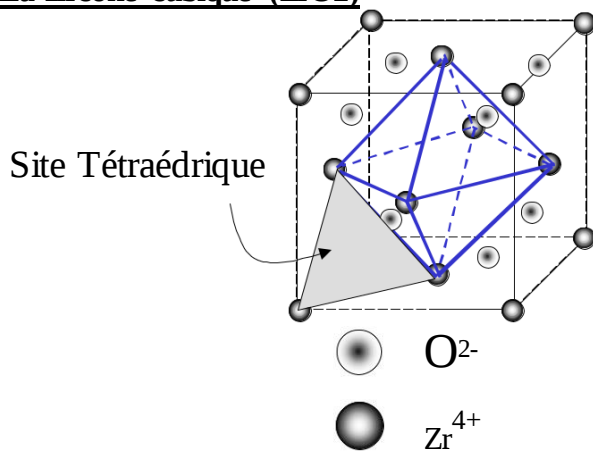


Figure 6 : Sites octaédriques et tétraédriques d'un réseau cubique

Dans ces conditions, l'attraction entre les ions de signes opposés compense la répulsion entre les ions O^{2-} , le solide est très résistant thermiquement ($T_f \sim 2000^\circ C$).

La zircon cubique (ZrO_2)

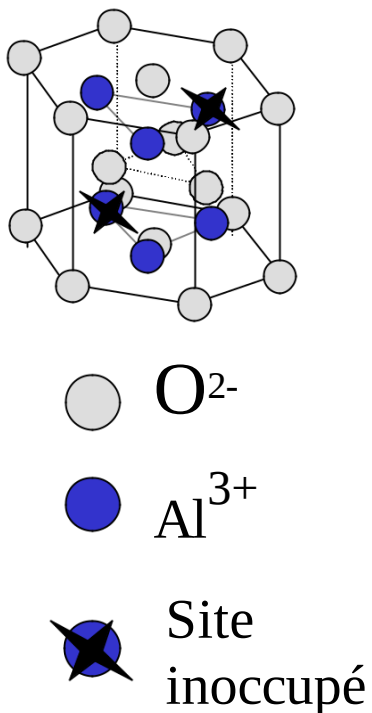


La zirconie est une céramique de plus en plus répandue industriellement.

Sa structure cristallographique est constituée d'un empilement CFC de Zirconium, avec des ions O^{2-} dans les sites tétraédriques.

Comme il existe 2 sites tétraédriques par atome de réseau, la formule de la zirconie est ZrO_2 .

L'alumine :



L'alumine est une céramique structurale utilisée dans les outils de coupe et les meules. Sa structure cristallographique est constituée d'un empilement HC d'ions oxygène avec des ions Al^{3+} situés dans les sites octaédriques.

La structure HC présente un site octaédrique et deux sites tétraédriques (comme les CFC).

Les ions Al^{3+} sont entourés par 6 ions O^{2-} , mais pour que le cristal soit électroneutre, le nombre d'ions Al correspond au remplissage des $2/3$ des sites. Deux sites sont donc vacants.

2.1.4 Les céramiques covalentes simples :

Le diamant :

Le diamant est la céramique covalente type, utilisée pour sa résistance à l'usure mécanique.

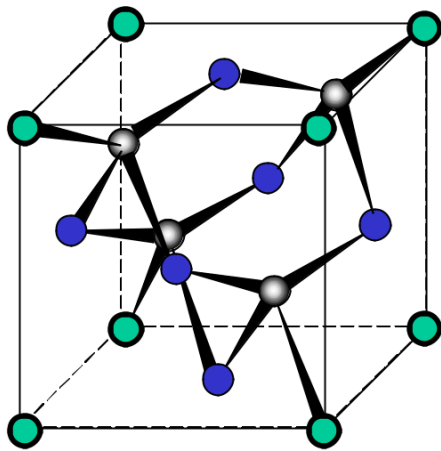
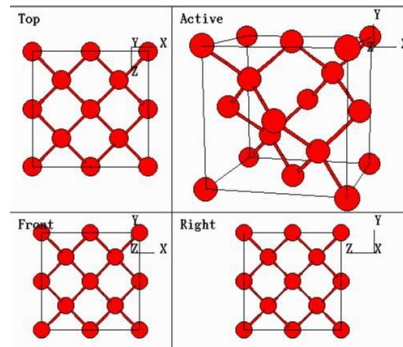
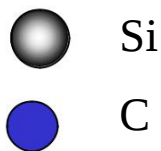
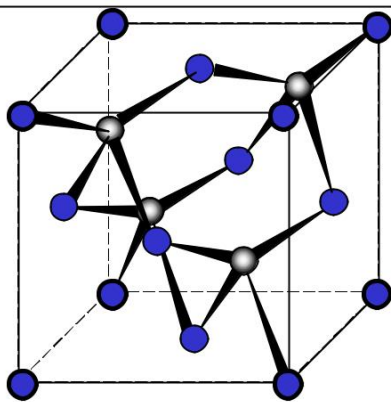


Figure 7 : Structure diamant

Chaque atome est lié à 4 voisins. Il se trouve au centre d'un tétraèdre et ses 4 liaisons sont dirigées vers les 4 sommets du tétraèdre. La densité du diamant est relativement faible (3.52) car les atomes de carbones sont peu massifs. Cette densité, très supérieure à celle du graphite (2.25), traduit cependant un état bien ordonné.

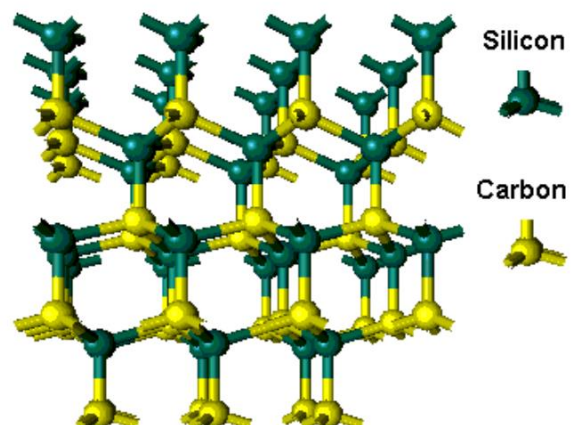


Le carbure de silicium

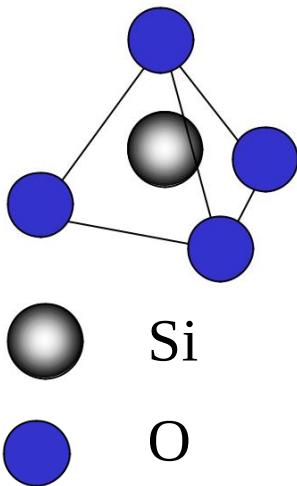


Le carbure de silicium (SiC) a une structure proche du diamant, on remplace un atome de carbone sur 2 par du silicium. Après le diamant, les carbures de silicium sont une des substances les plus dures.

