

Chapitre 2 : Les verres et céramiques

2.1. LES VERRES

Description :

Le verre ordinaire est composé majoritairement de SiO_2 . Il a une structure **amorphe**, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'arrangement régulier des atomes comme dans un cristal

Le verre ordinaire est **dur, cassant, isolant électrique**. Il est quasi-inerte chimiquement. Le verre est aussi **transparent**, grâce à sa structure amorphe ; son indice optique est d'environ 1,5.

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 SiO_2 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**. Des additifs sont capables de donner une couleur au verre. Il s'agit d'oxydes : oxydes de manganèse pour le violet, de nickel pour du gris, de chrome/fer pour du vert, de cobalt pour du bleu. D'autres matériaux ajoutés peuvent s'incorporer à la structure du verre, en lui donnant **certaines propriétés**.

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.

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** 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**.

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).

2.2. Les céramiques

Généralités

Le terme **céramique** a pour origine le mot grec *keramos*, qui fait référence à la poterie et à la « terre brûlée ». En fait le mot signifiait « à brûler ». La définition d'une céramique est très vaste, car elle concerne les matériaux solides **non métalliques et inorganiques**. Le chlorure de sodium et le diamant sont ainsi des céramiques, tout comme la terre cuite ou la porcelaine (sens premier de céramique) ... Par la suite, il sera sous-entendu que nous parlerons des **céramiques industrielles**, nommées aussi **céramiques techniques**. Elles possèdent souvent une **structure cristalline**, mais ce n'est pas obligatoire : **le verre ainsi est une catégorie de céramique**.

On distingue deux ensembles :

- les **oxydes** : SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , ...
- les **non oxydes** : carbures (carbone + autre élément chimique), borure (carbone + autre élément), nitrure (azote + autre élément) comme SiN_4 ou Ti_2N .

Les **céramiques** constituent une gamme très étendue de matériaux non métalliques. Elles sont toutes élaborées par des procédés thermiques et incluent de nombreux silicates et oxydes ; beaucoup ont pour origine les argiles naturelles analogues à celles qui servent à la fabrication de tuiles et de briques pour le bâtiment, argiles qui sont durcies par chauffage. Les céramiques à base de silicates comprennent tous les objets faits à partir d'argile, comme les poteries, les tuiles, les briques ou les porcelaines. Les constituants principaux sont les argiles et les aluminosilicates provenant des feldspaths. Aujourd'hui la gamme de matières premières est beaucoup plus étendue et elle aboutit, via la poterie et la céramique d'art, à des produits industriels très élaborés.

La structure moléculaire des céramiques est parmi les plus complexes de toutes celles du monde minéral. Les liaisons entre les atomes, de type covalent ou ionique, sont très fortes. En conséquence, du point de vue de la dureté, de la résistance thermique ou mécanique, les céramiques montrent une nette supériorité par rapport à la plupart des matériaux métalliques.

Les céramiques possèdent trois avantages importants par rapport à d'autres matériaux concurrents : les matières premières utilisées pour leur fabrication sont relativement disponibles et peu onéreuses, elles sont peu denses et résistent à des températures très élevées, là où la plupart des métaux perdent leur résistance, enfin elles ont des propriétés optiques, électriques, chimiques, magnétiques, thermiques, etc. qui les rendent irremplaçables dans de nombreuses industries, en particulier pour la fabrication de matériel électronique et informatique. En revanche, elles présentent un défaut très important, qui est leur plus ou moins grande fragilité ; cependant celle-ci est due avant tout à des défauts de structure ou à des impuretés dans les réseaux moléculaires et on les rend plus résistantes en améliorant la pureté des matériaux de base et en maîtrisant mieux les processus de fabrication.

L'industrie des céramiques

Cette industrie est aujourd'hui vitale pour d'autres industries. Les matériaux réfractaires sont largement utilisés dans toute l'industrie métallurgique. Les abrasifs utilisés dans les ateliers d'usinage ne sont plus d'origine naturelle, mais reposent sur l'utilisation rationnelle de produits de synthèse. Beaucoup de produits manufacturés actuels comportent des éléments en céramiques, utilisés en raison de leur résistance thermique, de leurs propriétés isolantes vis-à-vis de l'électricité ou de la chaleur, de leur inertie chimique, de leur stabilité dimensionnelle. Elles ont envahi par exemple les domaines des isolateurs, des condensateurs électriques, de la robinetterie domestique, etc.

Les domaines de prédilection de la verrerie sont les vitrages et les isolants pour le bâtiment, et plus encore les emballages, et l'essentiel de ces produits sont à base de silicates de calcium et de sodium. Les plus forts tonnages de céramiques et de ciments sont utilisés dans les domaines de la construction de bâtiments et d'ouvrages d'art tels que ponts, barrages, etc. Les « produits blancs » qui comprennent les faïences sanitaires et celles destinées à la poterie et à la vaisselle, mais aussi les porcelaines, correspondent en fait à des produits très variés et choisis spécifiquement pour tel ou

tel usage. Ces produits sont le plus souvent associés à des verres ou des émaux vitrifiables qui en constituent les glaçures.

