

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Faculté des sciences et technologies
Département de génie mécanique



*Polycopié de cours destiné aux étudiants L3 Licence
Génie des matériaux*

Intitulée du module :
Cours Céramiques et verres

Présenté par : Dr KERROUZ siham

2024/2025

Table des matières

I Informations sur le cours.....	7
Présentation du cours.....	7
Objectifs de l'enseignement.....	8
Références bibliographiques.....	8
La carte conceptuelle de cours.....	9
Chapitre I Structure des céramiques	11
Introduction.....	12
I.1 Les céramiques.....	12
I.2 Structures des céramiques	13
I.3 Liaisons interatomiques des céramiques.....	13
I.3.1 Liaison covalente.....	15
I.3.2 Liaison ionique	15
I.4 Type De Liaisons.....	15
I.4.1 Liaison interatomiques de forte intensité (liaison chimique).....	15
I.4.2 La liaison covalente (les céramiques covalentes)	15
I.4.2.1 Les céramiques covalentes.....	16
I.4.2.2 Liaison ionique (cas des céramiques ioniques)	22
I.4.3 Les céramiques ioniques simples	22
I.4.4 La liaison intermédiaire.....	25
I.4.4.1 Liaison métallique.....	25
I.4.4.2 Liaison interatomiques de faible intensité (liaisons physiques)	25
I.4.5 Liaisons de Van der Waals	25
I.4.6 Liaison hydrogène.....	25
I.5 Réseaux cristallins.....	26
I.5.1 Structure cubique centrée (CC)	26
I.5.2 Structure cubique à faces centrées (CFC)	26
I.5.3 Structure hexagonale compacte (HC)	26
I.6 Avantage et inconvénients des céramiques.....	27
I.7 Classification des céramiques.....	27
I.7.1 Classification traditionnelle.....	27
I.7.2 Classification actuelle (sadoun et ferrari)	27
I.7.3 Classification selon la composition chimique	27
I.7.3.1 Les céramiques feldspathiques.....	28

I.7.3.2 Les céramiques alumineuses.....	31
I.7.3.3 Les vitrocéramiques.....	31
I.7.3.4 Les céramiques à base de zircone	33
I.7.4 Classification selon le procédé de mise en forme	34
I.7.4.1 Mise en forme avec armature métallique	34
I.7.4.2 Les diverses étapes de l'élaboration sont.....	34
I.7.4.3 Mise en forme sans armature métallique	36
I.7.5 Classification selon la microstructure.....	43
I.8 Propriétés des céramiques.....	44
Chapitre II : Les verres	46
II.1 Introduction	47
II.2 Matières premières.....	48
II.3 Fusion Du Verre.....	49
II.3.1 Préparation Du Mélange Vitrifiable	49
II.3.2 Décomposition Des Matières Premières.....	49
II.3.2.1 Affinage Du Verre	50
II.3.3 Réactions D'oxydo-Réduction	51
II.3.4 Homogénéisation Du Verre	51
II.3.5 Le four de fusion.....	52
Chapitre III. Production et mise en forme du verre	54
III.1 Formage des verres	55
III.1.2 Verre plat.....	55
III.1.2.1 L'étirage.....	55
III.1.2.2 Laminage.....	55
III.1.2.3 Flottage.....	56
III.1.3 Verre filé	56
III.2 Traitements des verres.....	57
III.2.1 La recuissons du verre	57
III.3 Le façonnage du verre	58
III.4 Propriétés des verres.....	59
III.4.1 Propriété optique	59
III.4.2 Propriétés mécaniques	60
III.4.3 Propriétés chimiques	60
III.4.4 Propriétés thermiques	61

III.5 Amélioration des propriétés des verres par	61
III.5.1 Amélioration de la surface.....	61
III.5.2. Limitation de la propagation des fissures.....	61
III.5.2.1 La trempe thermique	61
III.5.2.2 La trempe chimique.....	61
III.5.2.3. L'influence de la vapeur d'eau sur la propagation des fissures	62
III.6. Application des verres	62
III.7 Comparaison entre le verre et la céramique.....	62
III.8 Notion de transition vitreuse	63
III.9 Températures caractéristiques du verre, relation avec la mise en œuvre.....	64
III.9.1 Température de fusion.....	65
III.9.2 Température de mise en forme	65
III.9.3 Température de ramollissement.....	65
III.9.4 Température de recuit.....	65
III.9.5 Température de recuit.....	65
III.9.6 Température de transition vitreuse.....	65
III.10 Formateurs et modificateurs de réseaux.....	65
III.11 Les vitrocéramiques.....	67
III.12 Mise en œuvre.....	68
III.13 Durabilité chimique du verre	69
III.14 Recyclage.....	69
Chapitre IV Les céramiques traditionnelles et vitrifiées.....	70
IV.1Céramiques traditionnelles (céramiques vitrifiées)	71
IV.2. Élaboration des céramiques traditionnelles	72
IV.2.1 Obtention des poudres.....	72
IV.2.2 Constituants du mélange minéral.....	72
IV.2.2.1 Les matières plastiques	72
IV.2.2.2 Les dégraissants.....	73
IV.2.2.3 Les fondants.....	73
IV.3 Compactage et mise en forme (avec liant organique).....	73
IV.3.1 Les procédés manuels.....	74
IV.3.2 Les procédés mécanisés.....	74
IV.3.2.1 Pressage unidirectionnel.....	74

IV.3.2.2 Pressage isostatique.....	74
IV.4 Coulage de barbotine dans des moules en plâtre	74
IV.5 Le moulage par injection.....	75
IV.6 L'extrusion.....	75
IV.7 Traitements thermiques des céramiques.....	75
IV.7.1 Eau éliminée au séchage.....	75
IV.7.1.1 Eau interstitielle ou eau libre.....	75
IV.7.1.2 Eau d'humidité (eau d'adsorption)	75
IV.7.1.3 Eau zéolithique.....	75
IV.7.1.4 Eau de constitution.....	76
IV.7.2 La cuisson.....	76
IV.7.3 Revêtements des céramiques (Habillement, métallisation, émaillage)	76
Chapitre V Les céramiques techniques.....	77
V.1 Introduction.....	78
V.2 Caractérisation	79
V.2.1 Comportement thermochimique.....	79
V.2.2 Comportement thermomécanique.....	79
V.3 L'usinage des céramiques	79
V.3.1 Usinage avec outils diamantés	79
V.4 Microstructures des particulières.....	80
V.5 Influence de la porosité	80
V.6 Frittage des céramiques.....	82
V.7 Autre propriétés	83
Chapitre VI Propriétés et comportement des céramiques.....	84
VI Propriétés des Céramiques.....	85
VI. 1 Propriétés mécaniques.....	86
VI.1.1 La porosité.....	86
VI.1.2 Elasticité	86
VI.1.3 Dureté	87
VI.1.4 Résistance mécanique.....	87
VI.1.4.1 Résistance à la rupture des céramiques (Ténacité)	87
VI.2 Les propriétés physiques.....	88
VI.2.1 La densité (d).....	88
VI.3 Propriétés thermiques.....	88

VI.3.1 Conductivité thermique	89
VI.3.2 Dilatation thermique.....	89
VI.3.2.1 Coefficient de dilatation thermique	90
VI.3.3. Résistivité électrique	90
VI.3.4 Propriétés chimiques.....	91
Chapitre VII. Les autres céramiques.....	92
VII.1 Les ciments et les bétons.....	93
VII.1.1 Les bétons.....	93
VII.1.1.1 Constituants du béton.....	93
VII.1.2 Le Ciment	93
VII.1.2.1 Le ciment Portland	94
VII.1.2.2 Procédé de fabrication du ciment	94
VII.1.2.3 Les lignes de fabrication de ciment.....	95
VII.1.2.4 Les voies de fabrication du ciment.....	95
VII.1.2.5 Fragmentation.....	96
VII.1.2.6 Pré-Homogénéisation	97
VII.1.2.7 Broyeur.....	97
VII.1.3 Compositions des cinq principaux ciments.....	98
VII.1.4 Norme Européenne.....	99

I Informations sur le cours

Établissement : Université de Ahmed Zabana de Relizane

Faculté: Sciences et technologie

Département: Génie mécanique

Domaine : Sciences et technologie

Filière : Génie mécanique

Spécialité : Génie des matériaux

Public cible : L3 génie des matériaux

Intitulé du cours : Céramiques et verres

Crédit: 04

Coefficient: 02

Durée : 45 heures

Volume horaire semestriel (15 semaines)

Horaire: Dimanche de 8h :30- 11h :30

Salle: 24

Cours:1h30 TD : 1h30

II.1. Présentation du cours

Les céramiques et les verres constituent une famille de matériaux d'une extrême importance, cette importance ne cesse de se développer au vu des caractéristiques qu'ils assurent et surtout pour des applications spécifiques nécessitant une tenue sous de très hautes températures et des chargements intenses. Cette importance se manifeste aussi dans leurs utilisations au quotidien et avec des quantités gigantesques à l'échelle du globe comme matériaux de construction ou comme matériaux d'utilisation domestique

I.2.Objectifs de l'enseignement

Cette matière introduit l'étudiant dans le monde fascinant de cette classe de matériaux. La matière présente les verres, les céramiques vitrifiées ainsi que les céramiques techniques. Pour chaque classe il est donné la composition et la morphologie, un aperçu sur les caractéristiques principales et enfin les techniques de mise en œuvre. À la fin de cette matière, il est donné une succincte présentation de deux autres classes de céramiques qui sont les ciments et les bétons d'une part, et les roches et les minéraux d'autre part. Les ciments et les bétons étant traités dans une matière à part vu leur importance dans notre vie.

I.3 Connaissances préalables recommandées

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

I.4 Compétences visées :

L'étudiant aura acquis les connaissances de base dans la compréhension de cette classe de matériau,

Leurs structures,

Leurs caractéristiques et comportements

Des méthodes de leurs mises en forme.

I.5 Contenu de la matière :

1. Chapitre 1. Structure des céramiques (2 Semaines)
2. Chapitre 2 Les verres (2 Semaines)
3. Chapitre 3. Production et mise en forme du verre (2 Semaines)
4. Chapitre 4. Les céramiques vérifiées (2 Semaines)
5. Chapitre 5. Les céramiques techniques (3 Semaines)
6. Chapitre 6. Propriétés et comportement des céramiques (3 Semaines)
7. Chapitre 7. Les autres céramiques (1 Semaine)

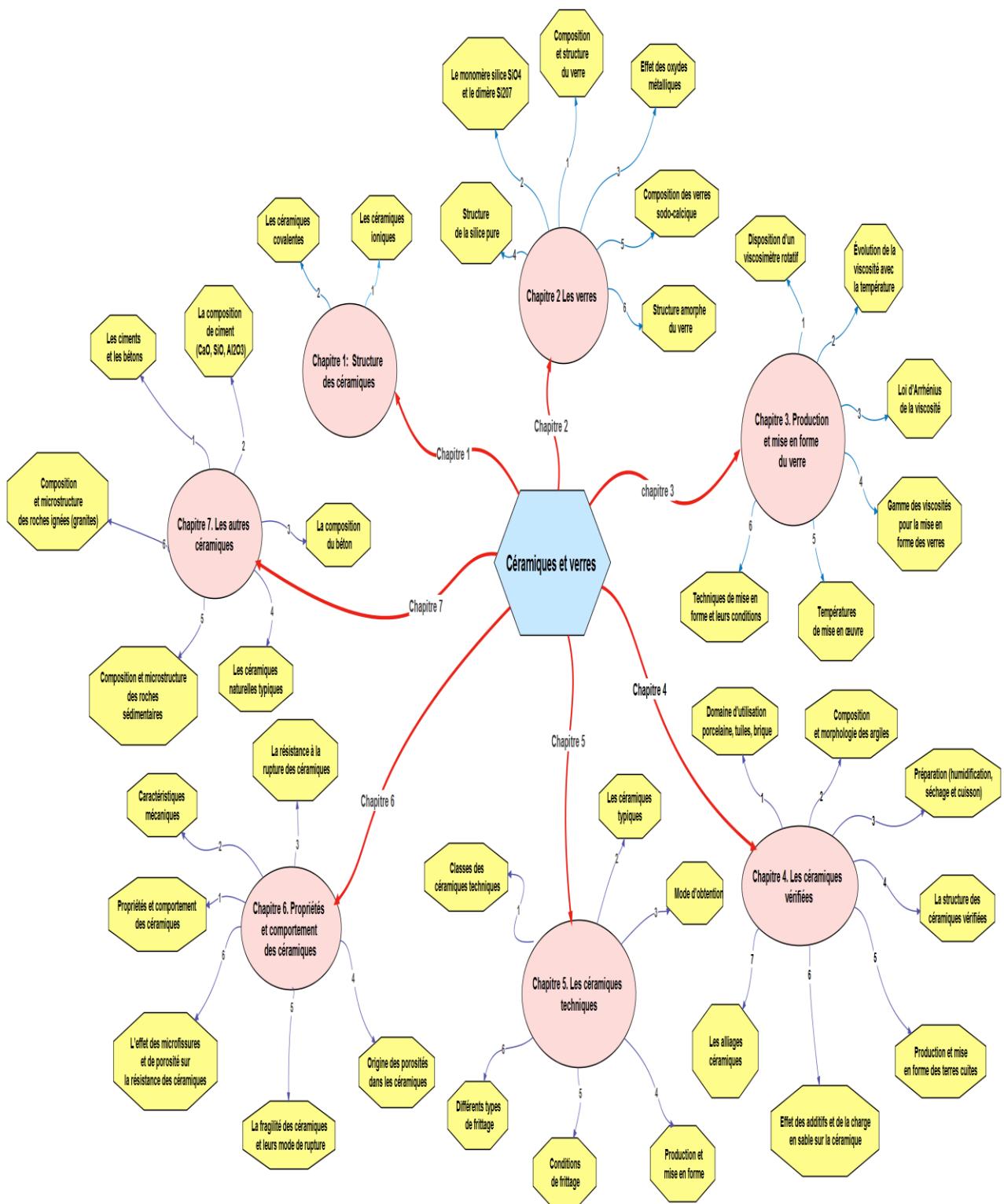
Mode d'évaluation:

Contrôle continu 40% ; Examen 60%.

I.6 Références bibliographiques

- [1] Céramiques et verres (tm volume 16) Principes et techniques d'élaboration de Jean-Marie Haussonne (auteur), James L. Barton (auteur), Paul Bowen (auteur), Claude Paul Carry.
- [2] J. DEJOU : les céramiques Société Francophone de Biomatériaux Dentaires 2009/2010
- [3] Chevalier J : What future for zirconia as biomaterial. Biomaterials.2006;27(4):535-43 Deux numéros de la revue Stratégie Prothétique consacrés aux systèmes céramiques à base de zircone : vol3 n°5 en 2003 et vol4 n°1 en 2004
- [4] Piconi C, Maccauro G. Zirconia : as a ceramic biomaterial. Biomaterials 1999;20(1):1- 25
- [5] Poujade JM, Zerbib C, Serre D : Céramiques dentaires. Encyclopédie MédicoChirurgicale ; Odontologie ;2003, 23-065-G-10
- [6] Sadoun M : Céramiques dentaires. Matériau céramique et procédé de mise en forme. Tech Dent 2000 ; 165/166 :13-17
- [7] L. FLANDIN : Verres et céramiques Cours SGM1 - IUT de Chambéry

I.7 La carte conceptuelle de cours



Chapitre I : Structure des céramiques

I. Introduction

Les matériaux qui nous entourent sont formés d'atomes et de molécules. L'arrangement et la relation qui existent entre eux expliquent leurs propriétés. Les physiciens, en se fondant sur l'apparence des corps, ont distingué les états solide, liquide et gazeux. La classification actuelle repose sur la structure atomique des matériaux et ne considère que deux états: état désordonné et état ordonné. Dans l'état désordonné, les atomes ou molécules constituant la matière sont disposés aléatoirement. Les gaz et les liquides appartiennent à cette catégorie, mais aussi les solides amorphes, tels que les verres ou certains polymères, considérés comme des liquides de viscosité très élevée. Dans l'état ordonné (cristallin), les éléments constitutifs (atomes, ions ou molécules) sont repartis selon les trois directions de l'espace. Ces matériaux sont qualifiés de vrais solides.

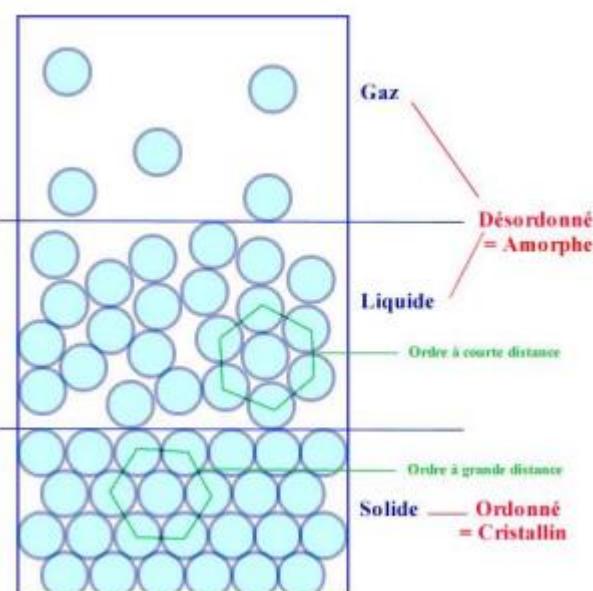


Figure I.1: Etat désordonné (amorphe) du gaz et des liquides et Etat ordonné (cristallin) des solides

I.1 Les céramiques

Le mot céramique désigne essentiellement les poteries, porcelaine, brique. Il représente actuellement l'ensemble des matériaux inorganique non métallique.