Silicon carbide (SiC)



2.2 La silice et les silicates



Les silicates sont par définition des substances contenant du silicium, de l'oxygène et un autre métal avec ou sans oxygène.

L'écorce terrestre est essentiellement composée de silicates, les géologues estiment qu'ils représentent jusqu'à 90% de l'écorce terrestre.

Parmi tous les matériaux bruts utilisés par l'homme, la silice et ses composés sont les plus largement abondant et bon marché. Le motif de base formant les silicates est SiO_4 qui se dispose en tétraèdre est très stable.

Les tétraèdres SiO_4 (correspondant au monomère) peuvent se lier entre eux soit directement soit par l'intermédiaire d'une liaison avec un ion métallique (M).

La silice peut être combinée avec des oxydes métalliques tels que MgO , CaO ou Al_2O_3 . Trois cas de figures peuvent se produire, en fonction du rapport MO/SiO_2

Supérieur à 2	Légèrement inférieur à 2	Inférieur à 2
La silicate résultante est composée de monomères SiO_4 isolés et reliée par des molécules d'oxyde métallique (MO)	Des dimères de silice se forment avec 1 atome d'oxygène commun aux 2 monomères	Le degré de polymérisation croît, avec formation de longues chaînes ...Si-O-Si... des oxygènes de chaque tétraèdre sont partagés.

Dans le troisième cas, si 3 oxygènes de chaque tétraèdre sont partagés, des structures en feuillets se forment (argiles, talc, mica, etc.). Les feuillets sont fortement polarisés, c'est-à-dire qu'ils possèdent des charges négatives sur l'une des face et positives sur l'autre. Ceci provoque de fortes interactions avec l'eau (fortement polaire), conduisant à la formation d'eau entre les feuillets et rendant plastique les argiles gonflées à l'eau. Les feuillets peuvent glisser facilement les uns sur les autres, bien que la structure des feuillets reste intacte.

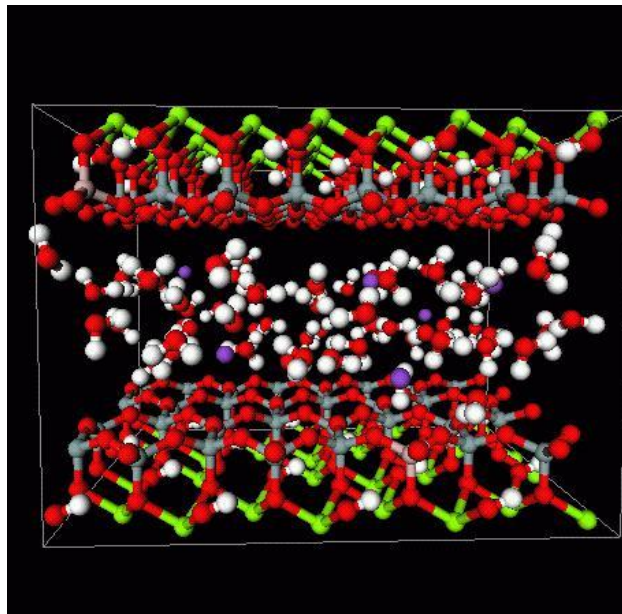


Figure 8 : structure en feuillet des argiles.

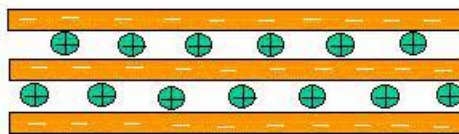
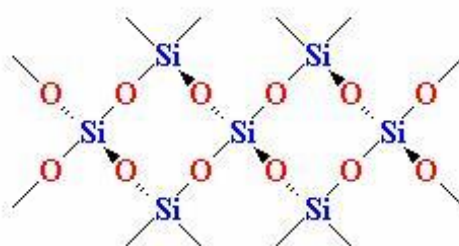


Figure 9 : représentation schématique de la polarisation des feuillets d'une argile.

2.3 Les verres de silice

Les verres commerciaux sont principalement basés sur la silice. Ils sont constitués des même tétraèdres SiO_4 que les silicates, mais disposés selon un arrangement **amorphe**. Les tétraèdres sont reliés par leurs sommets selon un arrangement aléatoire.



SiO_2 in it's crystalline
form, quartz.

Figure 10 : forme cristalline de la silice

La figure suivante présente un réseau **cristallin** à deux dimensions de coordinence $=3$. On peut également former un réseau vitreux en conservant la dimension 2 et la coordinence 3.

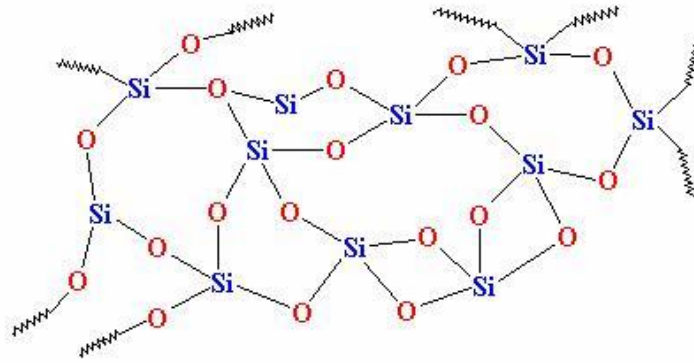


Figure 11 : forme amorphe de la silice

L'introduction d'une molécule Na_2O (appelé agent modificateur ou fondant) vient perturber le réseau cristallin comme l'illustre la figure suivante.