Environ 40 % des réfractaires comportent une base d'argile, ceux qui sont destinés à des usages spécifiques, à très haute température ou dans des milieux chimiques agressifs, ne comportent pas d'argile mais des oxydes d'aluminium, de chrome, de magnésium, des nitrures, du carbone sous forme de graphite, etc.

Céramiques traditionnelles, céramiques modernes

Les céramiques à base d'argile sont employées depuis des millénaires et restent, de très loin, les plus répandues dans tous les domaines. Les nouveaux matériaux récemment mis sur le marché sont à base de composés minéraux relativement simples, par exemple des oxydes, des carbures ou des nitrures. Lorsqu'ils sont mélangés à l'eau, ils ne possèdent pas les propriétés de déformation et de plasticité que présentent les argiles, il faut donc les combiner à d'autres produits pour pouvoir les mettre en forme par les procédés habituels. Il a fallu aussi, pour certains d'entre eux, inventer des procédés de fabrication nouveaux, qui n'avaient jamais été utilisés pour les argiles.

Propriétés générales des céramiques

Aspect

Les céramiques présentent des formes cristallines opaques et des formes vitreuses amorphes plus ou moins translucides.

La diversité des propriétés va de la résistance à l'usure et à la chaleur, de la résistance à la température et à la corrosion en passant par la biocompatibilité et la compatibilité alimentaire

Propriétés mécaniques

Les objets en céramique sont habituellement assez peu denses, très durs et dotés d'une bonne résistance mécanique, même à des températures très élevées. D'une manière générale, leur résistance à la compression est bien supérieure à leur résistance à la traction, ce qui est une des caractéristiques des matériaux fragiles. En fait, c'est la présence de petites imperfections ou d'impuretés qui leur confère ce comportement ; les céramiques très pures peuvent souvent supporter des chocs mécaniques relativement violents.

Les céramiques gardent leur solidité même à des températures très élevées, résistent aux chocs thermiques. L'une des raisons de cette résistance réside dans leur faible coefficient de dilatation, très inférieur à celui de la plupart des métaux et alliages. La conductivité thermique est généralement médiocre ou faible, d'où leur utilisation comme isolants thermiques.

Grande rigidité mécanique : le module de Young d'une céramique peut être plus fort que celui d'un métal.

- « Fragilité » : au contraire d'un métal, une céramique ne possède pas de zone plastique en traction (voir fiche sur les matériaux composites) : elle cassera plus tôt.

- **Ténacité** globalement plus faible que celle d'un métal. La ténacité est la faculté d'un matériau à résister à la propagation d'une fissure.

- Les céramiques sont plus résistantes en compression qu'en traction.

- Insensible à la corrosion, bonne résistance à l'usure.
- Inerte chimiquement.
- **Température de fusion** souvent **élevée** ($>2000\text{ }^{\circ}\text{C}$), supérieure à celles des métaux.

Propriétés électriques

Les céramiques sont d'excellent isolants électriques et peuvent servir de support à des éléments de circuits électriques. Ce sont elles, en particulier, qui constituent les isolateurs des lignes à hautes tensions. Dans certaines conditions, comme des températures extrêmement basses, certaines céramiques deviennent des supraconducteurs.

Propriétés chimiques et environnementales

Les céramiques présentent généralement une très grande inertie chimique et résistent bien aux attaques de substances agressives, à l'oxydation et aux agressions climatiques. Ce caractère de matériaux neutres et inertes fait qu'elles ne présentent pas de danger pour l'homme et pour la nature. On les utilise d'ailleurs largement pour les équipements sanitaires, médicaux ou alimentaires.

Applications

- appareils de détection des gaz, de l'humidité,
- catalyseurs,
- réalisation d'électrodes,
- réalisation de formes et de moules pour la fabrication d'objets au trempé, par exemple des gants de caoutchouc.
- Fabrication des briques, des tuiles, des canalisations, des carrelages
- faïences et des porcelaines
- Les céramiques sont utilisées pour fabriquer des meules, des papiers abrasifs ou des poudres à projeter
- Les céramiques sont largement utilisées pour la fabrication de condensateurs, d'isolateurs, de supports d'appareillages et de circuits, de matériaux piézoélectriques et magnétiques et dans le domaine des supraconducteurs.
- les prothèses chirurgicales et dentaires
- utilisation dans les lampes à vapeur métallique, dans des lasers, ainsi que dans des détecteurs infrarouge.
- utilisées comme isolants thermiques ou matériaux réfractaires
- Les propriétés particulières des céramiques peuvent également être utilisées pour réduire les frottements entre les pièces mécaniques et lutter contre l'usure
- On trouve des céramiques dans les roulements mécaniques et les joints d'étanchéité, comme des coques de paliers pour les turbines à gaz