Les céramiques sont des matériaux inorganiques, composés d'oxydes (Al_2O_3 , ZrO_2 , CaO , TiO_2 , ...etc), de carbures, de nitrures et de borures. Ce sont des matériaux qui conduisent à des températures supérieurs à 900°C à la formation d'un solide macroscopique homogène. La structure et la microstructure sont définies lors du cycle d'élaboration, qui transforme des

matières premières le plus souvent pulvérulentes en un matériau dense, idéalement exempt de pores. Ce sont des polycristaux qui sont fabriqués par frittage d'un mélange d'oxyde et que leur procédé de fabrication peut être modulé comme leur composition afin d'ajuster leurs performances diélectriques, mécaniques et piézoélectriques. Les propriétés des céramiques vont dépendre de leur microstructure, c'est à dire la morphologie, la nature des phases présente et la qualité de la surface. Les principales utilisations de ces matériaux concernent toute l'instrumentation électroacoustique: émission et détection des ultra-sons, microphones, télécommandes, générateurs d'impulsion, ...etc.

Les céramiques présentent des liaisons chimiques fortes de nature ionique ou covalente. Elles sont mises en forme à partir d'une poudre de granulométrie adaptée qui est agglomérée. Dans une deuxième étape la densification et la consolidation de cet agglomérat sont obtenues par un traitement thermique appelé frittage. A la différence des verres les céramiques, en tous cas dans les matériaux les plus anciens, sont constituée de 2 phases distinctes : une phase vitreuse, la matrice (désordonnée) et une phase cristalline dispersée (ordonnée).

I.2 Structures des céramiques

Tout comme un métal, une céramique possède une structure à l'échelle atomique : structure cristalline ou amorphe. Elle possède également une structure à plus grande échelle : la forme et l'organisation des grains ou des phases, la taille et la fraction volumique des pores qu'elle contient. On peut séparer les céramiques en deux grandes classes.

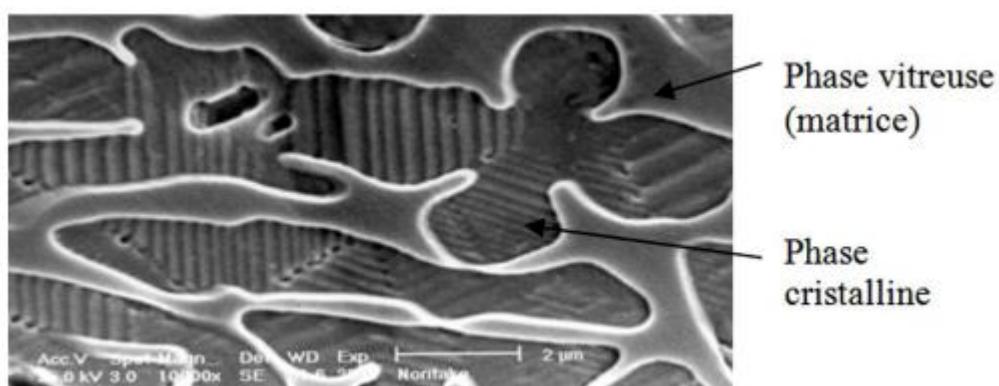


Figure I.2 : Microphotographie en MEB d'une céramique

L'incorporation de cette phase cristalline dans la matrice vitreuse a permis une amélioration significative de la dureté et de la résistance des céramiques par rapport à celles des verres.

I.3 Liaisons interatomiques des céramiques

Les propriétés d'un matériau sont expliquées par la compréhension des liaisons interatomiques dans les solides. L'écart entre les propriétés des différents matériaux et du aux types de liaisons interatomiques.

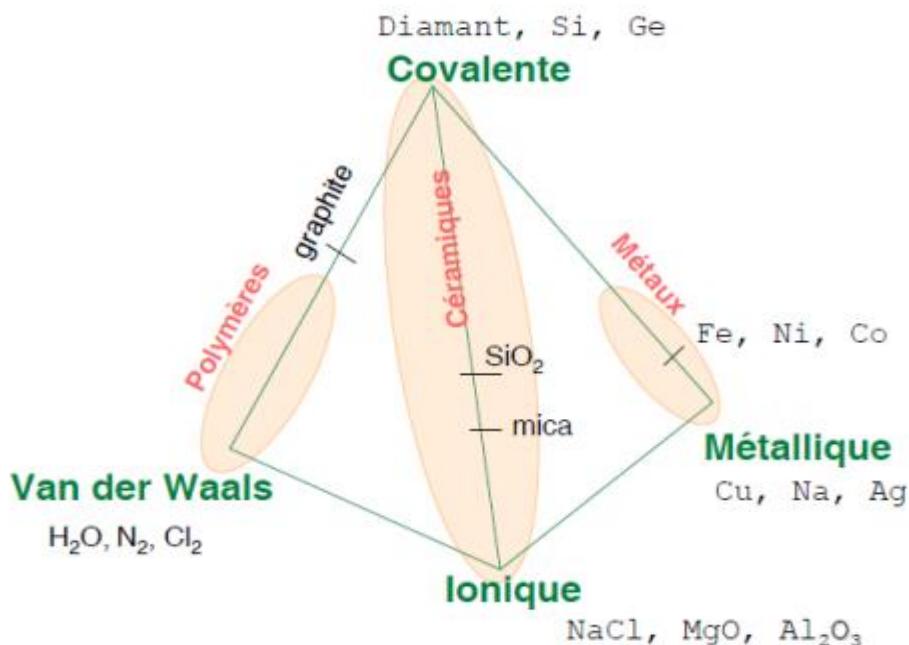


Figure I.3 : Liaisons interatomiques des céramiques

Tableau I.1 Les différents matériaux

Métaux	Céramique Technique	Verre	Polymère
<p>Un ou plusieurs métaux avec parfois d'autres éléments: Ex: alliage Fe+C</p> <p>Liaison Métallique: Mise en commun d'atomes d'électrons libres permettant la conduction électrique</p> <p>Malléables, ductiles et tenace.</p>	<p><i>Eléments métalliques</i> <i>Mg, Al, Ti... + Eléments non métalliques Oxydes; Nitrures ; Carbures ; Fluorures.</i></p> <p>Liaisons ioniques ou covalentes.</p> <p>Matériaux cristallis. Ordre à longue distance. Dures et Fragiles. Faible ténacité.</p> <p>• Mise en forme: <i>A l'état solide (poudre) puis chauffée.</i></p>	<p>Matériau amorphe (non cristallin) présentant le phénomène de transition vitreuse, constitué de silice (SiO₂), de fondants et des additifs, autres propriétés.</p> <p>Liaison ionique ou covalente</p> <p>Pas d'ordre à longue distance</p> <p>Durs et Fragiles</p> <p>Mise en forme: <i>état liquide</i></p>	<p>Matériau organique. Assemblage de molécules identiques (monomère), formant des chaînes carbonées.</p> <p>Liaisons covalentes dans les chaînes.</p> <p>Liaison Van der Waals</p> <p>Propriétés mécaniques dépendant des liaisons</p>

Dans les céramiques les liaisons entre atomes ont un caractère "iono-covalent". Les liaisons ioniques et covalentes impliquent tous les électrons de valence des atomes en présence. Le caractère ionique ou covalent dépend de la différence d'électronégativité des éléments formant la céramique. Il n'y-a pas d'électrons libres et les céramiques sont, de mauvais conducteurs de

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

I.3.1 Liaison covalente: Deux atomes mettent en commun un doublet d'électrons.

I.3.2 Liaison ionique

Attraction électrostatique d'ions entre ions (charge de signe contraire).

I.4 Type De Liaisons

I.4.1 Liaison interatomiques de forte intensité (liaison chimique)

Les liaisons chimiques sont dues aux propriétés des atomes. Les électrons qui forment des nuages électroniques autour des noyaux tendent à acquérir une énergie minimale. Cette énergie pour deux atomes peut être diminuée lorsqu'ils interagissent entre eux et forment une liaison chimique.

Une liaison chimique est donc une forme d'énergie qui retient les atomes entre eux pour former des molécules. Cette classification permet de déterminer des solides ioniques, métalliques, covalents et moléculaires.

Tableau I.2 Les différentes liaisons chimiques des matériaux et leurs caractéristiques

Liaison	Matériaux	Céramiques
Covalente	Si C Diamant	Mauvaise conductivité électrique, très grande dureté, très haut point de fusion.
Ioniques	Na Cl Al ₂ O ₃	Mauvaise conductivité électrique, fragile, transparent, haut point de fusion.
Intermédiaires	HCl	
Métalliques	Na, Al, Cu, Fe, W....	Bonne conductibilité électrique et thermique, facilement déformable, opaque

I.4.2 La liaison covalente (les céramiques covalentes)

La liaison covalente = un non-métal + un non-métal

Elle est formée par le partage d'électrons entre les atomes, ils ne gagnent donc ni de perdent d'électrons.

Dans les liaisons covalentes les atomes "mettent en commun" des électrons de leur couche électronique la plus externe. Ces électrons forment alors un nuage électronique qui englobe les deux atomes. Ces liaisons ont une longueur et une énergie déterminées. Chaque atome ne peut faire qu'un nombre déterminé de liaisons covalentes. Il possède une capacité de liaison, c'est-à-dire qu'il doit former un certain nombre de liaisons covalentes pour compléter son dernier niveau énergétique :

- L'atome d'hydrogène peut en faire une ;
- L'oxygène deux (parfois trois dans certaines conditions) qui peuvent être deux liaisons simples ou une double liaison ;
- Le carbone peut en faire quatre. (quatre simples ou deux doubles ou une double et deux simples ou un triple et une simple. La figure 1.5 représente schématiquement la liaison covalente.

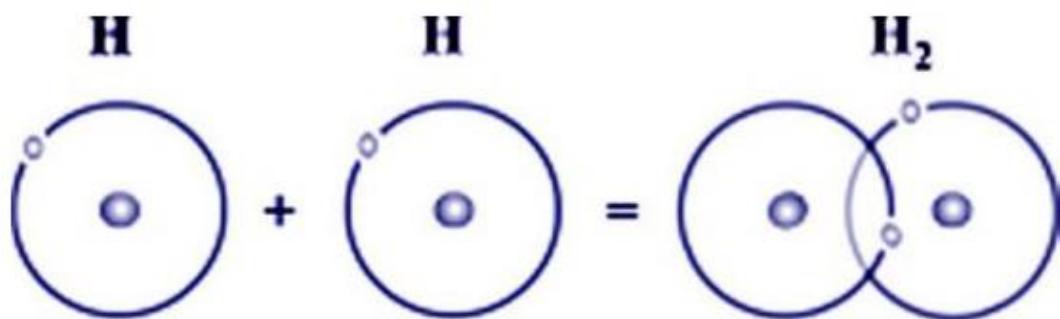


Figure I.5: Liaison covalente - H₂

I.4.2.1 Les céramiques covalentes sont composées de deux non-métaux comme la silice SiO₂, ou, à l'occasion, simplement des éléments purs comme le diamant C, ou le silicium Si. Un atome d'une céramique de ce type se lie en partageant des électrons avec ses voisins pour produire un nombre fixé de liaisons directionnelles. 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.

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.

Exemples :

➤ **Le diamant (c)** : La céramique covalente typique est le diamant, d'usage très répandu chaque fois qu'une bonne tenue à l'usure et une très grande résistance mécanique sont nécessaire. Le diamant est formé de carbone comme le charbon ou le carbone est placé irrégulièrement. La différence entre le diamant et le graphite est la disposition des atomes du carbone et des plans cristallins Figure I.5. Pour le cristal de diamant chaque atome de carbone se lie par 4 liaisons covalentes à 4 autres atomes C. La maille cubique élémentaire comporte : *8 atomes aux 8 coins du cube. Chaque atome pour 8 cubes→1atome pour la maille cubique élémentaire. *6 atomes au centre des 6 faces du cube. Chaque atome pour 2 cubes→ 3 atomes pour la maille cubique. * 4 atomes à l'intérieur du cube, dans 4 des 8 sites tétraédriques→ 4 atomes pour la maille cubique. La maille cubique comporte $1 + 3 + 4 = 8$ atomes de carbone. Cette structure cristalline covalente très résistante. La température de fusion du diamant Tf=3550 °C a pression atmosphérique normale. La densité du diamant est relativement faible car les atomes de carbones sont peu massifs. Cette densité, très supérieure à celle du graphite, traduit cependant un état bien ordonné.

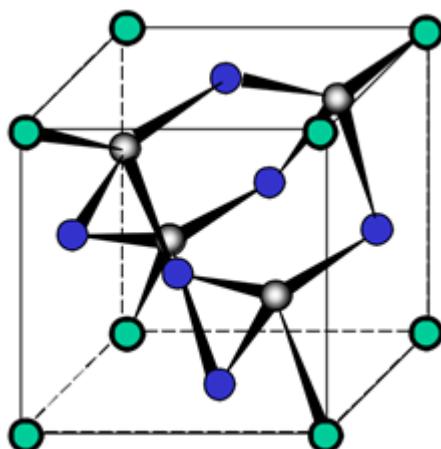


Figure I.7 : Structure diamant

➤ Le carbure de silicium

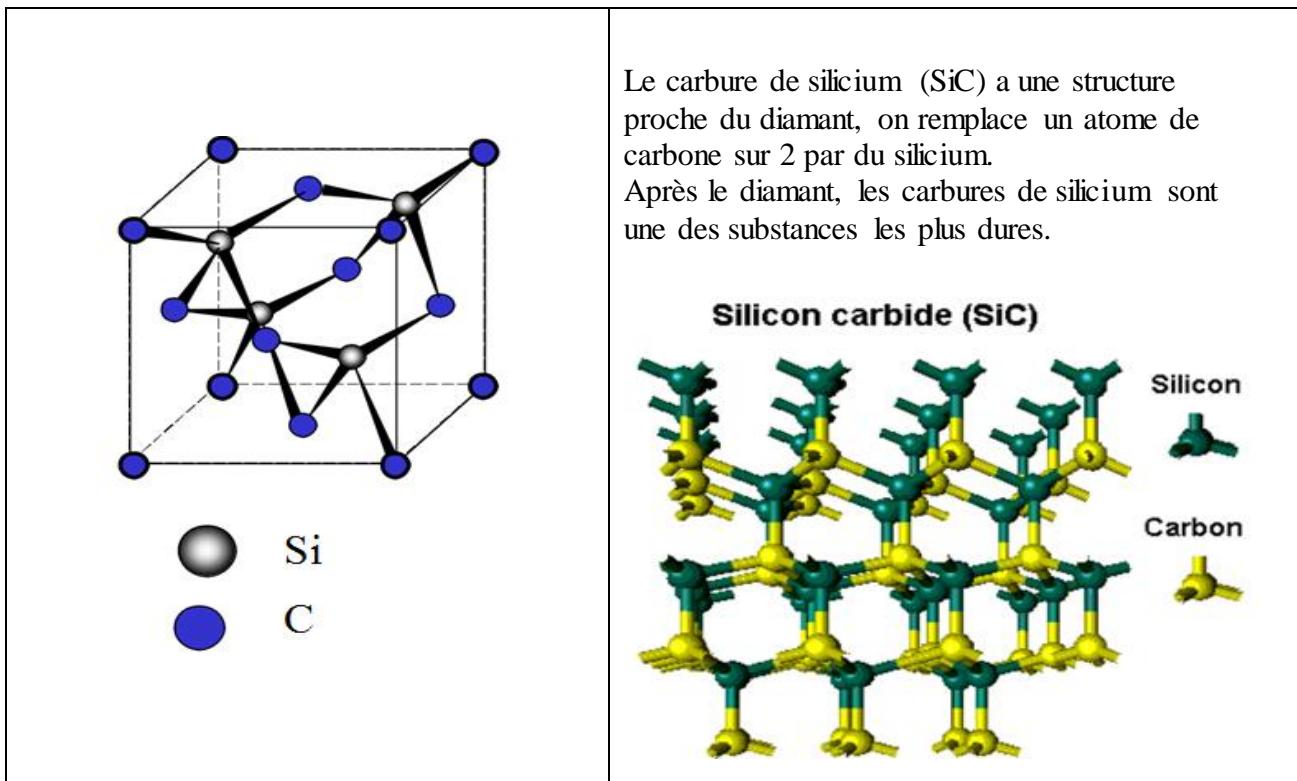


Figure I.8 : Structure du carbure de silicium

➤ 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). Quand la silice est combinée à 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 :

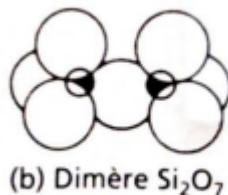
- Supérieur à 2 : Le silicate résultant est composé de monomères SiO_4 isolés et reliés par des molécules d'oxyde métallique (MO) (l'olivine, matériau constituant principal des couches supérieures du manteau de l'écorce terrestre, est un silicate de ce type).



(a) Monomère SiO_4

Figure I.9 : Structure de SiO_4

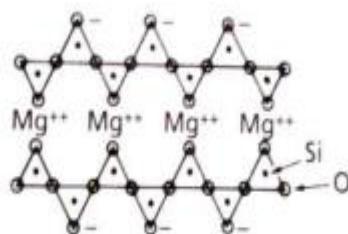
- b. Légèrement inférieur à 2 : Des dimères de silice se forment avec 1 atome d'oxygène commun aux 2 monomères (pont d'oxygène). Ceci constitue le premier pas vers une polymérisation du monomère pour donner des chaînes, des feuillets et des réseaux.