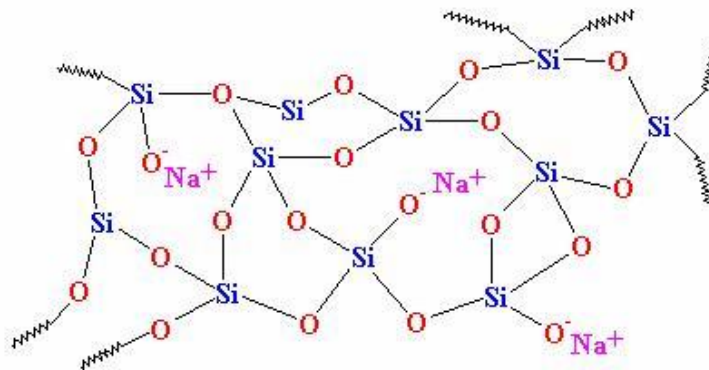
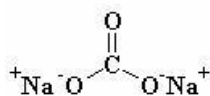


Figure 12 : Influence de l'ajout de sodium sur la microstructure de silice amorphe

De manière plus générale, on introduit des oxydes métalliques (Na_2O , CaO) dans les verres ordinaires pour en réduire la cohérence et donc la viscosité à l'état fondu. Ces molécules sont généralement désignées comme agent modificateur ou fondant. L'ajout de carbonate de sodium est fréquent dans les verres courants car ils favorisent la résistance du verre.



sodium carbonate

Exemple : L'introduction de Na_2O entraîne la présence de 2 ions Na^+ s'attachant chacun à 1 oxygène d'un tétraèdre et empêchant la formation d'un pont. Cette diminution du nombre de ponts conduit à une réduction de la viscosité η et de la température de transition vitreuse (T_g).

2.4 Les alliages de céramiques

Les céramiques, tout comme les métaux, peuvent former des alliages. Cependant, les raisons du développement d'alliage céramique sont différentes de celles qui ont motivées le développement d'alliages métalliques.

Métaux	Céramiques
• Limite d'élasticité • Tenue en fatigue • Résistance à la corrosion	• Densification au frittage • Augmentation de tenacité

Tableau 5 : motivations de développement d'alliages métallique et céramique

Cependant, les raisonnements sur les alliages métalliques peuvent se transférer aux céramiques et reposent principalement sur l'établissement d'un diagramme de phase. Voir par exemple la figure IV-1. Notons que dans le cas présenté il est plus commode de prendre comme constituant les deux oxydes plutôt que de travailler sur un diagramme ternaire Si, Al, O.

2.5 La microstructure des céramiques

Les céramiques cristallines forment des microstructures poly cristallines, similaires à celles des alliages métalliques (Fig. VI-1).

La structure des joints de grains est plus complexe dans les céramiques que dans les métaux, car les interactions électrostatiques apportent des contraintes d'équilibre supplémentaires (les ions de même signe ne doivent pas se toucher).

En conséquence une fraction de porosité de l'ordre de 20vol% est fréquemment rencontrée dans les céramiques. Ces pores vont affaiblir le matériau en entraînant des concentrations de contraintes à leur voisinages.

La présence de micro fissure, plus difficilement décelable est aussi très néfaste au matériau. Ces micro fissures résultent du procédé de fabrication ou de la différence de coefficient de dilatation.

3.1 Notion de transition vitreuse

Les verres sont des solides amorphes. La manière la plus classique d'obtenir des solides amorphes consiste à les refroidir rapidement depuis l'état liquide afin qu'il se rigidifie sans cristalliser. L'accroissement continu de la viscosité lors du refroidissement d'un liquide a pour résultat un **figeage du liquide** jusqu'à solidification.

Pour étudier ce processus, on suit généralement l'évolution d'une variable thermodynamique (souvent le volume spécifique) en fonction de la température.

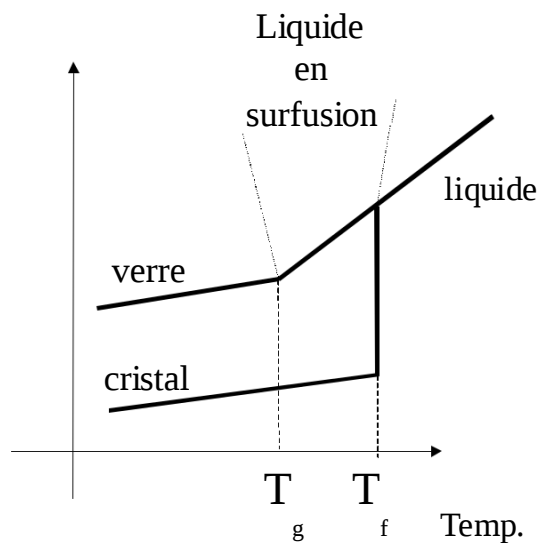


Figure 13 : variation du volume spécifique d'un verre en fonction de la température

A l'équilibre thermodynamique, la solidification a lieu à la température de fusion T_f . Si l'on augmente la vitesse de refroidissement, la cristallisation ne se produit pas et le liquide reste en surfusion pour des températures inférieures à T_f .

Le changement de pente observé la figure à la T_g diminue lorsque l'on augmente la vitesse de refroidissement.

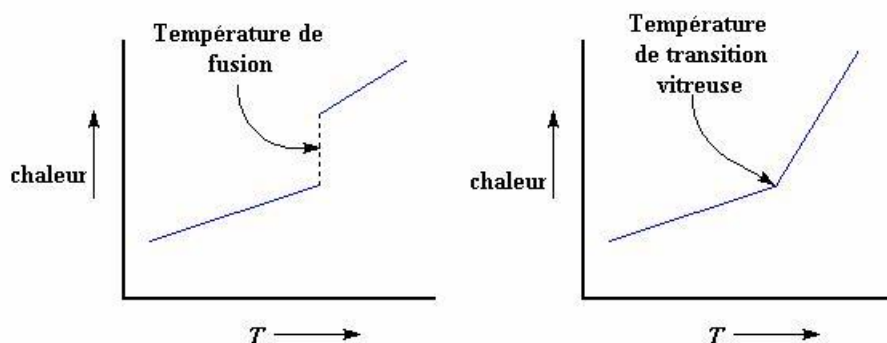


Figure 14 : chaleur spécifique en fonction de la température
pour un matériau amorphe et cristallin

La courbe sur la gauche montre ce qui se passe quand on chauffe un polymère 100% cristallin. Vous pouvez voir que la courbe est discontinue. Cette discontinuité correspond à la température de fusion. A cet endroit beaucoup d'énergie est ajoutée sans aucune augmentation de la température. C'est la chaleur latente de fusion. On voit que la pente de la courbe est plus forte après la discontinuité. Cette pente est égale à la capacité calorifique, donc l'augmentation de la pente correspond à l'accroissement de la capacité calorifique au-dessus du point de fusion.