Céramique technique

La **céramique technique** est une branche de la science des matériaux traitant de la science et de la technologie de matériaux minéraux non métalliques ayant des applications industrielles ou militaires. Elle se distingue radicalement des créations

artisanales (poterie) ou artistiques (céramique d'art) ainsi que des porcelaines à usage domestique. Cette discipline traite notamment de la recherche et du développement de céramiques présentant les propriétés physiques particulières, ce qui recouvre la purification de la matière première, l'étude et la production des composés chimiques nécessaires à la production du matériau fini, leur formation dans les constituants, et l'étude de leur structure, de leur composition et de leurs propriétés physiques et chimiques. Ces matériaux sont par exemple des oxydes, comme l'alumine Al_2O_3 et le dioxyde de zirconium ZrO_2 , des non-oxydes, qui sont souvent des céramiques ultraréfractaires (borures, carbures et nitrures de métaux réfractaires, céramiques renforcées de silicium voire de magnésium), ou encore des céramiques composites, qui sont des combinaisons des deux précédents.

Une céramique technique peut être entièrement cristalline ou partiellement cristallisée, avec une organisation à grande échelle au niveau atomique ; les céramiques vitreuses peuvent également avoir une structure amorphe dépourvue d'organisation à l'échelle atomique, ou avoir un degré d'organisation limité. L'ASTM (American Society for Testing and Materials) définit une céramique comme « une pièce ayant un corps vitrifié ou non, de structure cristalline ou partiellement cristalline, ou en verre, dont le corps est formé de substances essentiellement minérales et non métalliques, et qui est formé par une masse en fusion qui se solidifie en se refroidissant, ou qui est formé et porté à maturité, en même temps ou ultérieurement, par l'action de la chaleur » ; on peut également ajouter un mode d'obtention à basse température par précipitation de solutions chimiques hautement purifiées, comme la synthèse hydrothermale (**en**), ou par polymérisation, comme le procédé sol-gel

SYNTHESE

Les deux grands types de synthèse des matériaux céramiques sont dits par *voie sèche* et par *voie humide*, selon les conditions expérimentales et la mise en forme souhaitée.

Mise en forme

À partir d'une poudre

- **Frittage** — Le frittage est un processus physique reposant sur la diffusion de la matière à travers les surfaces de contact entre grains de céramique pour aboutir à faire fusionner ces grains et obtenir une pièce solide formée d'un matériau céramique compact.
- **Pressage** — Dans le **pressage uniaxial**, la poudre est compactée dans une matrice rigide à l'aide d'un poinçon.

À partir d'une pâte plastique

- **Extrusion** — La pâte préalablement plastifiée et désaérée, est poussée à travers une filière de géométrie donnée à l'aide d'une vis. Après extrusion, les pièces sont coupées à la longueur désirée, puis subissent les traitements appropriés. Cette technique conduit à la réalisation de pièces à

forme complexe et de grandes dimensions, comme des tubes ou des tuyaux.

- **Moulage par injection** — Le mélange fluidifié est introduit dans un moule ayant la forme de la pièce à fabriquer. Le mélange thermofusible est chauffé dans une enceinte puis forcé à travers une buse dans le moule dont la température est inférieure au point de fusion du mélange. Après solidification, par abaissement de la température, la pièce est éjectée du moule. Cette technique conduit à la réalisation de pièces de forme simple ou complexe en série dont l'épaisseur maximale est de 1 cm.

Exemples de céramiques techniques

Oxydes

<u>Matériau</u>	<u>Formule chimique</u>	Propriétés notables	Exemples d'applications
<u>Alumine</u>	Al_2O_3	Bonne tenue mécanique aux températures élevées, bonne <u>conductivité thermique</u> , grande résistivité électrique, grande <u>dureté</u> , bonne résistance à l'usure, inertie chimique.	<u>Isolateurs</u> électriques, supports d'éléments chauffants, protections thermiques, éléments de broyage, composants mécaniques, bagues d' <u>étanchéité</u> , prothèses dentaires.
<u>Cordiérite</u> (silicate alumineux ferro-magnésien)	$\text{Mg}_2\text{Al}_3\text{AlSi}_5\text{O}_{18}$	Bonne résistance aux chocs thermiques, bonne conductivité thermique.	Isolants électriques, échangeurs thermiques, éléments chauffants
<u>Mullite</u>	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ou $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	Bonne résistance aux chocs thermiques, conductivité thermique faible, résistivité électrique importante.	Produits réfractaires.
<u>Dioxyde de zirconium</u>	ZrO_2	Excellentes propriétés mécaniques aux températures élevées, conductivité thermique faible à température	Creusets, buses de coulée, éléments chauffants, revêtement anti-thermique, conducteurs ioniques,