(b) Dimère Si_2O_7

Figure I.10 : Structure de SiO_7

- c. Inférieur à 2 : Le degré de polymérisation croît, avec formation de longues chaînes de tétraèdres -Si-O-Si-O-. Deux oxygènes de chaque tétraèdre sont partagés. Les autres forment des liaisons ioniques entre chaînes, associées aux MO. Ces dernières liaisons sont plus faibles que les liaisons -Si-O-Si- qui constituent le squelette, de sorte que ces silicates sont fibreux ; l'amiante, par exemple, possède ce type de structure.



(c) Silicates en chaînes (Enstatite, MgSiO_3)

Figure I.11 Structure de Silicates en chaînes (Enstatite, MgSiO_3)

Dans le troisième cas, si 3 oxygènes de chaque tétraèdre sont partagés, des structures en feuillets se forment. C'est la structure fondamentale des argiles, du talc et des micas, etc.). Le M supplémentaire s'attache préférentiellement sur l'un des côtés du feuillet, celui du premier atome d'oxygène disponible. Les feuillets sont fortement polarisés, c'est-à-dire qu'ils possèdent des

charges négatives sur l'une des faces 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. Les feuillets peuvent glisser facilement les uns sur les autres, lubrifiés par les couches d'eau. Les silicates feuilletés sont très résistants dans le plan de leurs feuillets, mais se clivent ou se fendent facilement entre deux feuillets.

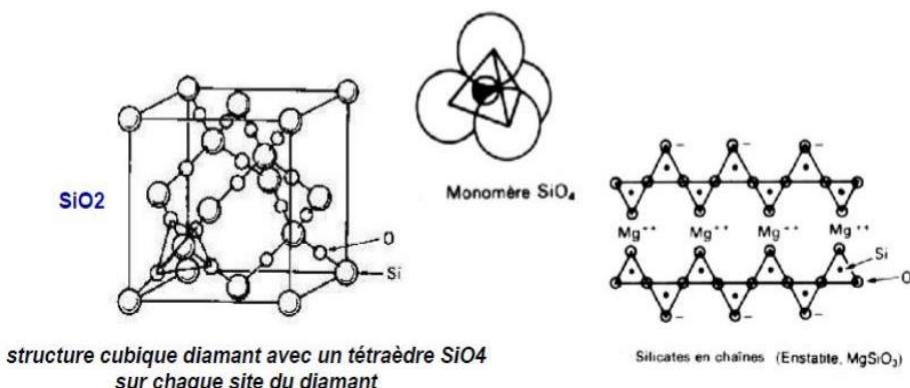
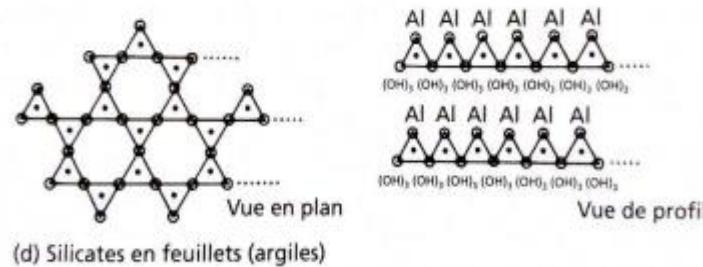


Figure I.12 : Structure du carbure de silicium

➤ Les verres de silice

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



Figure I.13 : forme cristalline de la silice

La silice pure forme un verre qui a une température de ramollissement élevée (environ 1200°C). Sa stabilité, sa bonne résistance mécanique, de même que sa faible dilatation thermique,

la rendent intéressante pour certaines applications particulières, mais est difficile à travailler en raison de sa viscosité élevée. Ce problème a pu être surmonté dans les verres ordinaires par l'introduction d'agents modificateurs, ou fondants, qui réduisent la viscosité. Ce sont des oxydes métalliques, habituellement Na₂O et CaO, qui ajoutent des ions positifs dans la structure, et perturbent le réseau. L'introduction de Na₂O, par exemple, entraîne la présence de deux ions Na⁺ s'attachant chacun à un oxygène d'un tétraèdre et empêchant la formation d'un pont. Cette diminution du nombre de ponts conduit à une réduction de la viscosité et de la température de transition vitreuse du verre.

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.

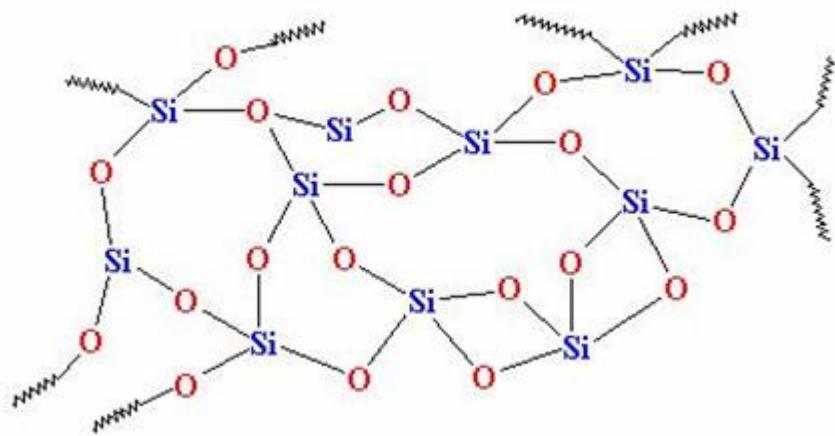


Figure I.14 : forme amorphe de la silice

L'introduction d'une molécule NaO₂ (appelé agent modificateur ou fondant) vient perturber le réseau cristallin comme l'illustre la figure suivante.

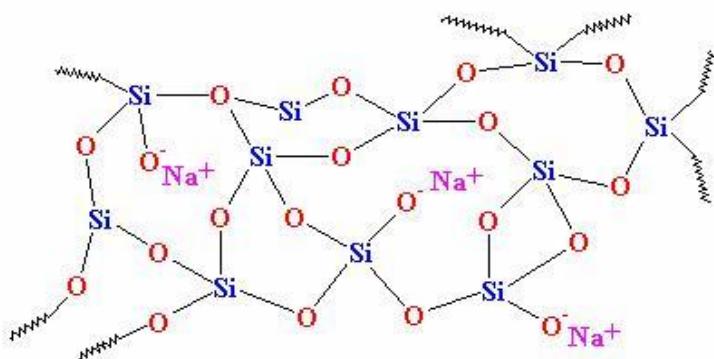
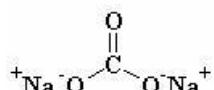


Figure I.15 : Influence de l'ajout de sodium sur la microstructure de silice amorphe

De manière plus générale, on introduit des oxydes métalliques (Na₂O, 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

I.4.2.2 Liaison ionique (cas des céramiques ioniques)

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

Exemples :

- Chlorure de Sodium (NaCl)
- Magnésie (MgO)
- Alumine (Al_2O_3)
- Zircone (ZrO_2)

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.

I.4.3 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

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 atomes Na^+ et Cl^- sont équivalentes dans ce réseau. Dans la représentation présentée, les atomes de chlore se trouvent sur un CFC ($8 * \frac{1}{8} + 6 * \frac{1}{2} = 4$) et les atomes de sodium sont placés sur chacune des arêtes et au centre ($12 * \frac{1}{4} + 1 = 4$)

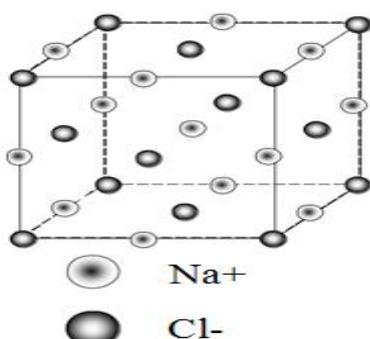


Figure I.16 : Structure chimique de chlorure de sodium

➤ La Magnésie

Structure similaire au NaCl. Les ions O^{2-} sont répartis selon un CFC.

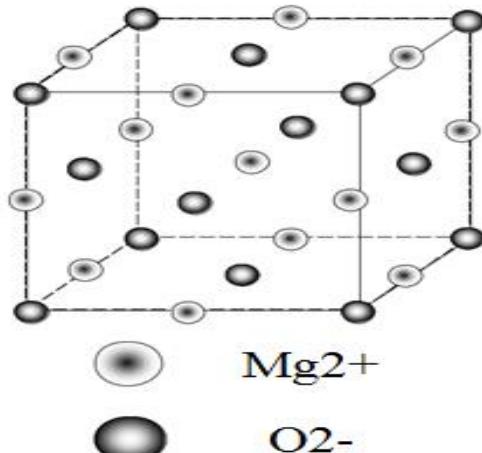


Figure I.17 : Structure chimique de la magnésie

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.

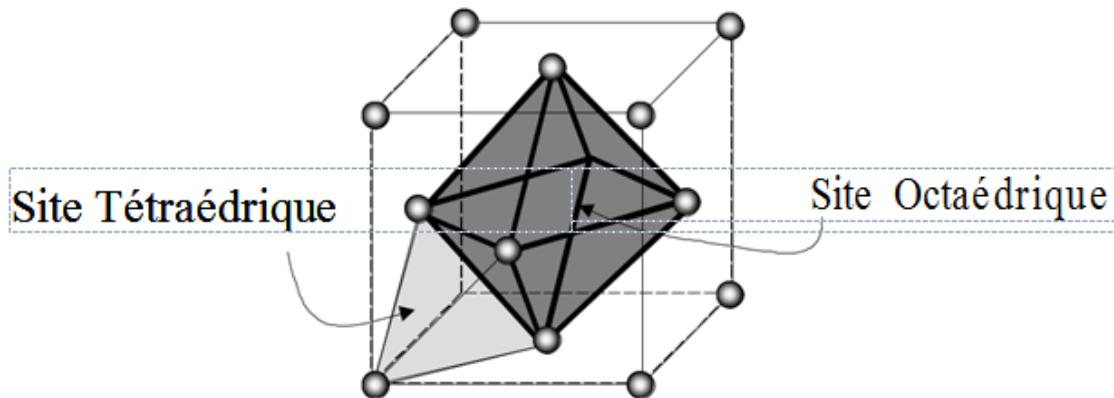


Figure I.18 : Sites octaédriques et tétraédriques d'un réseau cubique

Dans ces conditions, l'attraction entre les ions de signes opposés compense la répulsion entre les ions O²⁻, le solide est très résistant thermiquement ($T_f \sim 2000^\circ\text{C}$).

➤ La zircone cubique (ZrO₂)

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

Sa structure cristallographique est constituée d'un empilement CFC de Zirconium, avec des ions O²⁻ dans les sites tétraédriques.

Comme il existe 2 sites tétraédriques par atome de réseau, la formule de la zircone est ZrO₂.

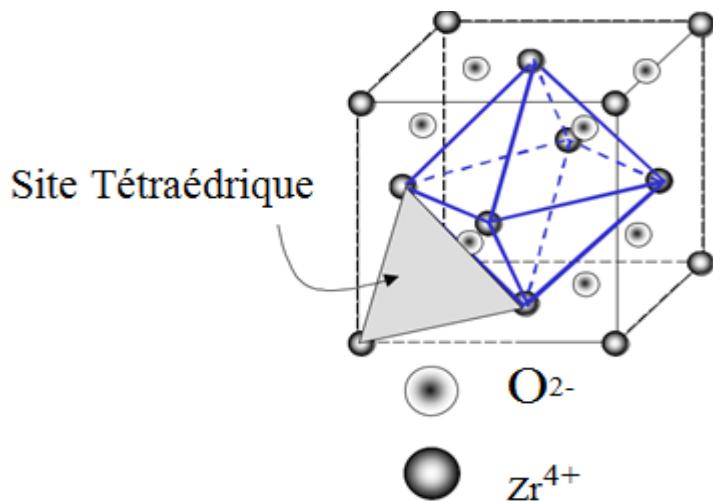


Figure I.19 : Structure chimique de la zircone

➤ 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.

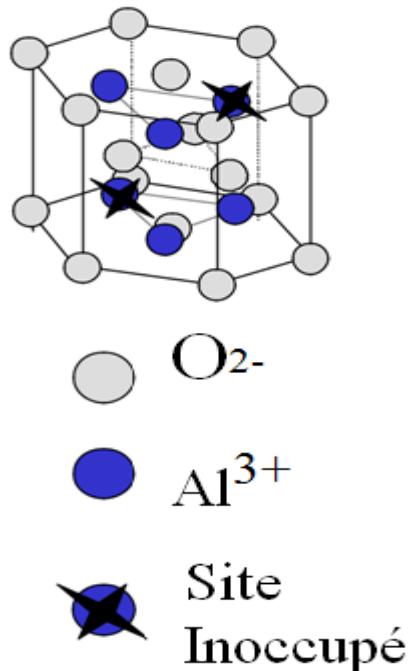


Figure I.20 : Structure chimique de l'alumine

I.4.4 La liaison intermédiaire

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

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

I.4.4.1 Liaison métallique Est une liaison chimique permet aux atomes possédant un faible nombre d'électrons sur la couche externe, (cas des métaux). Ces électrons sont faiblement liés au noyau et peuvent facilement être arrachés aux atomes, les atomes sont transformés en ions positifs. Les électrons arrachés aux atomes appelés électron libres, permettant la conduction électrique, sont mis en commun entre tous ces atomes.

I.4.4.2 Liaison interatomiques de faible intensité (liaisons physiques)

I.4.5 Liaisons de Van der Waals Les Forces de Van de Waals (VdW), (Hollandaïs Johannes Diderik Van der Waalls, prix Nobel de physique (1910), sont des forces électromagnétiques résiduelles faibles quelques dixièmes d'eV, s'exerçant entre des molécules et des atomes neutres. Elles sont faibles mais suffisantes pour créer un état liquide. Ce sont des liaisons électriques mais ce sont des liens physiques entre molécules. Les charges vont se repousser et s'attirer = Liaisons secondaires. Amenant à une variation d'état physique.

Ex: M molécules d'eau à -10°C forme de la glace. L'H₂O devrait être un gaz à la t° ambiante comme H₂S, H₂Se, or ce n'est pas le cas. Parce qu'il se développe des forces entre les molécules d'eau qui n'existent pas entre les molécules H₂S et H₂Se.

I.4.6 Liaison hydrogène La liaison hydrogène la plus connue celle entre les molécules H₂O: L'oxygène étant électronégatif et l'hydrogène ne l'étant pas, il y a mise en commun de doublet mais qui est près de l'oxygène que de l'hydrogène (il n'est pas situé au milieu). L'oxygène se charge négativement et chaque hydrogène acquiert une petite charge (+1q). Avec une autre molécule d'H₂O, la partie négative va attirer la partie positive. Par conséquent, autour de l'oxygène, on trouve un autre atome d'hydrogène. Entre la charge (-2q) et la charge (+1q), il va s'établir une attraction d'origine électrique et c'est l'existence de cette liaison physique qu'on appelle liaison hydrogène qui fait que les molécules d' H₂O s'attirent entre elles.

I.5 Réseaux cristallins

I.5.1 Structure cubique centrée (CC): La maille élémentaire comporte 2 atomes: 1 au centre du cube et les 8 qui sont au sommet qui comptent pour $1/8 : 8 \times 1/8 = 1 + 1 = 2$. (Figure 1.21)

I.5.2 Structure cubique à faces centrées (CFC): La maille élémentaire comporte 4 atomes. (Figure 1.22)

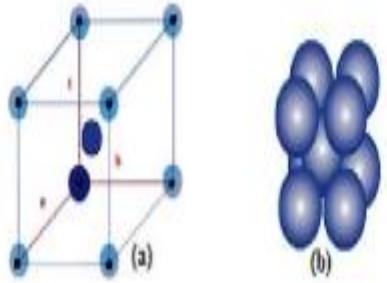


Figure I.21 : Structure cubique centrée (CC)

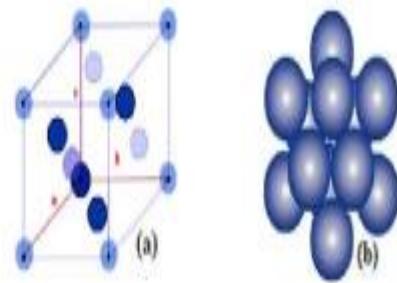


Figure 1.22 : Structure cubique faces centrées (CFC)

I.5.3 Structure hexagonale compacte (HC) Le réseau est hexagonal et la maille élémentaire utilisée est le prisme droit à base losange. Le motif de cette maille est constitué de 2 atomes. (Figure 1.22)

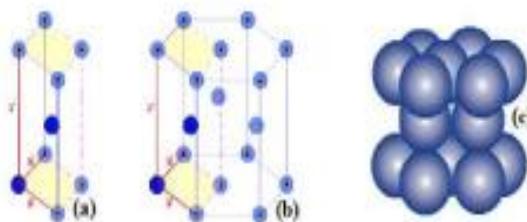


Figure I.22 : Structure hexagonale compacte (HC)

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

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

I.6 Avantage et inconvénients des céramiques

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

Tableau 1.2 Avantages et inconvénients des céramiques

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

I.7 Classification des céramiques

I.7.1 Classification traditionnelle

Les céramiques sont classées en fonction de la température de frittage (encore improprement appelée température de “fusion” ou de “cuisson”)

- Haute fusion : 1289 à 1390°C (dents artificielles des prothèses amovibles)
- Moyenne fusion : 1090 à 1260°C (Jackets cuites sur platine)
- Basse fusion : 870 à 1065°C (émaillage couronnes céramo-métalliques)
- Très basse fusion 660 à 780°C (depuis 1992) : émaillage du titane, émaillage d'alliage à haute teneur en or, réalisation d'éléments entièrement en céramique et de joints céramique-dent.