Mais sur la courbe de droite, qui représente ce qui arrive à un polymère 100% amorphe quand on le chauffe, il n'y a pas de discontinuité. Le seul changement que l'on voit à la transition vitreuse est une augmentation de la pente, ce qui correspond à un accroissement de la capacité calorifique. Il n'y a pas de chaleur latente associée à la transition vitreuse. Et ceci est la différence entre une transition du premier ordre comme la fusion et une transition du second ordre comme la transition vitreuse.

Matériau	T_g (°C)
SiO ₂	1200 -1700
Verre sodocalcique (verre à vitre)	530-550
B ₂ O ₃	200-260
S	-30
Glucose	10-30
Glycérol	-90-100
Ethanol	-180

Tableau 6 : valeurs moyennes de T_g

3.2 Températures caractéristiques du verre, relation avec la mise en œuvre

Variation de la viscosité d'un verre sodo-calcique en fonction de la température :

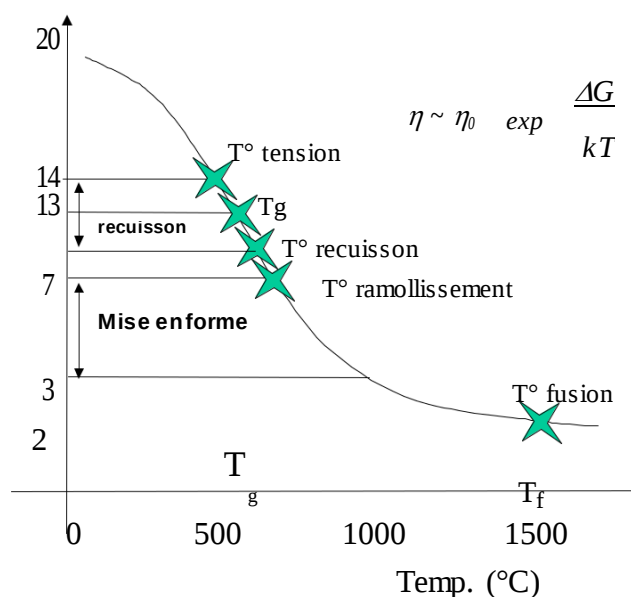


Figure 15 : Variation de la viscosité d'un verre sodo-calcique en fonction de la température

3.2.1 Température de fusion ($\eta \sim 10$ Pa.s)

Température au-delà de laquelle le verre est liquide et peut être affiné. A titre de comparaison, l'eau à température ambiante possède une viscosité proche de 10^{-3} Pa.s sous une atmosphère.

Substance chimique	Viscosité à temp. Ambiante sous 1atm
Mercure	$1.5 \cdot 10^{-3}$
Huile de graisse	$3 \cdot 10^{-1}$
Polymère à l'état fondu	10^2
Verre fondu	10^4

Tableau 7 : ordre de grandeur de viscosité

3.2.2 Température de mise en forme ($10^3 < \eta < 10^4$ Pa.s)

Température où l'on effectue le soufflage, la coulée du verre.

3.2.3 Température de ramollissement ($\eta \sim 10^7$ Pa.s)

Correspond à la température à laquelle le verre s'écoule sous son propre poids.

3.2.4 Température de recuit ($\eta \sim 10^{12}$ Pa.s)

Correspond à la température à laquelle le verre est libéré de ses contraintes internes (en 15 mn).

3.2.5 Température de recuit ($\eta \sim 10^{12}$ Pa.s)

Relaxation des contraintes internes pendant 2 ou 3 heures. A partir de cette température, le verre peut être refroidi rapidement sans crainte que des contraintes d'origine thermiques apparaissent.

3.2.6 Température de transition vitreuse ($\eta \sim 10^{13}$ Pa.s)

La viscosité du verre solidifié à température ordinaire est de l'ordre de 10^{19} à 10^{20} .

3.3 Formateurs et modificateurs de réseaux

La grande majorité des verres sont fabriqués à partir de la SiO_2 . Dans des conditions normales de refroidissement, la silice ne cristallise pas mais forme un **solide amorphe**.

Les termes formateurs et modificateurs correspondent plus à une commodité de langage qu'à une réalité physique. On remarque cependant qu'un certain nombre de composés binaires (oxydes, halogénures) donnent naissance à des verres avec des vitesses de trempe modérées ; on les appelle "formateurs". D'autres, au contraire, ne donnent pas de verres aisément, on les appelle "modificateurs".

Les termes formateurs et modificateurs ont été proposés par Zachariasen dans les années 30. La notion de formateur a évolué. De nos jours on a tendance à appeler formateur un composé qui constituera le réseau vitreux d'un verre, même si par lui-même, il n'en donne pas. Par exemple, l'oxyde de tellure, TeO_2 , porté à l'état liquide, puis trempé à 10^4 °C/s, ne donne pas de verre. Par contre, si on lui associe un modificateur tel que BaO , il formera un verre.

Formateurs	Modificateurs
SiO_2	Li_2O
GeO_2	Na_2O
B_2O_3	K_2O
P_2O_5	CaO
As_2O_5	SrO
As_2O_3	BaO
V_2O_5	La_2O_3

De manière générale, on retiendra que les molécules ajoutées à la silice vont jouer 2 rôles distincts.

Formateur de réseau
 Anhydride borique Br_2O_3
 Anhydride phosphorique P_2O_5

Modificateur de réseau
 Oxydes métalliques tels que NaO_2
 (O^{2-} se liant aux chaînes de la silice $^1 \text{Na}^{2+}$)
 l'introduction du modificateur de réseau augmente le caractère ionique des liaisons ioniques ; les liaisons du verre diminuent. T_f et T_g diminuent.