		ambiante, conducteur électrique à $T > 1\ 000\ ^\circ\text{C}$, grande dureté, bonne résistance à l'usure, bonne inertie chimique, bonne résistance aux attaques des métaux. Il existe deux types : zircon non stabilisée, utilisée en tant qu'additif, matériau de revêtement, poudre abrasive... et zircon stabilisée à l' <u>yttrium</u> ($\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3 = \text{TZP}$) ou à la <u>magnésie</u> ($\text{ZrO}_2/\text{MgO} = \text{PSZ}$).	prothèses dentaires.
<u>Oxyde de zinc</u>	ZnO		Utilisé dans les diodes pour ses propriétés électriques. Voir <u>Varistance</u> .
<u>Oxyde de fer(II,III)</u>	Fe ₃ O ₄		Utilisé dans les <u>transformateurs</u> et le stockage magnétique des données.
<u>Pérovskites</u>	(A)(B)O ₃	Elles constituent une vaste famille de matériaux cristallins comprenant par exemple le <u>titanate de baryum</u> BaTiO ₃ , le <u>titanate de calcium</u> CaTiO ₃ (<u>pérovskite</u>), le <u>titanate de strontium</u> SrTiO ₃ , le (PbSr)TiO ₃ ou le Pb(Zr _{0,5} Ti _{0,5})O ₃ .	<u>Diélectriques</u> pour la fabrication de <u>condensateurs multicouche</u> s, <u>thermistances</u> , <u>transducteurs piézoélectriques</u> ...
<u>Orthosilicate de magnésium</u>	Mg ₂ SiO ₄	Bonne résistivité électrique.	Isolants électriques.

<u>Oxyde de magnésium</u>	MgO	Résistance aux métaux fondus, bonne résistance mécanique.	Traitement des matériaux <u>piézoélectriques</u> , réfractaires, composants optiques.
<u>Dioxyde d'uranium</u>	UO ₂		Combustible dans les réacteurs nucléaires.

Non-oxydes

<u>Matériau</u>	<u>Formule chimique</u>	Propriétés notables	Exemples d'applications
<u>Nitride de silicium</u>	Si ₃ N ₄	Grande dureté, bonne résistance à l'usure et à l'abrasion, bonne inertie chimique, bonne résistance aux chocs thermiques. Il existe deux types de nitride de silicium : lié par nitruration de poudre de silicium comprimée ou par pressage de la poudre de nitride de silicium à température élevée (<u>frittage</u>).	Poudres abrasives, outils de coupe, réfractaire pour la sidérurgie, billes de roulement, bagues d'étanchéité pour le moulage des métaux, soupapes (automobile).
<u>Carbure de bore</u>	B ₄ C		<u>Blindage des tanks</u> et des <u>hélicoptères</u> .
<u>Carbure de silicium</u>	SiC	Grande dureté, bonne résistance aux chocs thermiques, grande conductivité thermique, faible dilatation thermique, excellente inertie chimique.	Réfractaires, résistances chauffantes, outils de coupe, pièces de <u>frottement</u> , joints d'étanchéité des pompes à eau, support de <u>catalyseur</u> .
<u>Nitride d'aluminium</u>	AlN	Conductivité thermique élevée, bonne résistance	Circuits imprimés, colonnes thermiques, fenêtres pour radar,

		électrique, transparent aux longueurs d'onde du visible et de l'infrarouge.	creusets pour la fonderie.
<u>Nitride de bore</u>	BN	Haute conductivité thermique, faible dilatation thermique, excellente résistance aux chocs thermiques, haute résistance diélectrique, faible constante diélectrique, inerte chimiquement, transparent aux micro-ondes, facilement usinable.	Isolants électriques à très hautes températures, <u>creusets</u> pour la <u>fonderie</u> , garnitures de fours, gaines de <u>thermocouples</u> , supports de résistances, <u>lubrifiant</u> à haute température.
<u>Diborure d'aluminium</u>	AlB ₂		Matériau de renforcement dans les <u>composites métalliques</u> .

Références :

<https://fr.wikiversity.org/wiki/>
<https://fr.wikipedia.org/>
<https://www.maxicours.com/>

Liens utiles :

- Pôle européen de la céramique
- eFunda
- Lexique - Techniques de l'ingénieur

Quelques ouvrages sur les verres et céramiques :

- *Traité des matériaux - Volume 1 - Introduction à la science des matériaux*, PPUR, 1999 (ISBN 2-88074-402-4), p. 64 ; plus de détails sur les substances vitrifiables p. 205-210.,
- Jean Phalippou, « Verres - Aspects théoriques », *Techniques de l'ingénieur*, 10 juillet 2001