I.7.2 Classification actuelle (sadoun et ferrari)

Les propriétés finales des prothèses en céramique, résistance mécanique, microstructure, précision d'adaptation et propriétés optiques, résultent de la nature chimique du matériau et du procédé de mise en forme. Un même matériau peut être mis en forme de façons différentes, modifiant ainsi ces propriétés. Un même procédé de mise en forme peut être utilisé pour différents matériaux. Il est donc indispensable d'établir une classification basée sur : (1) la composition chimique, (2) la microstructure et (3) les procédés de mise en forme.

I.7.3 Classification selon la composition chimique

Présentation générale des 5 types de matériaux

- 1) **Céramiques feldspathiques** : ce sont les céramiques traditionnelles destinées à l'émaillage des coiffes céramo-métalliques. De nouvelles céramiques feldspathiques à

haute teneur en cristaux de leucite, ont une résistance mécanique améliorée et un coefficient de dilatation thermique augmenté. Elles peuvent être, dans certaines situations cliniques, utilisées sans armature.

- 2) **Vitrocéramiques** : Ce sont des matériaux mis en forme à l'état de verre puis traité thermiquement pour obtenir une cristallisation contrôlée et partielle
- 3) **Céramiques ou plutôt verres hydrothermaux**

Ce sont des matériaux monophasés, (sans phase cristalline), dans la structure desquels, des ions OH ont été incorporés. Ils possèderaient un comportement de surface (dureté) plus proche de celui de l'émail des dents naturelles.

L'obtention de matériaux très résistants qui ont permis la réalisation de restaurations prothétiques unitaires et plurales en céramique, sans armature métallique, a été rendue possible grâce à: (1) l'utilisation d'alumine (Al_2O_3) et d'oxyde de zirconium (zircone, ZrO_2) et (2) la mise au point de céramiques dans lesquelles la phase cristalline est devenue prépondérante. Ces matériaux, en raison de leur opacité, sont utilisés en lieu et place de l'armature métallique des coiffes céramo-métalliques. On parle de céramiques d'infrastructure.

- 4) **Céramiques alumineuses** : leur constituant principal est l'alumine (Al_2O_3).
- 5) **Céramiques à base d'oxyde de zirconium (zircone)**

Apparus plus récemment ces matériaux possèdent des propriétés mécaniques très élevées

I.7.3.1 Les céramiques feldspathiques : le « modèle » des céramiques dentaires

I.7.3.1.1 Composition

1) Composition physique

La poudre est composée de grains de diamètre compris entre 4 et $100\mu\text{m}$. Elle contient de plus des plastifiants hydrosolubles facilitant la mise en forme (alginate, sucres), et des colorants.

2) Composition minéralogique

- **Feldspath et feldspathoïdes** : composent la matrice vitreuse des céramiques, Température de fusion = 1100 à 1300°C
- **Feldspath** : Feldspath potassique (Orthose) : $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
- **Feldspath sodique (Albite)** : $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$

Feldspathoïdes : Néphéline : $2\text{SiO}_2 \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{K ou Na})\text{O}$

- **Leucite** : $4\text{SiO}_2 \text{Al}_2\text{O}_3 \text{K}_2\text{O}$
- **Quartz** : Compose la charpente cristalline. Température de fusion : 1700°C .

3) Composition chimique

a) Les oxydes principaux:

- **Oxyde de Silicium (silice), SiO_2** : 55 à 78% (composant à la fois de la phase vitreuse et de la phase cristalline dispersée)
- **Oxyde d'aluminium (alumine), Al_2O_3** : < 10% (composant de la phase vitreuse essentiellement mais aussi parfois phase cristalline, diminue alors la translucidité)
- **A retenir** : L'augmentation de la concentration en oxydes principaux s'accompagne d'une augmentation de la température de cuisson (frittage), de la tension superficielle, de la résistance mécanique et de la rétraction après frittage.

b) Les oxydes alcalins modificateurs

Oxydes de cations alcalins monovalents Na_2O , K_2O , Li_2O

Essentiellement modificateurs de la phase vitreuse.

- **A retenir** : Les oxydes modificateurs abaissent la température de ramollissement, augmentent le coefficient de dilatation thermique en dessous de la température de transition vitreuse et diminuent la tension superficielle et la viscosité.

Explication : Les céramiques feldspathiques sont surtout utilisées pour l'émaillage des armatures métalliques des restaurations céramo-métalliques.

La résistance de ces restaurations est étroitement liée à la formation d'une liaison céramiquemétal forte. Plusieurs paramètres participent à l'établissement de cette liaison parmi lesquels l'étalement de la pâte de céramique sur l'armature métallique (dépendant du mouillage par la céramique de l'armature) et un coefficient de dilatation thermique des 2 matériaux très proche.

Le coefficient de dilatation thermique des métaux est la plupart du temps très supérieur à celui des céramiques. Cela conduit, lors du refroidissement de la restauration après le frittage de la céramique, et dès que la céramique est devenue "solide" (en deçà de la température de

transition vitreuse) à une forte rétraction du métal et une faible rétraction de la céramique. Si le différentiel n'est pas trop important, la mise en compression de la céramique en résultant peut permettre le blocage de la propagation de fissures et donc le renforcement de la restauration. Par contre, si le différentiel est important, une fracture de la céramique peut apparaître. C'est pourquoi il est important de modifier ϵ , l'augmentant le coefficient de dilatation thermique des céramiques, grâce aux oxydes modificateurs.

De plus lorsque la concentration en K₂O est élevée on obtient des céramiques dites de nouvelle génération (riches en leucite) qui possèdent des propriétés mécaniques plus élevées.

Explication

Les "nouvelles" céramiques feldspathiques

Les céramiques à fortes teneurs en K₂O (11%) sont le siège de cristallisation à des températures comprise entre 700° et 1200°, en particulier de leucite (K₂O, Al₂O₃, 4SiO₂)

La dispersion importante de ces cristaux de petite taille dans la matrice vitreuse permet une augmentation significative de leur résistance. Cependant elle entraîne une rétraction plus importante de ces matériaux lors du refroidissement. Ceci est dû à son important coefficient de dilatation thermique et au changement de structure cristalline lors du refroidissement. La formation de fissures peut alors compromettre le renforcement de ces matériaux.

De plus ce coefficient de dilatation thermique ne permet pas la "cuisson" de ces matériaux sur des armatures métalliques.

c) **Les oxydes mineurs** : ce sont les opacifiants, les fondants et les colorants.

➤ **Opacifiants** : 6 à 15% : ZrO₂, SnO₂, TiO₂

➤ **Fondants** : 0 à 5% : B

203, Na₂B₄O₇. Ils abaissent la température de cuisson (frittage).

- Colorants : Oxydes métalliques et terres rares (agents fluorescents)

TiO₂ pour le jaune

Fe₂O₃ pour le marron

CoO pour le bleu

NiO pour le gris

V₂O₅ pour le jaune

4) Fabrication industrielle

1ère étape : les constituants de base sont broyés.

2ème étape : les poudres obtenues sont mélangées avec de l'eau, à saturation.

3ème étape : un frittage est réalisé à une température d'environ 1300°C (température inférieure à la température de fusion).

4ème étape : la fritte obtenue est broyée, des colorants et des plastifiants pour le modelage sont enfin ajoutés

I.7.3.2 Les céramiques alumineuses

Elles contiennent une proportion importante d'alumine dans le but de les renforcer.

Plusieurs types de matériaux ont été successivement développés.

On les distingue en fonction de la teneur en alumine :

- 40%: jacket de Mac Lean
- 65%: Cerestore, Allceram
- 85%: Inceram
- In-Ceram Alumina : standard
- In- Ceram Zirconia : plus résistante composée d'alumine et de zirconium (ZrO₂)
- In-Ceram Spinelle : plus translucide et moins résistante composée de MgAl₂O₄
- >98% : Procera

Mise au point par Michael Sadoun en 1985, la céramique In-Ceram (Vita Zahnfabrik) est à la fois un matériau de composition nouvelle et un nouveau procédé de mise en forme.

Cette céramique d'infrastructure est composée à 85 % d'alumine de granulométrie moyenne 3 µm. Une phase vitreuse est secondairement infiltrée dans l'infrastructure cristalline poreuse préalablement frittée.

Le matériau de base, la barbotine est une suspension d'alumine dans de l'eau. Proposée par Nobel BiocareTM la céramique Procera® est composée de près de 100% d'alumine.

La mise en œuvre fait appel à des techniques de CAO/FAO.

I.7.3.3 Les vitrocéramiques

Ce sont des matériaux mis en forme à l'état de verre et qui subissent un traitement thermique de cristallisation volontaire, contrôlée et partielle.

(des oxydes) cristallisent par traitement thermique en présence de catalyseurs de germination.

Deux procédés ont été développés :

- Dicor

Développé par Adair et Grossman , le matériau est un micatetrafluorosilicate avec la composition suivante : SiO₂, 55-65%, MgO, 14-19%, K₂O, 10-18%, MgF₂, 4-9%, Al₂O₃, 0-2% + des traces de ZrO₂ comme germinateur et d'agents fluorescents.

• Cerapearl

Ce matériau a été mis au point par Hobo et Iwata. Il s'agit d'une apatite dont la composition est la suivante:

CaO, 45%; SiO₂, 34%; P₂O₅, 15%; MgO, 5% + du CaF₂ comme catalyseur de germination.

La formule globale qui est CaO, P₂O₅, SiO₂.

Ce matériau génère après cristallisation une structure proche de l'hydroxyapatite de l'émail. La silice (SiO₂) participe essentiellement à la formation de la matrice vitreuse alors que l'oxyde de Ca participent à la formation des cristaux d'hydroxyapatite. Les phosphates (P₂O₅) participent à la fois à la formation de la matrice et des cristaux d'hydroxyapatite.

Avec ces deux matériaux la céramisation s'accompagne d'une modification structurale.

D'une structure de verre monophasé on passe à une structure biphasée avec une dispersion de cristaux orientés au hasard dans la phase vitreuse.

La cristallisation partielle s'accompagne d'un retrait qui atteint 2,5% pour le Dicor.

D'un verre optiquement transparent on passe à une vitro-céramique translucide qui est ensuite colorée par émaillage de surface.

D'autres matériaux, les céramiques Empress et Empress 2 (Ivoclar-Vivadent), sont appelés vitrocéramiques, alors que leur mise en œuvre au laboratoire de prothèse ne correspond pas à la définition ci-dessus : la phase cristalline pré-existe lors de la mise en forme au laboratoire. Les lingots fournis au prothésiste sont composés déjà d'une matrice vitreuse et d'une phase cristalline dispersée.

Cependant l'obtention des lingots qui sont fournis au prothésiste est due à une cristallisation secondaire dans un verre initial.

La céramique Empress est une céramique feldspathique avec cristaux de leucites dispersés.

La céramique Empressée est composée de 2 matériaux :

- Un matériau d'infra structure contenant du di-silicate de lithium
- Un matériau cosmétique à base de fluoro-apatite.

I.7.3.4 Les céramiques à base de zircone

La zircone (ZrO₂) cristallise dans trois types de réseaux : monoclinique (M), cubique (C) et tétragonal (T)

A température ambiante la zircone possède une structure de type monoclinique.

Sous l'effet de variations de température, des transformations allotropiques se produisent à l'état solide.

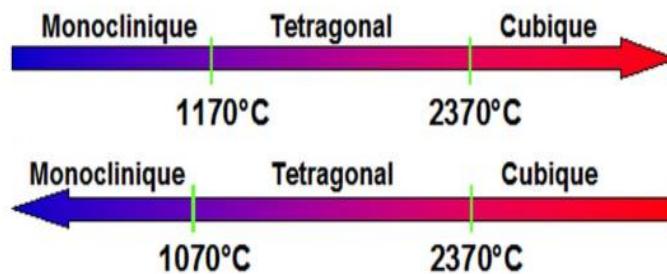


Figure I.23 : transformations allotropiques des cristaux de ZrO_2 au cours du réchauffement et du refroidissement

Deux phénomènes sont à noter :

- La transformation au moment de l'élévation de température de la structure monoclinique à la structure tétragonale se produit à 1170°C alors qu'au moment du refroidissement le passage de la structure tétragonale à la structure monoclinique se produit environ 100°C au-dessous de cette température (Figure I.23).
- Après le frittage de ces céramiques, au moment du refroidissement, le changement de structure cristalline s'accompagne d'une expansion de 3 à 4% qui provoque l'apparition au sein du matériau, de contraintes importantes qui conduisent à sa fracture.

C'est pourquoi on a cherché à stabiliser la structure des céramiques à base de ZrO_2 soit en phase tétragonale soit en phase cubique.

La stabilisation en phase tétragonale a été obtenue par l'adjonction de 3 à 4% de Y_2O_3 dans la composition de la céramique. On a ainsi obtenu une céramique de zircone partiellement stabilisée (YTZP), qui ne possède pas à température ambiante de cristaux monocliniques.

Ce type de matériau présente des propriétés mécaniques très intéressantes dans leur usage clinique. Lors de la progression d'une fissure, la contrainte exercée par la matrice cubique sur les particules tétragonales diminue (à cause de l'ouverture de la fissure) (Figure I.24).

Cette diminution de la contrainte provoque la transformation des particules tétragonales en particules monocliniques, processus qui s'accompagne d'une expansion dimensionnelle. Le champ de contraintes provoqué par cette expansion s'oppose alors à celui provoquant la

propagation de la fissure. Ce phénomène se traduit par une augmentation de la ténacité du matériau

Rappel terminologique : La ténacité est une mesure de la résistance à la propagation d'une fissure dans un matériau. Cette mesure permet d'évaluer la résistance à long terme d'un matériau.

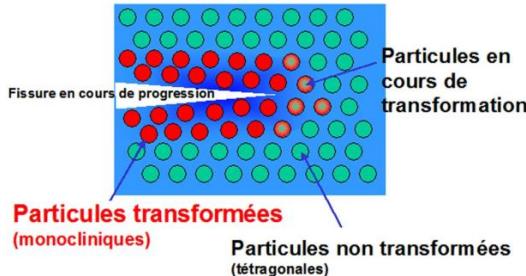


Figure I.24 : Mécanisme du renforcement de la céramique YTZP

I.7.4 Classification selon le procédé de mise en forme

- Avec armature métallique
- Sans armature métallique

I.7.4.1 Mise en forme avec armature métallique

Le rôle de ce support métallique est de renforcer mécaniquement la prothèse et de servir de support de cuisson sur lequel va s'annuler la rétraction de frittage grâce à la plasticité à haute température de la phase vitreuse ;

Cette armature peut être :

- Une feuille d'or ou de platine brunie sur le MPU.
- Une armature coulée en alliage précieux ou non précieux.

C'est la technique la plus utilisée avec les céramiques feldspathiques conventionnelles.

Dans ces deux techniques, la consolidation de la céramique est obtenue par un frittage en phase liquide.

I.7.4.2 Les diverses étapes de l'élaboration sont :

- a) **Mise en forme de la pâte crue :** La poudre est mélangée à un liquide à modeler pour former une pâte plastique qui est déposée sur le support métallique ou le die en revêtement, à la spatule ou au pinceau.

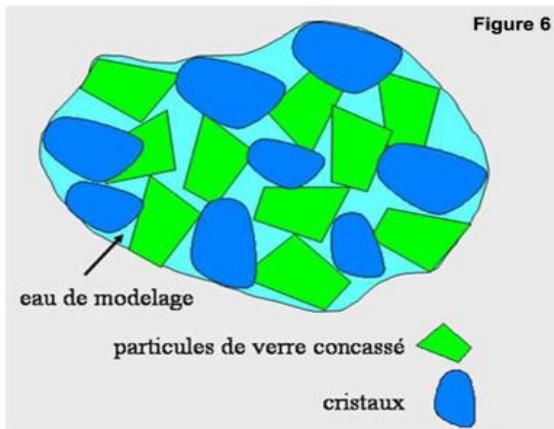


Figure 6

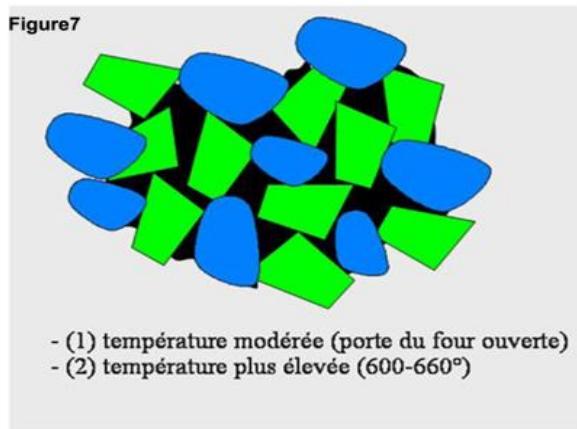


Figure 7

Figure I.25 : Mise en forme de la pâte crue - Figure I.26 : Séchage et déshydratation

b) Condensation : Une granulométrie distribuée (grosses grains et petits grains de taille 10 fois plus petite) et l'élimination de l'eau utilisée pour le modelage par vibrage, pompage, permettent un rapprochement des particules une diminution de la porosité (qui reste de 30 à 40%) et une rétraction limitée. La condensation influence aussi la résistance de la céramique.

c) Séchage et déshydratation : à température modérée (porte du four ouverte) puis à plus haute température (600-660°) pour la calcination des additifs ou colorants organiques utilisés pour le montage.

d) Frittage (frittage en phase liquide) sous vide afin d'éviter les inclusions d'aire (porosités), Une montée en température 940°-980° en 6mn entraîne l'abaissement de la viscosité de la phase vitreuse. Les grains prennent une forme sphérique (diminution de la tension superficielle) puis s'unissent pour former une phase liquide qui mouille les particules cristallines.

La tension superficielle de la phase vitreuse permet un rapprochement et un ré-arrangement. La céramique est alors plastique.

Cette étape se caractérise par l'élimination des interfaces liquide-vapeur et leur remplacement par des interfaces liquide-solide.