3.4 Propriétés générales des verres

Les verres sont donc essentiellement des solides non cristallins obtenus par figeage des liquides surfondus. De nombreuses substances peuvent se solidifier sous cette forme. Ceci a conduit Tamman à postuler l'existence d'un état vitreux. Les trois modes d'obtention d'un solide non cristallins sont :

- (i) En conservant (bloquant) le désordre structural d'une phase liquide (par trempe)
- (ii) En profitant du caractère désordonné d'une phase aqueuse
- (iii) En désorganisant la phase cristalline

3.4.1 Propriétés optiques des verres

La transparence du verre constitue l'une de ses propriétés les plus importantes. Cette transparence est due à **sa structure amorphe** (pas d'ordre à grande distance) et à l'absence de défaut de taille supérieure à la fraction de micron (porosité, etc...) rencontré dans les produits frittés et conduisant à la diffusion de la lumière.

L'indice de réfraction d'un verre ordinaire est de l'ordre de 1.5.

$$n = \frac{V_0}{V_m} = \text{vitesse de la lumière dans le vide} / \text{vitesse de la lumière dans le matériau} = f(l).$$

La coloration des verres peut-être obtenue par

- L'introduction d'ions métaux de transition
- L'introduction de particules dispersées dans le verre.

3.4.2 Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des verres sont directement liées aux chagements de température.

Les 3 paramètres étudiés sont :

Chaleur spécifique (C_p)	Coefficient de dilatation (α)	Conductivité thermique (K)
Mesure la quantité d'énergie thermique nécessaire pour changer la température d'un corps	Renseigne sur la contrainte d'origine thermique α résistance au choc thermique	Aptitude à dissiper l'énergie thermique

L'introduction de modificateur de réseau entraîne l'augmentation du coefficient de dilatation linéique de la silice ($\alpha \sim 5.5 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}$)

Pyrex[®] : $\alpha \sim 3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$, les plats en pyrex peuvent passer du frigo au four sans que les contraintes thermiques ne les endommagent.

Le verre peut se souder à une variété de métaux, la couche de liaison étant une couche d'oxyde adhérente au métal. Cependant, il faut choisir des matériaux avec des coefficients de dilatations linéiques voisins (sinon rupture).

Application ampoule : Métaux : tungstène, molybdène + verre borosilicaté
Alliage de Ni, Fe-Co et fils de Ni-Fe

3.4.3 Propriétés mécaniques

Les verres sont réputés pour être des matériaux fragiles. Ceci se vérifie lors de la mesure du comportement en traction où l'on observe une déformation élastique jusqu'à rupture du matériau sans déformation plastique.

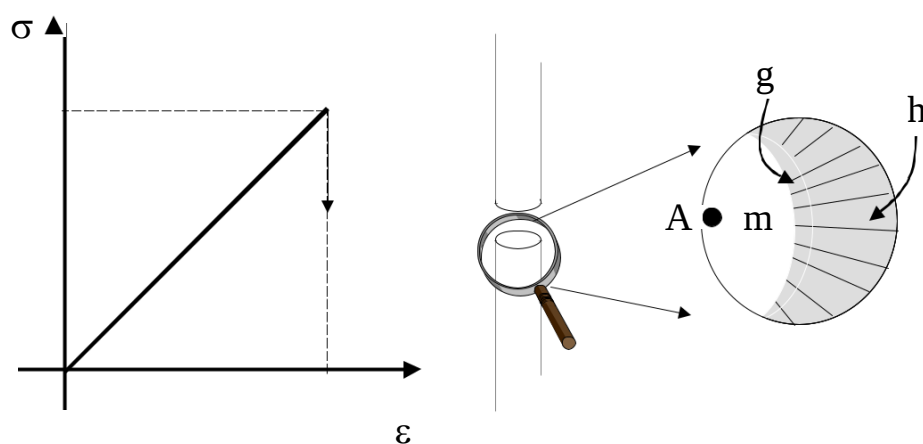


Figure 16 : comportement fragile d'un verre en traction, surface de rupture

A : amorce ; g : zone 'grenue' ; h : inégalité de surface, rayonnement (hacle)

La contrainte théorique de rupture du verre est exprimée par :

$$\sigma_{th} = \sqrt{\frac{E\gamma}{4x_0}}$$

où γ est l'énergie de surface créée lors de la rupture, E le module d'Young et x_0 la distance d'équilibre entre les atomes voisins en l'absence de contrainte.

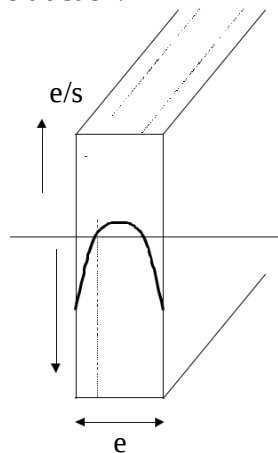
Pour un verre de silice on obtient : $\sigma_{th} \sim 20 \text{ GPa}$, alors que les valeurs mesurées expérimentalement $\sigma_{exp} \sim 0.1 \text{ GPa}$, ce qui est 200 fois plus faible que la résistance théorique. Griffith a suggéré que tous les verres contiennent des micro fissures ou des défauts de surface, résultant comme des concentrateurs de contrainte.

Les verres peuvent alors être renforcés grâce aux moyens suivants :

3.4.4 Trempe thermique

Le principe consiste à chauffer le verre jusqu'à une température proche de son point de ramollissement, puis à le sortir du four et à le refroidir rapidement (au niveau de la surface, à l'aide de jets d'air comprimé).

Les couches superficielles du verre se rigidifient alors que les couches internes (le "cœur") sont encore visqueuses. Le cœur étant proche de son point de ramollissement va fluer, annulant ainsi les contraintes. A son tour, le cœur se refroidit puis durcit. Sa contraction est toutefois perturbée par les couches superficielles. Une distribution de contrainte dans le matériau va apparaître que l'on peut supposer parabolique. Les contraintes de compression seront maximales au niveau des peaux alors que le cœur de l'échantillon présentera des contraintes de traction.



Application : Si une fissure superficielle atteint la zone en extension, ceci provoque la naissance d'une fracture qui se propage puis bifurque => rupture totale sous forme de petits éléments (pare-brise).

Inconvénient : le verre trempé ne peut pas être découpé, la pièce doit présenter sa forme définitive avant la trempe.

3.4.5 Trempe chimique

Le principe consiste à modifier le coefficient de dilatation α des couches superficielles selon le mécanisme suivant :

Si deux solides A et B de coefficients de dilatation respectifs $\alpha_1 > \alpha_2$ sont refroidis librement, le solide A se contractera davantage ($\epsilon = \alpha \cdot \Delta T$). Si on soude A et B à haute température, la contraction du solide A est freinée par le solide B, il sera donc en extension et B, pour des raisons d'équilibre en compression.