Cette étape est caractérisée par des phénomènes de dissolution – re précipitation entre la phase liquide et les particules cristallines aboutissant à la diminution des interfaces liquide solide.

Ces phénomènes aboutissent à la disparition des petites particules et l'arrondissement des grosses.

Il se produit une rétraction consécutive à la diminution de la porosité (32 à 37%).

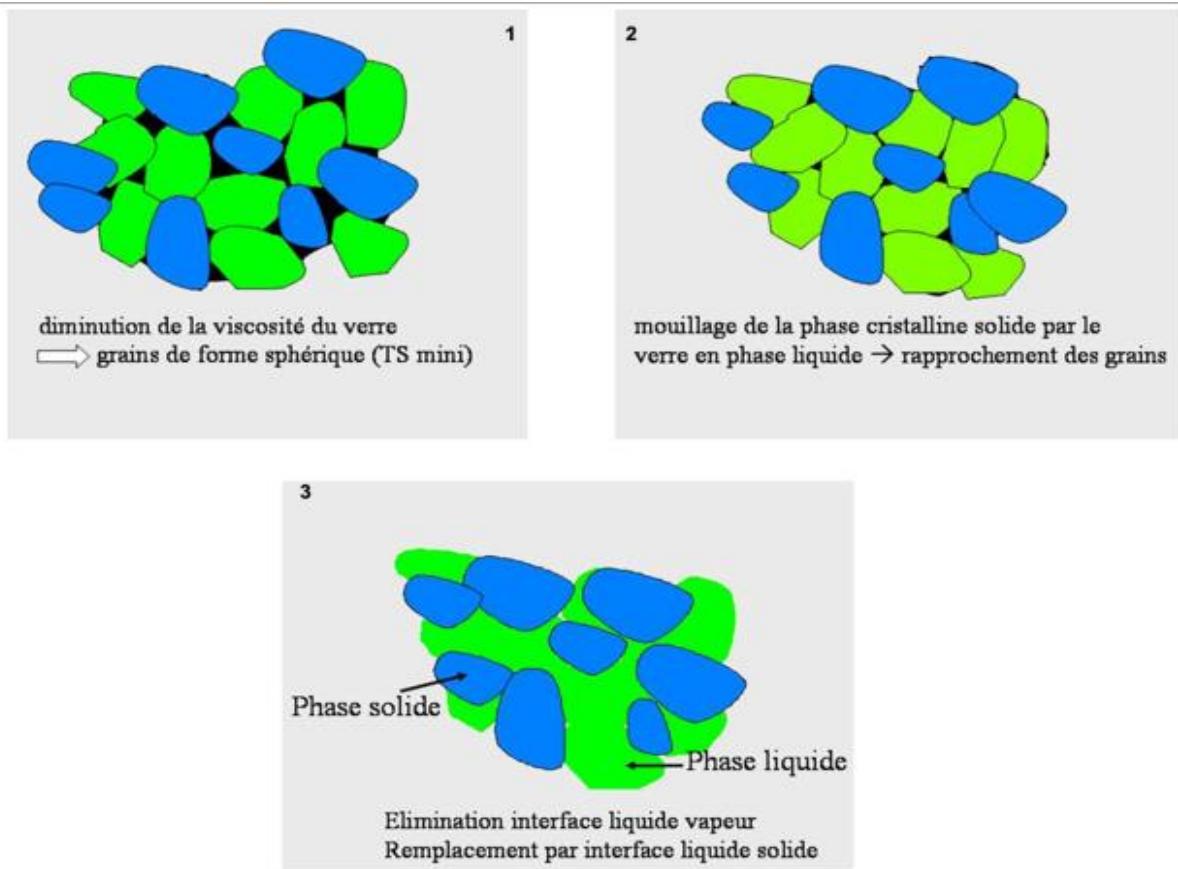


Figure I.27 : Frittage

La rétraction entraînerait l'impossibilité d'insérer la pièce prothétique si un support indéformable (armature métallique ou revêtement) n'annulait cette déformation [7].

e) Refroidissement : il équivaut à une trempe à l'air. Il n'y a donc pas de réorganisation moléculaire. Il s'accompagne de distorsions macroscopiques entraînant une compression au centre et une traction sur les bords et pouvant engendrer des fissures.

f) Glaçage : C'est une cuisson pendant 10 à 15 mn, dont 5 à température de ramollissement. Le glaçage permet une fermeture des pores une mise en compression des couches internes et donne une surface lisse et brillante.

I.7.4.3 Mise en forme sans armature métallique

- **Cuisson sur revêtement**

A peu près toutes les céramiques peuvent être frittées sur un revêtement compatible et chimiquement inerte.

- **Coulée et vitrocéramisation**

La mise en forme s'effectue par coulée à la cire perdue identique à celui permettant l'obtention de pièces métalliques. (Ex : Dicor) Après section de la tige de coulée et contrôle,

le traitement thermique de céramisation. La céramisation est réalisée dans un four programmé, pendant 6 heures à une température finale de 1075°C. Elle conduit à la formation d'une structure cristalline (55%) de type mica.

Les cristaux sont des feuillets hexagonaux superposés qui ont tendance à se cliver au contact du front de fissure ce qui permet de limiter la propagation de la fissure.

● Injection

- A basse température
- A haute température: Empress (Ivoclar)
- Elaboration d'une maquette en cire
- Mise en revêtement réfractaire spécial
- Chauffage du cylindre à 850°C (3 à 6° par minute). Maintien pendant 1h30.
- Préchauffage des lingotins de céramique et du piston en Al₂O₃, montée en température jusqu'à 280°C (6°C /mn), palier d'1h, montée en température jusqu'à 850°C en 1h.
- Mise en place dans le four. Montée en température à 1100°C (60°C /mn)
- Palier de 20 mn et injection sous 3,5 bars.
- Refroidissement, démoulage et élimination du revêtement par sablage à l'alumine.

Deux techniques sont possibles :

- Maquillage : la totalité de la restauration est réalisée par injection puis maquillée en surface.
- Stratification : une armature en Empress est réalisée et recouverte par une céramique feldspathique adaptée au procédé.

● Barbotine + frittage + infiltration (ex : In Ceram)

La mise en forme est réalisée en plusieurs étapes. Le MPU est dupliqué en plâtre spécial (figures 29 et 30) .



Figure I.28 : Empreintes pour la réalisation du duplicata en plâtre



Figure I.29 : duplicata réalisés d'alumine

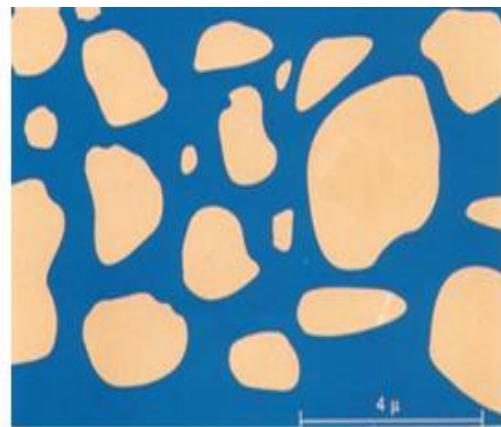


Figure I.30 : Barbotine : suspension aqueuse

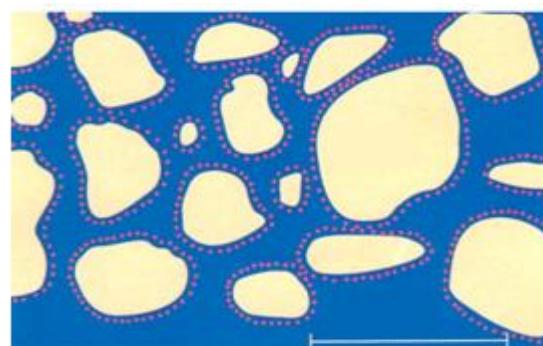


Figure I.31 : Un polymère est ajouté afin de favoriser l'étalement de la pâte sur le modèle de travail



Figure 1.32 : Application de la barbotine sur le modèle en plâtre



Figure I.33 : Finition des limites cervicales avec un scalpel

La cuisson de frittage comprend deux étapes :

- entre 20° et 120° pendant 6 heures : déshydratation et rétraction du modèle en plâtre qui se sépare du dépôt d'alumine.

- à 1120° C pendant 2 heures : frittage en phase solide des grains d'alumine



Figure I.34 : Après la première étape (120°C) le plâtre s'est rétracté et détaché de l'infrastructure prothétique en cours d'élaboration

Au cours de cette étape, les particules individuelles s'assemblent (formation des "cous") pour former un solide poreux.

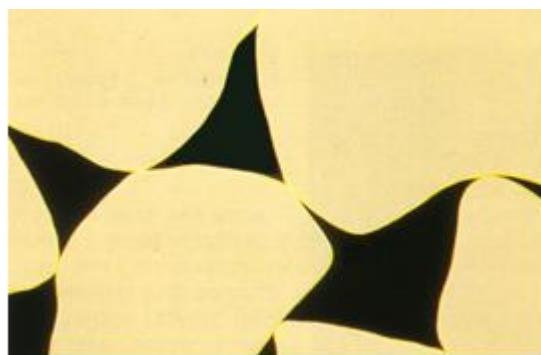


Figure I.35 : Formation de points de contact sans rétraction

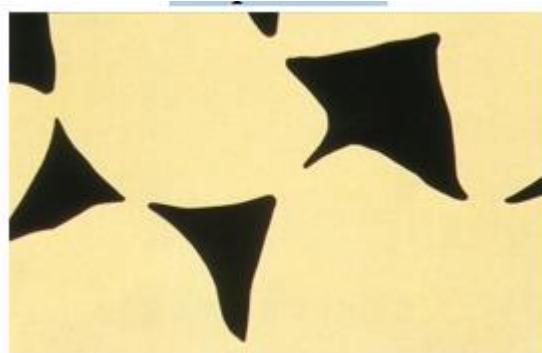


Figure I.36: Formation de « cou » de contact concaves contrastant avec la convexité des surfaces des particules



Figure 1.37 : Croissance des « cou » - Formation d'un réseau de pores interconnectés -
Rapprochement du centre des particules (rétraction = 0,3%)

On obtient une infrastructure rigide, blanche et poreuse. Cette porosité forme un réseau continu de pores ouverts de 26% en volume.



Figure 1.38 : Contrôle de l'adaptation sur le modèle de travail

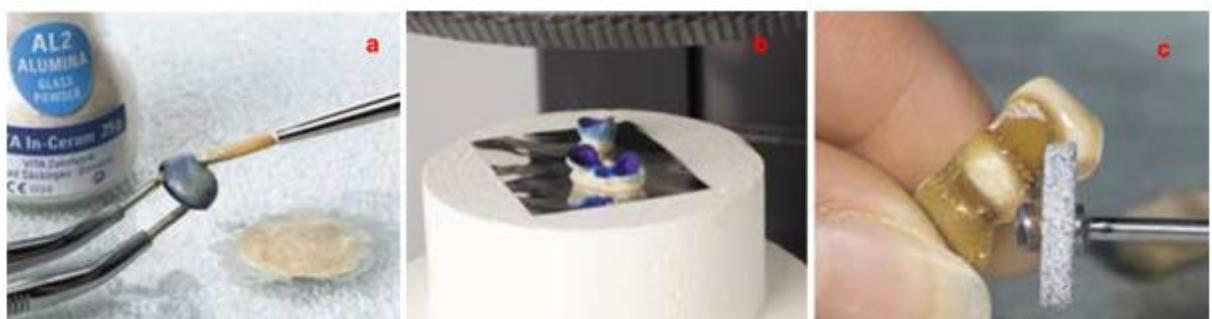


Figure I.39 : Infiltration

L'infrastructure est ensuite émaillée avec une céramique cosmétique de coefficient de dilatation adapté.

- **Compaction + frittage**

- Le MPU de la préparation est scanné mécaniquement à l'aide d'un palpeur en saphir définissant environ 20 x 103 points par dent.
- Le technicien définit alors la forme de l'armature, à l'aide de programmes spécifiques, directement sur l'écran de l'ordinateur. Les programmes informatiques tiennent compte de la rétraction de la céramique au moment du frittage en agrandissant la forme numérisée.
- Les données sont transmises par modem à une station de travail Procera. Un modèle de travail est réalisé par usinage (FAO).
- Une poudre d'alumine est alors pressée sur ce die. Cette pression donne une grande densité au matériau. La forme extérieure de la chape est alors usinée (FAO) avant le frittage.
- Le frittage est réalisé à une température >1550°C.

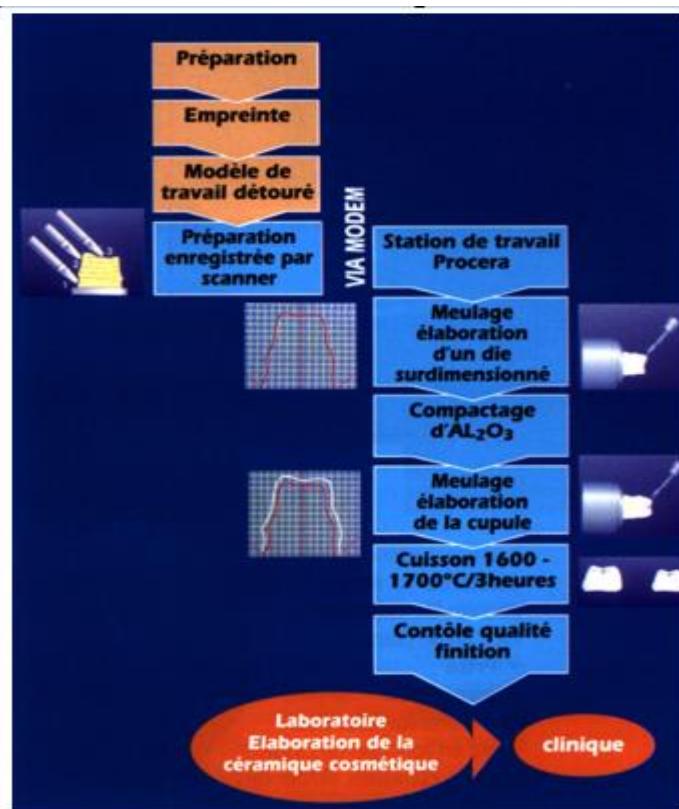


Figure I.40 : Etapes de la réalisation d'une prothèse avec le système Procera



Figure I.41 : Le palpeur numérise le modèle positif unitaire (20 000 points par élément)
Usinage

L'empreinte optique et la fabrication assistée par ordinateur permettent d'éliminer l'étape de l'empreinte, de la réalisation des MPU, de la fabrication de la maquette en cire, de la coulée... pour la réalisation de restaurations.

De nombreux systèmes ont été mis sur le marché au cours des dernières années : Etkon AG, Fit Cicero, Pro 50, Cerec In Lab, Wol-Ceram, Everest, GN-I, Lava, Cercon, CAD. Esthetics, Digident, Digital Dental System.

Deux familles de procédés peuvent être différenciées :

- **CFAO directe** : au fauteuil en une seule séance, avec une empreinte optique, indiqués surtout pour les inlays, onlays ou couronnes unitaires (Cerec® III ; Sirona). Les limites de ces systèmes sont d'abord celles de l'empreinte optique avec une caméra intra-orale de 17mm de diamètre qui ne peut enregistrer qu'une dent et les faces proximales des dents contigües. De plus la restauration est réalisée dans un matériau de teinte relativement uniforme. Enfin, le praticien doit réaliser la finition de la morphologie occlusale et le polissage de la restauration.
- **CFAO indirecte** : l'empreinte de préparation est réalisée de façon traditionnelle au cabinet dentaire. Un modèle de travail est réalisé par le prothésiste. A ce stade, 2 options possibles existent :
 - Numérisation 3D du modèle, conception assisté par ordinateur de la restauration (CAO), fraisage numérique de la restauration.
 - Réalisation d'une maquette de la restauration en cire ou en résine, numérisation de la maquette, fraisage numérique de la restauration.

Dans les 2 cas, le fraisage peut soit être réalisé directement au laboratoire (autonome, rapide) soit être réalisé dans un centre de fraisage.- Support de Cours (Version PDF) - De

nombreux matériaux peuvent être utilisés en CFAO indirecte : alliage précieux (trop chers), alliages non précieux, résines composites (trop long par rapport aux techniques classiques) céramiques feldspathiques (translucides mais peu usinables), vitro-céramiques, céramiques alumineuses (sous forme poreuse avant infiltration par le verre, facilement usinable) ou céramique à base de zircone.

Les céramiques à base de zircone sont proposées sous 2 formes :

- **dense** : frittée, difficilement usinable
- poreuse, pré-frittée, facilement usinable. Dans ce dernier cas, le frittage final après usinage est accompagné par une rétraction du matériau qui doit être prévue (surdimensionnement) au moment de la conception informatique de la restauration,

I.7.5 Classification selon la microstructure

Matrice vitreuse avec charge dispersées (figures I.42 et I.43) ou matrice hautement voire totalement cristalline avec (figure I.44) ou sans phase vitreuse infiltrée (figure I.45)

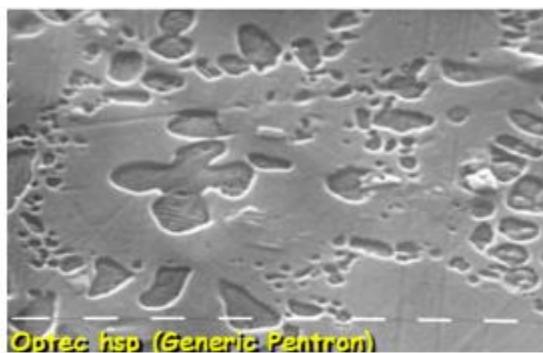


Figure I.42 : microphotographie en microscopie électronique à balayage d'un échantillon de céramique feldspathique à haute teneur en leucite (Optec hsp)



Figure I.43 : microphotographie en microscopie électronique à balayage d'un échantillon de vitrocéramique Empress 2

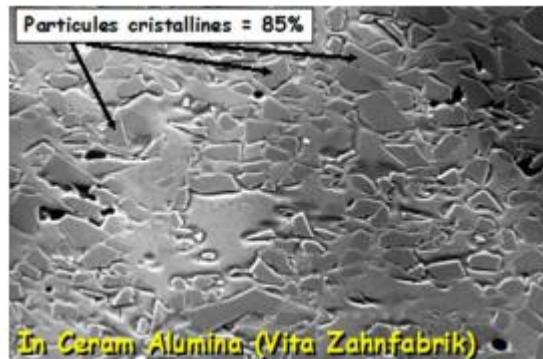


Figure I.44 : microphotographie en microscopie électronique à balayage d'un échantillon de céramique alumineuse à haute teneur en particules cristallines et verre infiltré

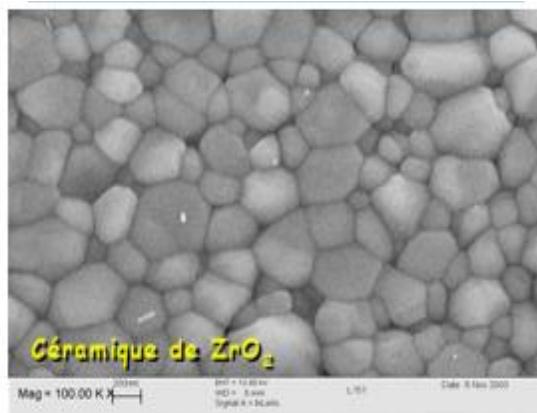


Figure I.45 : microphotographie en MEB d'un échantillon de céramique cristalline à base de zirconium partiellement stabilisé

I.8 Propriétés des céramiques

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

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

Les propriétés mécaniques et la fiabilité sont alors notablement améliorées. Le tableau I.3 regroupe les caractéristiques des principales céramiques techniques et permet de les comparer à celles des polymères, de l'acier et des verres.

Tableau I.3 Caractéristiques des principales céramiques techniques

Matériau	Module élastique (GPa)	Résistance (MPa)	Dilatation (10^{-6} K^{-1})	Masse volumique (10^3 kg.m^{-3})	Utilisation maximale (°C)
Polymère	0,2 - 2	30 - 80	50 - 200	1 - 1,2	80 - 250
Acier	200	500	12	7,8	800*
Verre ordinaire	60	100	3 - 8	2,4	700
Verre de silice	80	50	0,5	2,2	1100
Vitrocéramique	120	150	0 - 1,5	2,0	1100
Mullite	220	200	4	3,2	1800
Al_2O_3	370	300	8,5	3,9	2000
ZrO_2	230	300	10	5,6 - 6	2600
MgO	300	100	14	3,6	2600
Si_3N_4	300	400	2,2 - 2,9	3,2	1400*
SiC	450	300	4,8	3,2	1400*
WC	700	350	5	16	500*
* Oxydation.					

Chapitre II Les verres

Chapitre II : Les verres

II.1 Introduction

Le verre est un matériau inorganique, composé de nombreux oxydes, mais le plus souvent élaboré à partir de 3 constituants de base: - l'oxyde de silicium (SiO_2) ou silice, élément majoritaire, et véritable formateur du réseau vitreux - l'oxyde de sodium (Na_2O), appelé fondant, provenant de la décomposition de carbonates synthétiques et qui va transformer la silice en silicate par attaque chimique - l'oxyde de calcium (CaO), appelé stabilisant, issu de la décomposition de CaCO_3 . Pour de nombreux verres industriels (verre d'emballage et verre plat) ces 3 éléments représentent environ 95 % de leur composition pondérale, ce qui permet de définir le verre sur un plan chimique comme un silicate de sodium et de calcium. En réalité l'oxyde de sodium est souvent accompagné d'oxyde de potassium (K_2O), et l'oxyde de calcium par l'oxyde de magnésium (MgO). D'autres éléments, appelés additifs, sont ajoutés au verre pour apporter des propriétés bien spécifiques en fonction des applications envisagées: - l'oxyde d'aluminium pour accroître la résistance hydrolytique - l'oxyde de plomb pour accroître la densité l'indice de réfraction et la brillance du verre - l'oxyde de bore B_2O_3 formateur de réseau, comme la silice, mais apportant une plus grande stabilité thermique - les oxydes métalliques des éléments de transition (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CoO , CuO , etc.) et certains lanthanides (CeO_2 , Nd_2O_3 ...) pour colorer le verre ou le décolorer - des additifs d'oxydo-réduction pour ajuster le pouvoir rédox du bain de fusion, ce paramètre jouant un rôle important sur la transmission du verre dans l'infrarouge et sur sa teinte finale; les plus utilisés sont le carbone pour son pouvoir réducteur, et l'oxyde de soufre (SO_3) obtenu par décomposition de sulfate de sodium, pour son pouvoir oxydant. À titre d'exemple voici les compositions chimiques (en poids %) d'un verre courant utilisé pour la fabrication de bouteilles de champagne, du verre cristal pour la fabrication d'objets de luxe et d'un verre borosilicate très résistant chimiquement et thermiquement pour la pharmacie.

Base : silice SiO_2 (70% de la croûte terrestre....) et chaux CaO

Na_2O est l'agent fondant (800° au lieu de 1650°). Mais aussi Al_2O_3 (fibres) K_2O et PbO (cristal)

Tableau II.1 Base des verres

Verre ordinaire sodo-calcique	Verre boro-silicaté
70% SiO_2 + 10% CaO + 15% Na_2O	80% SiO_2 + 15% B_2O_3 + 5% Na_2O
Vitres, bouteilles	Alimentaire ou chimique : Pyrex®

II.2 Matières premières

Pour incorporer tous ces éléments constitutifs, l'industrie du verre dispose de nombreuses matières premières, la plupart d'origine naturelle, et certaines d'origine synthétique :

- 1) le sable de carrière est la source essentielle de SiO_2
- 2) le carbonate de sodium, fabriqué par le procédé Solvay (réaction chimique entre le chlorure de sodium et un carbonate de calcium), est l'apport de Na_2O
- 3) le calcaire, carbonate de calcium et la dolomie, carbonate mixte de magnésium et de calcium, apportent respectivement les oxydes CaO et MgO
- 4) des minéraux, les feldspaths, la néphéline et une roche, la phonolite, tous silicates alcalins d'alumine, naturels, sont utilisés comme source d' Al_2O_3
- 5) le sulfate de sodium, est la source de SO_3 , donc l'agent oxydant
- 6) les laitiers, des silicates de fer et de calcium produits par les hauts fourneaux, apportent le caractère réducteur, tout comme le charbon utilisé de préférence dans les verres de qualité
- 7) la chromite, oxyde naturel de chrome et de fer est un des colorants très utilisés pour les verres verts.

À ces matières premières, il est demandé des qualités particulières de pureté et de stabilité. Le tableau suivant montre quelques caractéristiques importantes pour obtenir un bon comportement pendant l'opération de fusion, en particulier:

- la granulométrie qui doit être ni trop fine, pour éviter la formation de poussières, ni trop élevée pour ne pas ralentir la vitesse de fusion
- l'absence de minéraux lourds infusibles
- une teneur en humidité limitée sur certains produits sensibles à la prise en masse.

Enfin il faut aussi signaler une matière première particulière qui ne cesse de croître dans l'industrie du verre, c'est le verre de récupération appelé calcin; cette matière peut être utilisée à très haute dose surtout dans les verres industriels colorés et présente de nombreux

avantages en particulier en réduisant significativement les consommations énergétiques des fours.

Il faut savoir que l'on peut refaire du verre de bonne qualité, avec du verre recyclé sans restriction, mais à condition de respecter un cahier des charges spécifique vis-à-vis de contaminants nuisibles pour la fusion comme:

- un taux d'infusibles (graviers, porcelaine...) < 50 g/tonne.
- un taux de réducteurs libres (papiers, plastiques...) < 500 g/tonne.
- un taux de métaux libres < 5 g/tonne.
- un taux de vitrocéramiques (verre culinaire) = 0 - un taux d'humidité < 3% - une granulométrie > à 3,15 mm et < à 50 mm

Tableau II.2 : caractéristiques importantes des matières premières

	Granulométrie	Humidité	Autres
Sable	< à 0,63 mm > à 0,10 mm		Fe ₂ O ₃ < 0,025% si verre blanc, et pas de minéraux lourds
Carbonate de sodium	< à 2 mm	H ₂ O < 0,3%	NaCl < 0,20%
Carbonate de calcium	< à 2 mm		Fe ₂ O ₃ < 0,025% si verre blanc
Feldspath, phonolite néphéline	< à 0,63 mm > à 0,10 mm		Pas de minéraux lourds
Chromite de fer	< à 0,10 mm	H ₂ O < 0,3%	
Charbon (coke)	< à 0,9 mm		Soufre : S < 1%
Sulfate de sodium	< à 0,63 mm > à 0,10 mm		

II.3 Fusion Du Verre

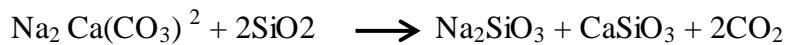
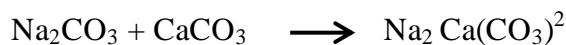
II.3.1 Préparation Du Mélange Vitrifiable

Les différents composants sont tout d'abord pesés individuellement, puis humidifiés (environ 1,2 % H₂O) et mélangés mécaniquement avant d'être dirigés vers un silo d'alimentation des fours de fusion. Ce mélange vitrifiable, est ensuite déposé sur le bain de verre déjà existant, à la demande et en fonction de la tirée du four, puis porté à environ 1500°C.

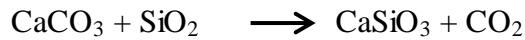
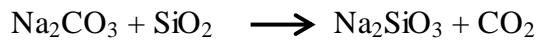
II.3.2 Décomposition Des Matières Premières

Sous l'effet de la température, et à partir de 800°C, les carbonates alcalins et alcalino-terreux vont se combiner puis réagir chimiquement avec les grains de sable suivant des réactions des types suivants.

Vers 800°C:



Vers 1000°C:



Les silicates ainsi formés vont passer dans la phase liquide du bain et participer à la formation du verre.

II.3.2.1 Affinage Du Verre

Les quantités importantes de CO₂ formées vont en partie se solubiliser dans le bain de verre et en partie s'éliminer sous formes de bulles gazeuses en mouvement ascensionnel à l'intérieur du bain de verre: c'est la phase d'affinage du verre. Pour accélérer cette phase, souvent longue à cause de la viscosité élevée du verre fondu, une réaction tardive du sulfate de sodium ou calcium se produit.

Vers 1400°C:

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$ Ou plus tôt en présence de réducteurs comme le charbon $2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C} \longrightarrow 2\text{Na}_2\text{O} + 2\text{SO}_2 + \text{CO}_2$ avec formation de bulles de SO₂, pour produire des bulles assez grosses qui vont par coalescence, entraîner les bulles résiduelles de CO₂. Il est aussi possible d'avoir recours à un bouillonnage mécanique, grâce à des tubes (appelés bouilleurs) placés au fond des fours et alimentés en air.

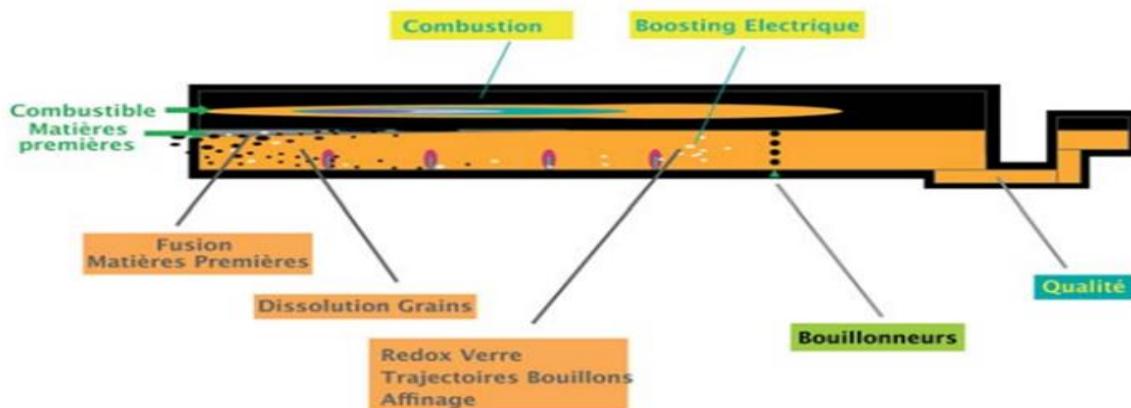


Figure II.1 : Fusion du verre

II.3.3 Réactions D’oxydo-Réduction : Les matières premières pendant leur réaction chimique au sein du bain auront: - soit un pouvoir plutôt oxydant, c'est-à-dire capables de générer de l'oxygène actif - soit un pouvoir plutôt réducteur, c'est-à-dire capable de consommer de l'oxygène. Toutes les matières premières peuvent être affectées d'un coefficient oxydo-réducteur (rédox) afin de permettre au verrier de calculer, et donc de gérer, cette propriété lors de la préparation d'un lit de fusion : voici quelques valeurs pour les matières les plus sensibles:

Matières oxydantes	Coefficient rédox	Matières réductrices	Coefficient rédox
Na ₂ SO ₄	+ 1,9	Carbone pur	- 19
CaSO ₄ , 2 H ₂ O	+ 1,6	Coke	- 16
Na ₂ Cr ₂ O ₇	+ 2,2	Laitier	- 0,3
Concentré de CeO ₂	+ 2,4	Pyrite (FeS)	- 3,4
As ₂ O ₃	+ 2,7	Sulfure de baryum	- 1,1
Fe ₂ O ₃	+ 0,7		

En fin d'élaboration le verre aura ainsi un pouvoir oxydoréducteur global, mesurable:

- soit directement par une sonde électrochimique : on parlera d'un potentiel oxygène P(O₂)
- soit indirectement par le calcul du rapport Fe²⁺/Fe³⁺, ou Fe²⁺/Fe total.

Ce paramètre rédox va jouer un rôle important sur la couleur du verre: - le verre blanc sera généralement oxydé (nombre rédox = +5) : le soufre résiduel sera alors sous la forme sulfate (SO₄)²⁻ avec un rapport Fe²⁺/Fe total égal à environ 10 % - le verre ambre sera toujours très réduit (nombre rédox = - 23) : le soufre résiduel, sera alors sous la forme sulfure S²⁻ avec un rapport Fe²⁺/Fe³⁺ égal à environ 80 %.

II.3.4 Homogénéisation Du Verre

Pour obtenir une bonne qualité de verre, il est nécessaire d'avoir une phase d'agitation mécanique du bain de verre. Cette opération ne peut se faire que par des courants de convection naturels, générés par l'existence de gradients thermiques à l'intérieur du four et en particulier par les écarts de température entre le fond du four, plus froid et la surface, plus chaude. Cette opération de brassage est indispensable pour homogénéiser le verre en cours d'élaboration, et terminer les opérations de dissolutions des matières premières encore existantes. Toutes ces réactions et opérations complexes d'élaboration industrielle du verre sont représentées sur le schéma de la figure II.1.

II.3.5 Le four de fusion La fusion se déroule dans des fours de formes et de dimensions très variées en fonction de la nature et de la qualité du verre élaboré. Les plus petits sont des fours à pot de quelques centaines de kilos/jour pour le verre à la main. Les plus grands sont des fours avec régénérateurs de chaleur, de 100 à 1000 tonnes/jour pour le verre plat et le verre d'emballage. Ces fours comportent des réfractaires de très grande résistance à la corrosion mécanique et chimique par le verre en fusion à 1550°C: ce sont le plus souvent des mélanges d'oxydes (silice, zircone et alumine) obtenus par électro-fusion ou par frittage à haute pression. Le chauffage peut être assuré par:

- l'énergie électrique à travers des électrodes immergées: solution efficace au niveau rendement thermique, propre, mais coûteuse, donc réservée aux verres spéciaux.

- l'énergie rayonnante de flammes air / fuel lourd, en surface du bain de verre; cette technologie, assez polluante en poussières (sulfates), CO₂, SO₂, NO_x est associée à des régénérateurs pour récupérer la chaleur des fumées, et de plus en plus à des systèmes de filtration des poussières; elle est réservée aux grands fours industriels du verre d'emballage et du verre plat
- l'énergie rayonnante de flammes air /gaz, quand on doit baisser les émissions de SO_x provenant surtout des fuels lourds; il existe désormais des brûleurs mixtes capables de passer en partie ou en totalité du fuel au gaz
- l'énergie rayonnante de flammes oxy-fuel ou oxy-gaz, c'est-à-dire en remplaçant l'air de combustion par de l'oxygène; cette solution est préconisée quand on veut diminuer les émissions de NO_x, produites avec l'azote de l'air de combustion.

La fusion du verre reste une opération coûteuse en énergie et des progrès importants sont encore attendus au niveau de la conduite et de la conception des fours pour en réduire leur consommation énergétique.