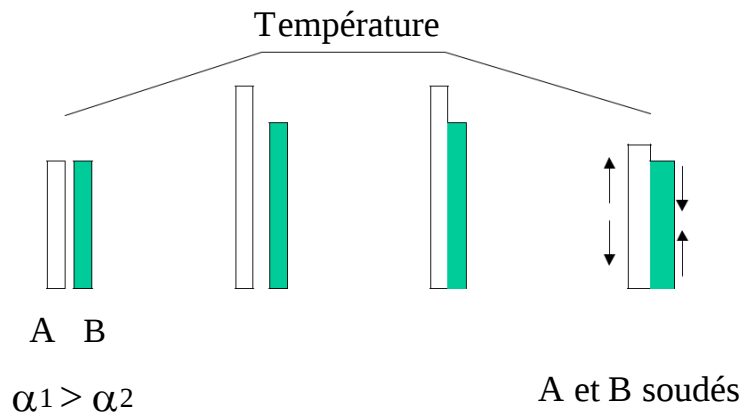


Figure 17 : représentation schématique de la trempe chimique

(1) Le procédé Schott (1891)

Consiste à ajouter une couche superficielle d'un verre ayant un coefficient de dilatation plus faible. Au refroidissement ces couches de surface se contractent moins et sont donc placées en compression.

(1) Désalcanisation

Un verre contenant une teneur moindre de modificateur Na_2O possède un coefficient de dilatation plus faible. Une méthode dérivée de la méthode précédente consiste donc à diminuer superficiellement la teneur en Na_2O qui se trouvera en compression lors du refroidissement.

3.5 Les vitrocéramiques

Dans l'industrie du verre on prend soin d'éviter la cristallisation ("dévitrification") accidentelle. Il existe cependant une classe de matériaux appelée **vitrocéramiques** qui sont obtenus par cristallisation contrôlée des verres. Des verres appropriés sont soumis à des traitements thermiques provoquant la nucléation puis la croissance de phases cristallines de diamètre compris entre 20nm et 1 μm . Ces matériaux ne possèdent aucune porosité, après cristallisation ils deviennent opaques ou translucides, suivant la taille des zones cristallines. Les principales vitrocéramiques sont constituées de SiO_2 , Al_2O_3 , + MgO ou LiO_2 ou Na_2O .

La résistance mécanique des vitrocéramiques est fortement supérieure à celles des verres car les zones cristallines ralentissent ou arrêtent la propagation de fissures :

$$150\text{MPa} < \sigma_{\text{rupt}} < 600\text{MPa}.$$

Propriétés particulières des vitrocéramiques :

α peut être positif mais aussi **nul voire négatif** => excellente résistance aux chocs thermiques

3.6 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 :

Verre plat - vitre - glace - etc.	Représente environ 20 %, en tonnage, du verre produit dans l'Union européenne. Le verre plat est principalement élaboré par flottage (procédé float glass). Ce procédé a été mis au point, en 1959, par la société Pilkington. 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). Par exemple, le "float" d'Aniche (St Gobain, 59) a produit en 9 ans (de 1978 à 1987) 200 millions de m² de verre. Il utilise 1500 t d'étain.
Verre creux - bouteille - ampoule	représente environ 70 %, en tonnage, du verre produit dans l'Union européenne. 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. La production de bouteilles peut atteindre jusqu'à 700 000 unités par jour. En 1977, une bouteille de Bordeaux pesait 800 g, en 1996, elle pèse 300 g. 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.
Fibre de verre	on distingue les fibres textiles ou de renforcement (fil continu) des fibres pour 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 (gobeletterie qui représente 60 % en valeur de la production des verres de table et qui est regroupée, dans les statistiques, avec le verre creux), 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.
----------------	--

Consommation :

Consommations : dans l'Union européenne, en 1995, en milliers de t. Total : 26 426 (hors fibres d'isolation).

Verre creux	16 965
Verre de table	793
Verre plat	6 497
Fibres de renforcement	558

Verre plat : en France, utilisé moitié dans le bâtiment, moitié dans l'automobile.

Dans l'Union Européenne, 1,2 milliards de m² de verre plat par an.

En France, en 1993, près de 400 000 t de verre plat furent utilisés dans le bâtiment ce qui correspond à environ 25 millions de m² de surface vitrée.

Verre feuilleté pour le bâtiment : 20 millions de m² en Europe, dont 4,8 millions en France.
Dans ce secteur le verre est en concurrence avec les vitrages en polycarbonate.

La Pyramide du Louvre a utilisé 95 t de verre "Stadip" constitué de deux vitres de 10 mm séparées par une feuille de butyral de polyvinyle, fabriqué par St Gobain, poli en Angleterre, par Pilkington.

La surface vitrée d'une automobile est, en moyenne, de 3,9 m². Dans une automobile il y a 28 kg de verre hors les fibres utilisées dans les pare-chocs.

Verre creux : représente 20 % du marché français (7 % dans l'Union Européenne) de l'emballage 56 % des emballages de boissons.

En Europe, par an, 100 milliards de litres de boissons sont conditionnées dans du verre.

En France, en cols, le verre d'emballage est utilisé à 36 % pour les bières, 33 % les vins, 18 % les denrées alimentaires, 7 % l'eau et les boissons rafraîchissantes, 6 % les apéritifs et liqueurs.

- Coca cola utilise, annuellement, en France, plus de 280 millions de bouteilles en verre.

Utilisations particulières :

- La consommation mondiale de tubes cathodiques est de 160 millions de tubes/an, le verre des écrans étant fabriqué par 5 producteurs : Schott, Philips, Thomson, Nippon Electric et Asahi Glass.
- Des déchets nucléaires (catégories B et C) sont incorporés dans des verres, par fusion à 1100°C, eux-mêmes coulés dans des conteneurs en acier inoxydable et stockés par la Cogema à Marcoule et La Hague.
- Vitrocéramiques (vitrocérames) : obtenues par cristallisation (environ 10^{16} cristaux.cm⁻³) contrôlée des verres. Le verre est à base de : SiO₂-Al₂O₃-Li₂O, les agents nucléants étant TiO₂, ZrO₂. Le matériau obtenu a un très faible coefficient de dilatation ce qui permet son utilisation comme plaques chauffantes, miroirs pour l'astronomie...
- Verres photosensibles : parmi ceux-ci, les verres photochromiques sont utilisés dans les verres de lunette s'obscurcissant à la lumière solaire. Le verre contient des précipités de très faible dimension (10 nm) d'halogénure d'argent en présence d'ions cuivre, qui ne modifient pas la transparence du verre. Sous l'effet du rayonnement solaire, et plus particulièrement des rayons de $\lambda < 400$ nm, des électrons quittent les ions cuivre pour réduire des ion Ag⁺ en argent métallique qui absorbe dans le spectre visible. Lorsque l'illumination disparaît, le phénomène est réversible.