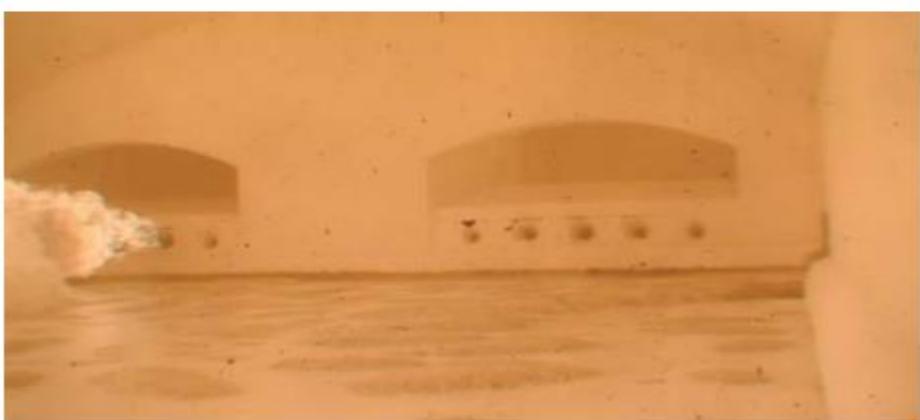


Figure II.2 : Vue de l'intérieur d'un four à boucle



Figure II.3 : Four à régénérateur

Voici quelques chiffres significatifs et caractéristiques de l'élaboration d'un verre industriel, sans ajout de calcin dans la composition:

Pour 1000 kg de verre élaboré

- Consommation de matières premières naturelles: 920 kg
- Consommation de matières premières de synthèse: 256 kg
- Consommation de matières totales : 1176 kg
- Consommation de calcin: 0 kg
- Consommation énergétique: 1200 kWh
- Consommation en équivalent fuel: 105 kg
- Emissions de CO₂ issues des matières premières: 174 kg
- Emissions de CO₂ issues du fuel: 336 kg
- Emissions de CO₂ total: 510 kg
- Emissions de poussières: 0,3 kg
- Emissions de SO_x: 4,0 kg
- Emissions de NO_x: 2,0 kg

En réalité, les verriers recyclent de plus en plus de verre usagé (ou calcin) dans leur four.

Chapitre III. Production et mise en forme du verre

Chapitre III. Production et mise en forme du verre

III.1 Formage des verres

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

III.1.1 Verre creux :

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

III.1.2 Verre plat :

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

III.1.2.1 L'étirage

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

III.1.2.2 Laminage

Le laminage consiste à faire déverser le verre fondu par débordement de la paroi verticale postérieure du bassin et à le faire passer entre deux rouleaux horizontaux espacés de quelques millimètres et d'où sort une feuille de verre continue. Cette feuille, encore malléable et ondulante, passe sur un certain nombre de rouleaux horizontaux en continuant

progressivement de se refroidir en se stabilisant suivant un plan horizontal. - Le verre laminé à une surface irrégulière qui l'empêche d'être transparent. On obtient alors du verre imprimé, du verre martele que l'on utilise en remplacement du verre à vitres lorsque l'on veut que les vitrages laissent passer la lumière sans être transparent. - Mais s'il s'agit de GLACE (verre de haute qualité exempt de bulles et autres impuretés),

III.1.2.3 Flottage

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

III.1.3 Verre filé

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

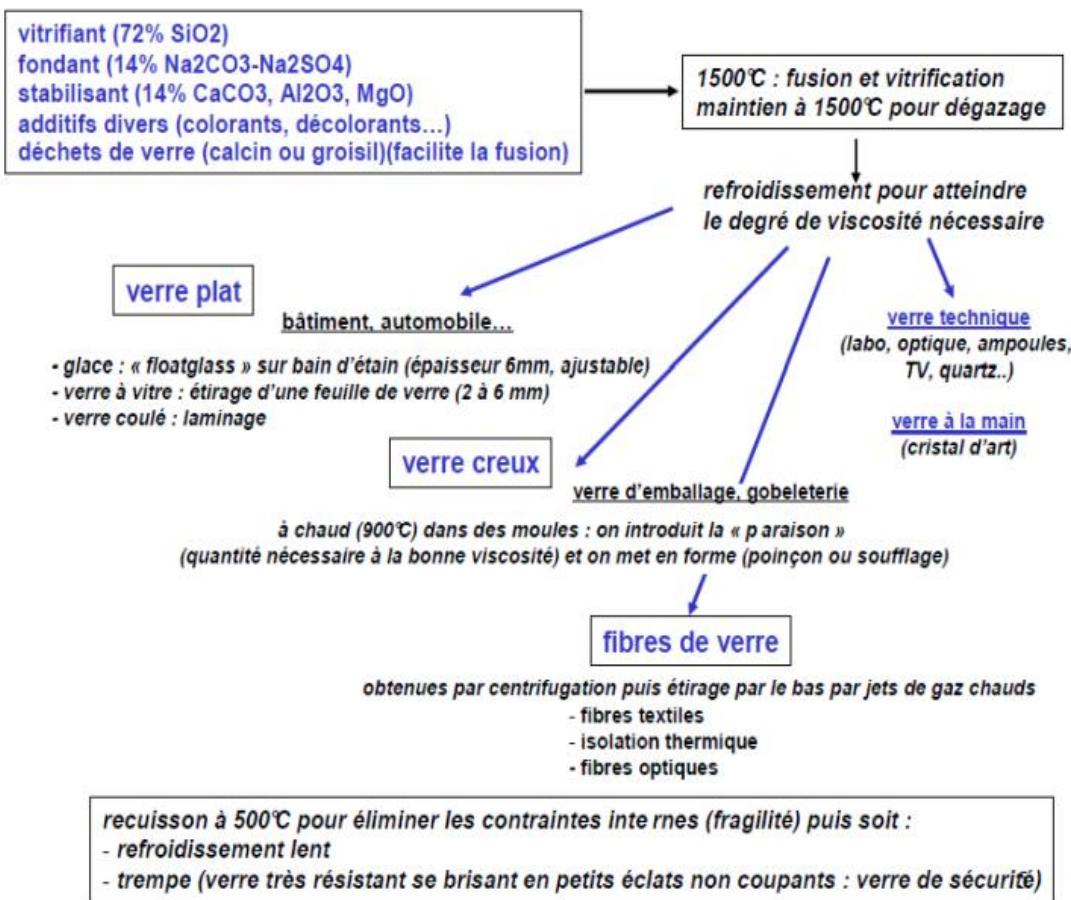


Figure III.1 : Mise En forme des verres

III.2 Traitements des verres

III.2.1 La recuissons du verre

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

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

III.3 Le façonnage du verre

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

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

- a- la taille, au moyen de meules abrasives rotatives fixées sur des tourets et sur lesquelles on applique en les déplaçant les objets à façonner ;
- b- la gravure, où l'on remplace les meules par des petites fraises ;
- c- la gravure à l'acide, qui s'opère en plongeant dans l'acide fluorhydrique les objets à graver après avoir protégé par un enduit imperméable à l'acide les parties à ne pas traiter.

Parmi les façonnages les plus usuels, on peut citer :

- * les travaux de miroiterie qui consistent essentiellement à travailler les glaces par découpage, taillage (notamment biseautage), gravure, argenture, bombage, décoration ;
- * la finition de la verrerie de table et d'ornementation (taille, gravure, décor) ;
- * la fabrication de verres de sécurité, obtenus par une trempe contrôlée des glaces et verres préalablement mis en forme, du type securit, ou sous forme de verres feuilletés, du type "triplex", comportant deux feuilles de glaces assemblées par une feuille de plastique (les portes en glace, les vitrines de magasins et surtout les vitrages d'automobiles et autres moyens de locomotion utilisent une grande quantité de verres de sécurité) ;
- * la fabrication des lampes électriques à partir d'ampoules ou de tubes en verre ;
- * la fabrication de la verrerie de laboratoire basée sur l'utilisation de tubes en verre que l'on déforme après les avoir chauffés pour leur donner les formes les plus variées en fonction des besoins particuliers de chaque utilisateur ;
- * la fabrication des thermomètres industriels et médicaux, des seringues, des ampoules pharmaceutiques, des bouteilles isolantes et de nombreux articles de verrerie industrielle dont le tube de verre est également la matière première essentielle ;
- * la fabrication des verres d'optique et de lunetterie à partir d'ébauches moulées à chaud auxquelles un façonnage d'usure mécanique donne ensuite leur forme définitive ;
- * les façonnages pour l'utilisation des fibres de verre :

- les fibres courtes sont essentiellement employées sous forme de panneaux, matelas, rubans ou mèches pour l'isolation thermique ou acoustique des bâtiments ;
- les fibres longues, le plus souvent tissées, servent soit pour l'isolation de matériel électromécanique, soit dans la décoration des bâtiments collectifs parce qu'elles sont ininflammables et incombustibles, soit pour constituer des complexes verre-résine dans lesquels elles augmentent la résistance mécanique des plastiques auxquels elles sont associées (coques de bateaux, carrosseries d'automobiles, nez d'avions ou de fusées spatiales, récipients etc...).

III.4 Propriétés des verres

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.
- la viscosité : une définition du verre peut être : « liquide infiniment visqueux ». Cette viscosité, variable en fonction de la température doit être connue et maîtrisée afin de travailler le verre (fusion, coulée, soufflage, recuissons...)
- la tension superficielle : elle joue un rôle important dans les étapes de fabrication du verre.

III.4.1 Propriété optique

La plus connue est l'indice de réfraction ainsi que toutes les notions de transmission et réflexion qui en découlent. Si l'on y ajoute l'absorption, la diffusion et la dispersion de la lumière, on a une description assez complète de l'interaction entre le verre et la lumière.

Certains composants du verre peuvent absorber sélectivement une ou plusieurs longueurs d'onde de la lumière blanche : la conséquence en est la couleur des verres.

Cette couleur dépend :

- de l'élément introduit,
- de sa forme (degré d'oxydation des ions, précipités),
- des interactions entre éléments :

Co^{2+} = bleu dans un verre sodocalcique, rose dans un borosilicate

Cu^+ = bleu

Cr^{2+} = vert

Fe^{2+} = vert bouteille

Fe^{3+} = peu coloré

Mn^{2+} = rose

Précipités d'Or ou de Cuivre = rouge

Précipités d'argent = jaune

III.4.2 Propriétés mécaniques

Le verre est un matériau fragile, qui, après rupture, présente un faciès conchoïdal.

On trouve de nombreux paramètres permettant de décrire les qualités et les défauts du verre dans toutes les situations de mise sous contrainte : le module élastique ou module d'Young (E), qui caractérise la déformation du verre avant la rupture, la contrainte à la rupture (s) la ténacité (K_{1c}) ou facteur critique d'intensité de contrainte la corrosion sous contrainte : l'altération par l'eau d'une fissure augmente sa vitesse de propagation, la fatigue du verre : soumis à des traitements cycliques, un verre peut se fragiliser par modification des défauts de surface (taille, nombre) la dureté qui caractérise d'aptitude d'un verre à rayer (ou être rayé par) un autre matériau. Sur l'échelle des minéralogistes (échelle de Mohs), elle est voisine de 6 (1=talc ; 10=diamant).

Les basaltes sont des matériaux particulièrement durs. Ils sont présents dans notre environnement depuis des milliers voir des millions d'années, parfois en milieu marin.

III.4.3 Propriétés chimiques

Au XVIII^e siècle, Lavoisier mettait en évidence l'altérabilité chimique des verres. Celle-ci dépend fortement de la composition du verre d'une part, et de la solution altérante d'autre part (un verre standard ne résiste pas à l'acide fluorhydrique). Les mécanismes

d'altération sont, dans la plupart des cas, très lents à température ambiante et souvent assimilables à ceux des silicates naturels.

Le comportement d'un verre vis à vis de l'altération aqueuse est caractérisé par:

- la vitesse initiale maximale d'altération (V_0)
- les concentrations à saturation qui correspondent à un équilibre entre la solution et le verre, et la vitesse résiduelle induite.

Ces valeurs dépendent de paramètres intrinsèques du verre :

- la composition chimique
- la surface développée
- caractérisation chimique et des conditions de l'essai : la température, le pH, la composition de la solution lixiviante.

III.4.4 Propriétés thermiques

Les principales propriétés thermiques des verres sont :

- 1) La chaleur spécifique qui mesure la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter la température d'une masse unité du matériau de 1 degré centigrade (pour le verre à vitre : 0,8 J/g/K).
- 2) La conductibilité thermique (on dit aussi conductivité) qui caractérise le rapport entre le flux thermique par unité de surface et le gradient de température (1,15 W/m/K).
- 3) Le coefficient de dilatation qui est le rapport ramené à une longueur unité entre l'allongement et l'élévation de température (9 10⁻⁶ K⁻¹ pour un verre sodocalcique ; 5 10⁻⁶ K⁻¹ pour un borosilicate).

On peut également mentionner la résistance au choc thermique : c'est la plus grande différence de température à laquelle le matériau peut être soumis sans casser (un borosilicate (Pyrex) est moins sensible qu'un verre sodocalcique).

III.5 Amélioration des propriétés des verres par :

III.5.1 Amélioration de la surface

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

III.5.2. Limitation de la propagation des fissures

III.5.2.1 La trempe thermique

Largement utilisée, qui met la surface en compression.

III.5.2.2 La trempe chimique

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

III.5.2.3. L'influence de la vapeur d'eau sur la propagation des fissures

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

III.6. Application des verres

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

III.7 Comparaison entre le verre et la céramique

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

- 1) La céramique est constituée d'un mélange de terres argileuses convenablement malaxé, forme à la température ambiante une pâte malléable à laquelle on peut donner la forme désirée soit par tournage ou par pressage. Il suffit de faire subir une cuisson aux articles ainsi modelés où la pâte sèche se durcit où ils deviennent des objets en céramique dont la qualité dépend des terres employées et du mode de cuisson ;
- 2) Pour le verre on emploie la silice sous sa forme de sable, qu'en le faisant fondre à une température $>1500^\circ$. Une fois le verre est obtenu à l'état fondu on le laisse refroidir et l'on profite alors de son passage dans la zone de température où il est devenu plastique pour mettre en forme les objets désirés qui durcissent ensuite en continuant à se refroidir et prennent leur consistance définitive de solides.

III.8 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.

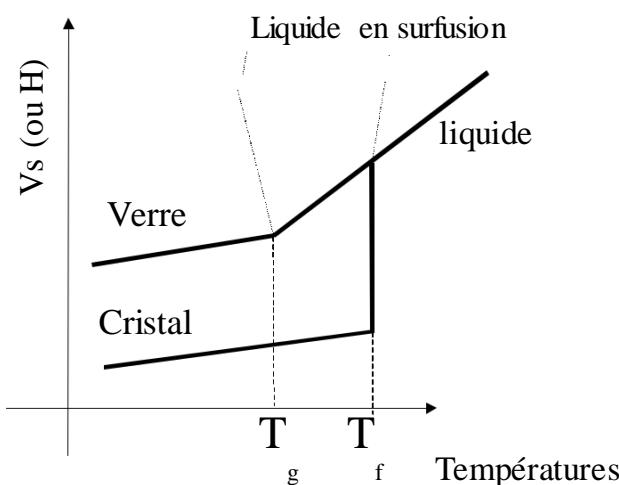


Figure III.2 : variation du volume spécifique d'un verre en fonction de la température

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.

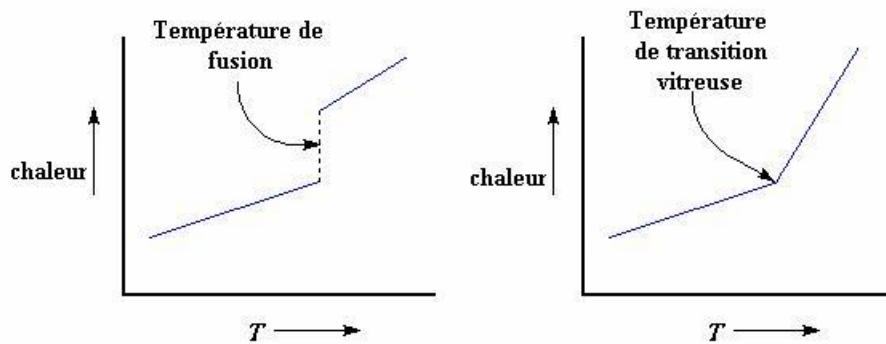


Figure III.3 : chaleur spécifique en fonction de la température pour un matériau amorphe et cristallin

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.

Tableau III.1 : valeurs moyennes de T_g

Matériau	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
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

III.9 Températures caractéristiques du verre, relation avec la mise en œuvre

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

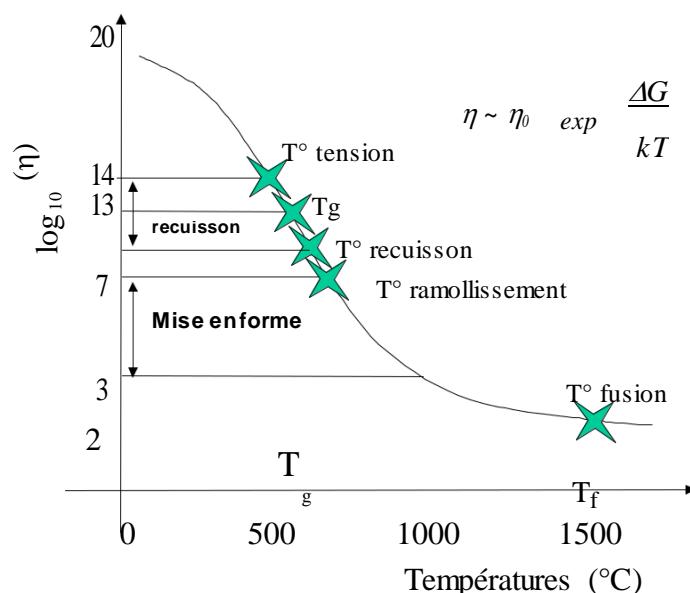


Figure III.4 : Variation de la viscosité d'un verre sodo-calcique en fonction de la température

III.9.1 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.