Durabilité chimique du verre :

- Dans les solutions aqueuses acides le phénomène prépondérant est l'échange d'ions Na⁺ du verre avec les ions H⁺ de la solution. Un verre moyennement soluble dans les acides perd environ 20 mg par dm² de surface après 6 heures dans HCl, 6 moles.l⁻¹, à l'ébullition.
- Dans les solutions aqueuses basiques il se produit une attaque du verre par rupture des liaisons Si-O. Un verre moyennement soluble dans les bases perd environ 100 mg par dm² après 3 heures dans une solution 1 mole.l⁻¹ de NaOH à l'ébullition.
- Dans l'eau pure, il se produit d'abord un échange Na⁺/H⁺, l'eau devient basique et attaque ensuite le verre selon le processus décrit ci-dessus.
- Les verres riches en cations formateurs de réseau (Si⁴⁺, Al³⁺, Fe³⁺) sont plus résistants chimiquement que ceux riches en cations modificateurs de réseau (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺). Par exemple, les vitraux riches en ions K⁺ sont plus altérés que ceux riches en SiO₂.

Recyclage

Lors d'un recyclage le verre récupéré, appelé calcin, est ajouté en proportions variables à la composition. Le calcin fond à 1000°C au lieu de 1500°C pour les matières premières habituelles du verre. Ainsi, 10 t de calcin permettent d'économiser 1 TEP, en plus des matières premières minérales.

En France, le recyclage est organisé depuis 1974. En 1996, il concerne plus de 30 000 communes (sur un total de 36 000) avec 70 000 conteneurs. En 1995, récupération de plus de 1 300 000 t de calcin qui représentent **44 % de la production** d'emballages en verre. 20 stations de traitement du calcin fonctionnent en France. Le calcin est vendu aux verriers qui l'utilisent dans 16 usines et les sommes récoltées sont versées, généralement, à la Ligue Nationale contre le Cancer : plus de 12,5 millions de F en 1994.

Pays	tonnage collecté	taux de recyclage
Allemagne	2 763 000 t	(75 %)
Suisse	242 000 t	(84 %)
France	1 300 000 t	(48 %)
Belgique	235 000 t	(67 %)
Italie	890 000 t	(54 %)
Autriche	203 000 t	(76 %)
Royaume-Uni	492 000 t	(28 %)
Danemark	108 000 t	(67 %)
Espagne	371 000 t	(31 %)
Suède	95 000 t	(56 %)
Pays-Bas	367 000 t	(77 %)
Portugal	71 000 t	(32 %)

Figure 18 : Le recyclage du verre en Europe (en 1994)

4 Propriétés physiques des céramiques

4.1 Propriétés mécaniques

Les céramiques présentent, comme les métaux, un module d'Young bien défini, c'est-à-dire que le module reste constant pendant l'application d'une charge (contrairement au polymère dont l'élasticité n'est pas linéaire).

De plus les liaisons ioniques et les liaisons covalentes sont très cohésives :

$$E_{\text{céramiques}} > E_{\text{métaux}} > E_{\text{polymères}}$$

En outre, les céramiques sont constituées d'atomes légers (C, O, Si, Al) et présente une structure cristalline souvent non compacte :

$$\rho_{\text{métaux}} > \rho_{\text{céramiques}} > \rho_{\text{polymères}}$$

Le module spécifique des céramiques est donc très favorable :

$$(E/\rho)_{\text{céramiques}} \gg (E/\rho)_{\text{métaux}}$$

Cette propriété fait que les céramiques constituent un matériau de choix comme charge renforçante dans les composites.

Matériau	E [Gpa]	ρ [SD]	E/ ρ [Gpa]
Aciers	210	1.8	27
Alliages Aluminium	70	2.7	26
Alumine	390	3.9	100
Silice	69	2.6	27
Ciment	45	2.4	19

Figure 19 : Modules d'Young et densités de céramiques et métaux

Dureté

Les céramiques présentent la plus grande dureté de tous les matériaux. Elles sont utilisées comme abrasifs pour couper, meuler ou polir tous les matériaux, y compris le verre.

$$H_{\text{céramiques}} > H_{\text{alliages métalliques}} > H_{\text{métaux purs}} \gg H_{\text{polymères}}$$

Céramiques	H/E	Alliages métalliques	H/E	Métaux purs	H/E
Diamant	$1.5 \cdot 10^{-1}$	Laiton	$9 \cdot 10^{-3}$	Cu	$1.2 \cdot 10^{-3}$
Alumine	$4 \cdot 10^{-2}$	Dural (Al4% Cu)	$1.5 \cdot 10^{-2}$	Al	$1.5 \cdot 10^{-3}$
Zircone	$6 \cdot 10^{-2}$	Acier Inox	$6 \cdot 10^{-3}$	Ni	$9 \cdot 10^{-4}$
SiC	$6 \cdot 10^{-2}$	Acier à bas C	$1.5 \cdot 10^{-2}$	Fe	$9 \cdot 10^{-4}$
Moyenne	$8 \cdot 10^{-2}$	Moyenne	$1 \cdot 10^{-2}$	Moyenne	$1.5 \cdot 10^{-3}$

Dans la conception des pièces céramiques il n'est jamais nécessaire d'envisager la défaillance par plastification de la pièce car la rupture brutale = fragile = dans la zone linéaire d'un essai de traction; intervient toujours.

Résistance à la rupture des céramiques

C'est la **plasticité en tête de fissure** qui confère aux métaux leur ténacité élevée

Le fait que les céramiques contiennent toujours des fissures et des porosités diminue largement leur ténacité :

$$K_{Ic} \text{ céramique} \sim 50^1 K_{Ic} \text{ métaux}$$

La résistance mécanique en traction dépend de la ténacité et de la longueur des plus grandes fissures, suivant la relation :

$$R_{mc} = \frac{K_{Ic}}{\sqrt{\pi a_m}}$$

avec $2a_m$ = longueur de la plus grande fissure. Numériquement on trouve pour les céramiques des valeurs de l'ordre de $K_{Ic} \sim 0.2 - 2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $a_m \sim 10-60 \mu\text{m}$ et $R_{méc} \sim 10-300 \text{ MPa}$.

Cette relation traduit que la résistance en traction décroît lorsque la longueur de la plus grande fissure augmente, l'application numérique montre que les tailles caractéristiques des fissures provoquant la rupture sont très faibles, de l'ordre de la taille des grains d'un matériau fritté. Il existe alors deux manières d'améliorer la résistance mécanique des céramiques :

Diminuer la longueur de la plus grande fissure par un contrôle de la granulométrie des poudres et des méthodes de mise en œuvre.

Augmenter K_{Ic} à l'aide de composites ou d'alliage, comme en incorporant de la paille hachée dans les briques ou de la fibre de verre dans le ciment.

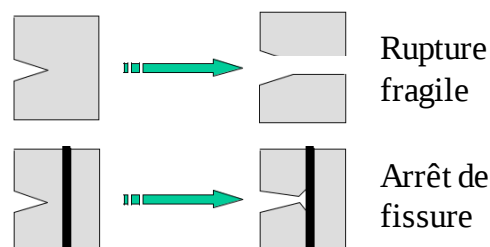


Figure 20 : augmentation de ténacité pour un composite à matrice céramique

4.2 Résistance aux chocs thermiques

Les verres (contrairement aux céramiques) présentent généralement de faibles résistance aux chocs thermiques. Une variation brutale de température de 80°C provoque la rupture d'un verre ordinaire.

Afin de quantifier la résistance aux chocs thermiques des matériaux, on laisse tomber des échantillons chauffés à des températures croissantes dans de l'eau. L'écart maximum de température (en K) auquel survivent les échantillons sans se rompre donne une valeur de résistance aux chocs thermiques.

Si le coefficient de dilation thermique de l'échantillon est α , la couche superficielle brutalement refroidie subie une contraction de $\alpha \cdot \Delta T$. Cette couche fait cependant partie d'un solide plus volumineux, encore chaud, et doit donc supporter une contrainte de $E \cdot \alpha \cdot \Delta T$. Si cette contrainte est supérieure à la résistance mécanique R_{mt} , la surface de la pièce se fissure et finalement s'écaille. La variation de température maximum que peut supporter l'échantillon est donc donnée en première approximation par :

$$\Delta T = R_{mt} / E\alpha$$

4.4 Mise en forme et assemblage

Verre :

Le verre se liquéfie aux alentours de 1000°C, on peut alors le mouler (comme un métal).

Le verre est un fluide visqueux vers 700°C où il peut être laminé, forgé, soufflé, etc.

Céramiques :

La température de fusion des céramiques (de l'ordre de 200°C) empêche toute mise en œuvre par coulée ou moulage

La fragilité des céramiques (pas de déformation plastique) rend impossible les méthodes de laminage ou de forgeage utilisées en métallurgie.

La plupart des céramiques sont mises en œuvre à partir de poudres qui sont pressées à température et haute pression pour obtenir la forme de la pièce = frittage.

Céramiques vitrifiées :

Les céramiques vitrifiées constituent un cas particulier, l'argile étant hydrophobe, c'est-à-dire que l'eau se fixe entre les particules feuilletées d'argile, les rendant plastique. On peut alors les mettre en forme par de nombreux moyens avant de les sécher puis de cuire les pièces préformées.

Fabrication :

On utilise des poudres de granulométrie très faible ($\sim 1\mu m$) qui génère une surface spécifique très grande. Lorsque la poudre est compactée et portée à haute température ($\sim 2/3$ de T_f) les phénomènes de diffusion sont favorisés et les particules se soudent entre elles, provoquant une densification de la poudre. La densification complète est rarement atteinte, des porosités résiduelles restent piégées au niveau des joints.

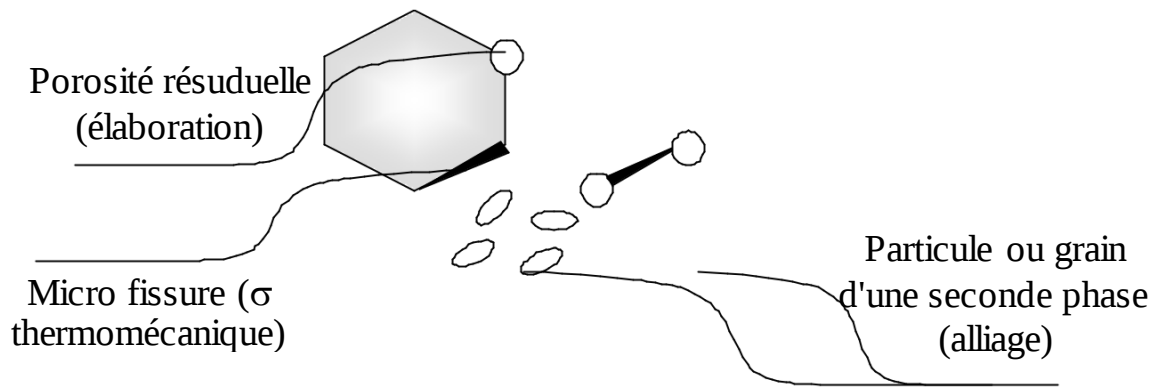


Figure 21 : Frittage de particules compactées

La structure finale contient généralement des pores quasi sphériques

Le frittage des poudres est une méthode qui n'est pas utilisée que pour les céramiques, mais aussi pour les métaux et les polymères.

Dans le cas des céramiques la poudre est d'abord compactée, ce qui lui donne sa forme initiale. On obtient un comprimé brut qui présente juste la cohésion suffisante pour être manipulé et transféré dans le four de frittage. Le mécanisme de frittage nécessite une diffusion des particules vers les pores pour en causer la fermeture.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. FLANDIN : Verres et céramiques Cours SGM1 - IUT de Chambéry
- [2] Piconi C, Maccauro G. Zirconia : as a ceramic biomaterial. Biomaterials 1999;20(1):1- 25