Tableau III.2 : ordre de grandeur de viscosité

Substance chimique	Viscosité à temp. Ambiante sous 1atm
Mercure	$1.5 \cdot 10^{-5}$
Huile de graisse	$3 \cdot 10^{-1}$
Polymère à l'état fondu	10^2
Verre fondu	10^4

III.9.2 Température de mise en forme ($10^3 < \eta < 10^4$ Pa.s)

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

III.9.3 Température de ramollissement ($\eta \sim 10^7$ Pa.s)

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

III.9.4 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).

III.9.5 Température de recuit ($\eta \sim 10^{12}$ Pa.s)

Relaxation des contraintes internes pendant 2 ou à 3 heures.

A partir de cette température, les contraintes d'origine thermiques le verre peut être refroidi rapidement sans crainte que des apparaissent.

III.9.6 Température de transition vitreuse ($\eta \sim 10^{13}$ Pa.s)

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

III.10 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.

Tableau III.3 : Formateurs et modificateurs de réseaux

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.

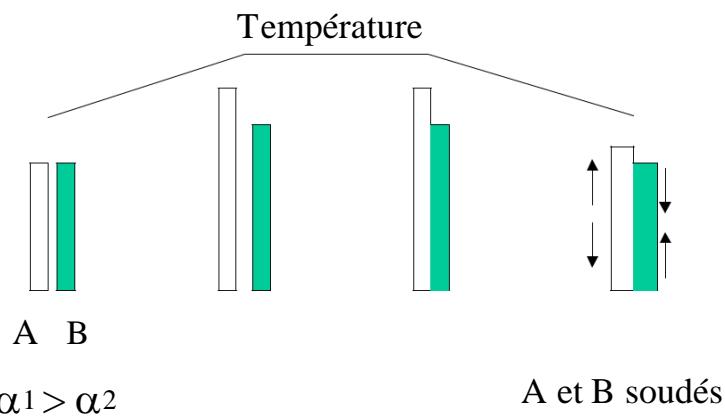


Figure 17 : Représentation schématique de la trempe chimique

(1) Le procédé Schott (1891)

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

(1) Désacralisation

Un verre contenant une teneur moindre de modificateur Na₂O possède un coefficient de dilation plus faible. Une méthode dérivée de la méthode précédente consiste donc à diminuer superficiellement la teneur en Na₂O qui se trouvera en compression lors du refroidissement.

III.11 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 1µm. 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 SiO₂, Al₂O₃, + MgO ou LiO₂ ou Na₂O.

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

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

III.12 Mise en œuvre

On distingue trois types principaux de produits fabriqués :

Verre plat - vitre - glace - etc.	<p>Représente environ 20 %, en tonnage, du verre produit dans l'Union européenne.</p> <p>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.</p> <p>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.</p>
Verre creux - bouteille - ampoule	<p>représente environ 70 %, en tonnage, du verre produit dans l'Union européenne.</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. 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.</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>
Fibre de verre	<p>on distingue les fibres textiles ou de renforcement (fil continu) des fibres pour isolations (courtes et enchevêtrées).</p> <p>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.</p>

Verre de table	<p>de le verre de table comprend les verres à boire (gobeleterie 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.</p> <p>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.</p>
----------------	--

III.13 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.

III.14 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.

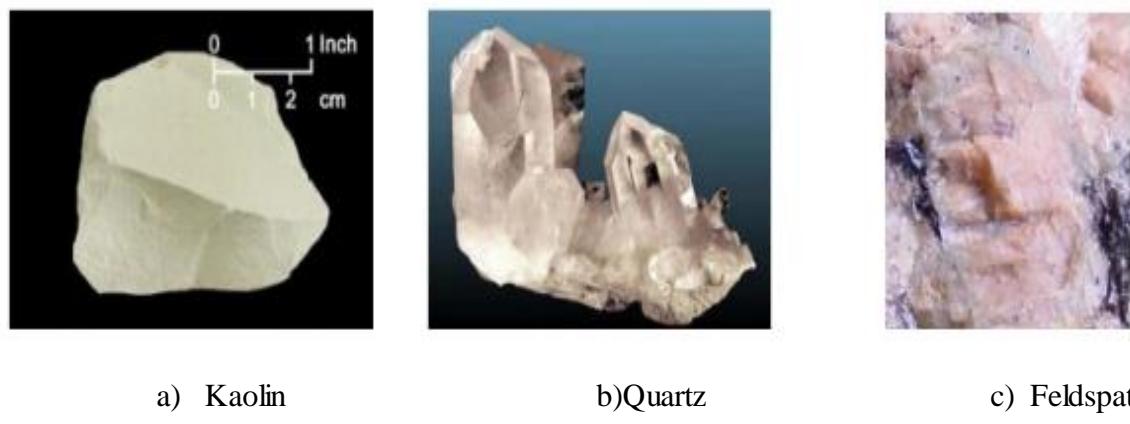
Chapitre IV

Les céramiques traditionnelles vitrifiées

Chapitre IV Les céramiques traditionnelles et vitrifiées

IV.1 Introduction

Les céramiques traditionnelles sont obtenues par la mise en forme à l'état plastique par addition d'eau et ensuite cuisson (température de 900° à 1000 °C). L'argile est une des principales matières constituant les céramiques traditionnelles. Le Quartz et le feldspath (fondant) sont ajoutés aux meilleures qualités de céramiques.



a) Kaolin

b) Quartz

c) Feldspar

Figure.1: Céramiques traditionnelles

Les céramiques traditionnelles sont destinées à usage alimentaire, pour le bâtiment ou l'ornementation :

- Terre cuite (Briques, tuiles, poteries, conduits de fumée, tuyau de drainage, etc.) ;
- Faïence (Équipement sanitaire, vaisselle, carreaux, etc.) ;
- Grès (Carreaux de sol, appareil de chimie, équipement sanitaire, etc.) ;
- Porcelaine (Vaisselle, appareil de chimie, isolateur électrique, etc.);

Tableau IV.1 : Matériaux poreux comportant des phases vitreuses et cristallines

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



Figure IV.2 : Céramiques traditionnelles vitrifiées

IV.2. Élaboration des céramiques traditionnelles

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

IV.2.1 Obtention des poudres: La matière première solide des céramiques sera réduite en particules fines ($1\mu\text{m}$ de diamètre) pour réagir entre elles a l'état solide et se souder par frittage par: a) broyage ; b) précipitation à partir d'une solution ; c) évaporation ; d) évaporation sous vide ; e) procédé sol gel: obtention d'une suspension de particules très fines dans un solvant (eau, alcool,...)

IV.2.2 Constituants du mélange minéral : La fabrication des céramiques traditionnelles fait appel à des matières premières naturelles constituées de minéraux, le séchage, la cuisson ainsi que sur les caractéristiques des produits finis. Le mélange de matières premières est une association complexe de minéraux de granulométrie, morphologie, etc.), permettent d'obtenir les caractéristiques souhaitées pour le produit fini.

IV.2.2.1 Les matières plastiques

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

- a) La teneur en (Fe₂O₃) des argiles rouges est à l'origine de la couleur des produits de terre cuite.
- b) Les argiles plastiques se distinguent par la forte plasticité des pâtes.
- c) Les argiles réfractaires sont constituées de kaolinite.

IV.2.2.2 Les dégraissants

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

IV.2.2.3 Les fondants

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

Les céramiques sont inorganiques et non-métalliques, les trois modes d'élaboration tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Ordre des étapes selon lesquelles sont élaborées les céramiques

<i>Famille de céramiques</i>	<i>1^{ere} étape</i>	<i>2^{eme} étape</i>	<i>3^{eme} étape</i>
<i>Traditionnelles / techniques</i>	Poudre	Mise en forme	Traitement thermique
<i>Verres</i>	Poudre	Traitement thermique	Mise en forme
<i>Liants minéraux</i>	Traitement thermique	Poudre	Mise en forme

IV.3 Compactage et mise en forme (avec liant organique)

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

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

IV.3.1 Les procédés manuels

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

IV.3.2 Les procédés mécanisés

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

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

IV.3.2.1 Pressage unidirectionnel

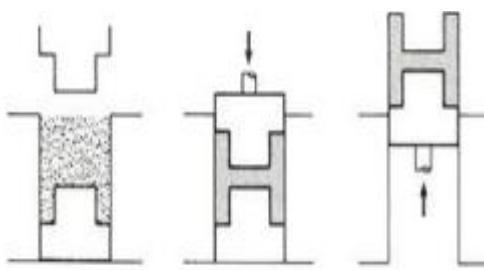
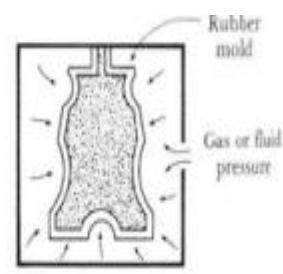


Figure IV.3 : a) Compression uni axiale



b) - Compression isostatique

IV.3.2.2 Pressage isostatique

- Bougies d'allumage ;
- Buses réfractaires ;
- Billes de roulement ;
- Prothèses médicales ;

IV.4 Coulage de barbotine dans des moules en plâtre

Les suspensions de matières premières des céramiques (barbotines). Contiennent une fraction de gros grains > 40 μm . Sont utilisées dans le coulage en moules poreux et de coulage sous pression, pour la mise en forme d'objets complexes (pièces décoratives ou de vaisselle) ou de grande taille (sanitaire). La consolidation (prise) se produit avant le démoulage et la manipulation de la pièce. Après extraction d'une partie d'eau de la barbotine et formation contre les parois du moule d'une couche de matière humide. La mise en forme est suivie de séchage. Au cours du coulage en moule, l'eau est transférée dans sa porosité

IV.5 Le moulage par injection

A la poudre céramique est ajoutée une résine organique pour obtenir une pâte rigide (plastique) pour moulée des pièces complexes à température ambiante. Elles sont utilisées pour le façonnage par injection, pressage ou extrusion (pièces simple et/ou de symétrie axiale). La teneur en eau dépend de la nature d'argile de mélange minéral et des conditions de façonnage. Elle varie entre 18

% (pâte dure pour extrusion) et 30% (pâte molle pour injection) de la masse de matière sèche. Les produits doivent être secs avant cuisson.

IV.6 L'extrusion

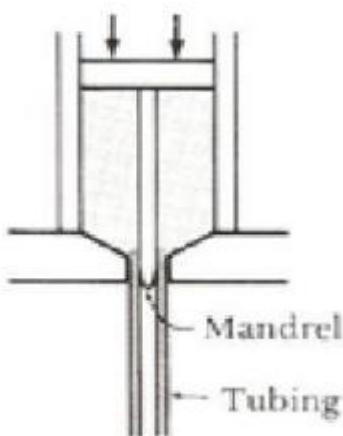


Figure IV.4 : Procédé d'extrusion (Profilés, pleins, tubes, tiges ...)

IV.7 Traitements thermiques des céramiques

IV.7.1 Eau éliminée au séchage

IV.7.1.1 Eau interstitielle ou eau libre : Remplit les espaces entre les particules et dans les pores; son départ ($\text{à } 100\text{-}200^\circ\text{C}$) entraîne un retrait.

IV.7.1.2 Eau d'humidité (eau d'adsorption) : Eau adsorbée par la surface du minéral ; son départ (vers 300°C) ne détruit pas la structure cristalline.

IV.7.1.3 Eau zéolithique : Eau qui reste autour de chaque particule (elle est insérée entre les feuillets des argiles) par l'effet des forces de Vander Waals; son départ ne détruit pas la structure cristalline, ne provoque pas de retrait.

IV.7.1.4 Eau de constitution : Résultant de la libération des hydroxyles de réseau. Son départ (vers 560°C) détruit la structure cristalline du minéral. Il donne lieu à un phénomène irréversible.

IV.7.2 La cuisson

Les céramiques traditionnelles sont obtenues à partir d'un mélange de minéraux silicates. Au cours de la cuisson, des flux riches en silice apparaissent. Leur viscosité est très dépendante de la composition et de la température. Lorsque la viscosité du flux est faible, celui-ci se comporte comme un liquide. Sa distribution au sein de l'empilement granulaire est rapide. La densification est facilitée par une augmentation de température. Les caractéristiques des céramiques traditionnelles

dépendent des conditions de cuisson. La température de cuisson, dépend du mélange initial et des propriétés recherchées.

Ainsi, les poteries poreuses obtenues à partir d'argiles très fondantes peuvent être cuites à 850 °C environ, alors qu'il faut dépasser 1450°C pour obtenir certaines porcelaines alumineuses. La vitesse de montée en température est aussi un paramètre important du cycle de cuisson.

IV.7.3 Revêtements des céramiques (Habillage, métallisation, émaillage)

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

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

Chapitre V

Les céramiques techniques

V. Les céramiques techniques

V.1 Introduction

La céramique technique est une branche de la céramique dédiée aux applications industrielles, par opposition aux créations artisanales (poterie) ou artistiques (céramique d'art) ou porcelaine. L'objectif de cette industrie est la création et l'optimisation de céramiques à propriétés physiques spécifiques : mécaniques, électriques, magnétiques, optiques, piézoélectriques, ferroélectriques, supraconductrices...

Les céramiques techniques entrent dans trois catégories différentes :

- les oxydes : oxyde d'aluminium, oxyde de zirconium ;
- les non-oxydes : carbures, borures, nitrures, céramiques composées de silicium et d'atomes tels que tungstène, magnésium, platine, ou encore titane ;
- les céramiques composites : combinaison des oxydes et des non-oxydes.

Chacune de ces catégories possède des propriétés particulières.

Il existe plusieurs types de céramiques techniques :

Les céramiques silicatées sont les plus anciennes. Elles sont principalement fabriquées à partir de matières premières combinées avec des alumines comme le silicate d'aluminium.

Les céramiques oxydées se composent principalement d'oxydes de métaux tels que l'oxyde de zirconium.

Réfractaires et abrasifs : Al₂O₃, ZrO₂, MgO

Céramique pour l'électronique : ferrite (MFe₂O₄)

Céramiques pour le nucléaire : UO₂, PuO₂, ThO₂ c

Céramiques pour l'optique : verres non silicatés, LiNbO₃, PbZT membranes : zéolithes biocéramiques : Al₂O₃

Les céramiques non oxydées forment un groupe de matériaux faits de composés carbonés, nitrogénés et siliconés tels que le carbure de silicium ou le nitre d'aluminium.

Nitrides et oxynitrides céramiques réfractaires : N₄Si₃ et les SIALON

Carbures abrasifs : SiC, TiC, B₄C

Borures réfractaires : TiB₂, ZrB₂

Composites céramiques : matrice céramique avec fibres ou dispersion de céramiques, métaux ou polymères

Vitrocéramiques : dévitrification contrôlée de matériaux vitreux (Li₂O, SiO₂...)

a) Céramiques techniques : de nombreuses applications

Les propriétés isolantes des céramiques sont particulièrement intéressantes pour le secteur de l'électronique qui compte d'ailleurs pour près des ¾ du marché des céramiques techniques. Les

céramiques sont en effet utilisées pour la fabrication de composants, de supports de circuits électroniques ou de boîtiers.

Leur résistance à la chaleur, aux frottements et aux agressions chimiques permet par ailleurs aux céramiques techniques de fortement intéresser les secteurs des transports et de l'énergie. Elles apparaissent ainsi dans les supports de catalyseurs ou dans les bougies d'allumage tout comme dans les éléments de batteries ou dans les combustibles nucléaires.

Le secteur de l'aéronautique et du spatial, quant à lui, fait largement appel à des matériaux composites à matrice céramique. Car leurs propriétés thermiques conjuguées à leur fiabilité mécanique leur permettent de rester opérationnels dans des conditions extrêmes.

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

c) Biocéramiques : Chirurgie : prothèses, par exemple hanche (tête et cotyle en alumine frittée) : a) Faible taux d'usure des surfaces de frottement ;

V.2 Caractérisation

V.2.1 Comportement thermochimique

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

V.2.2 Comportement thermomécanique : dégradations thermomécaniques dues

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

V.3 L'usinage des céramiques

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

V.3.1 Usinage avec outils diamantés

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

V.4 Microstructures des particulières : Matériaux hétérogènes

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

c) Une porosité.

V.5 Influence de la porosité Couramment 20% de porosité.

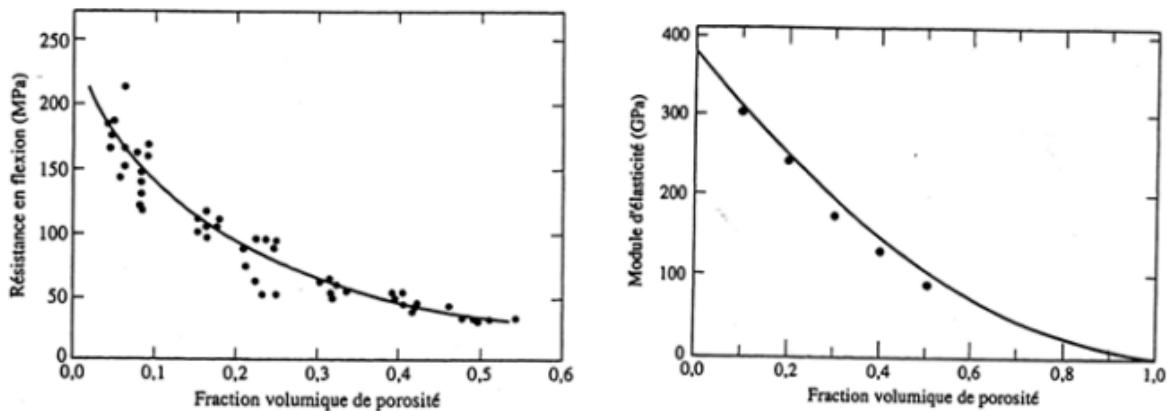
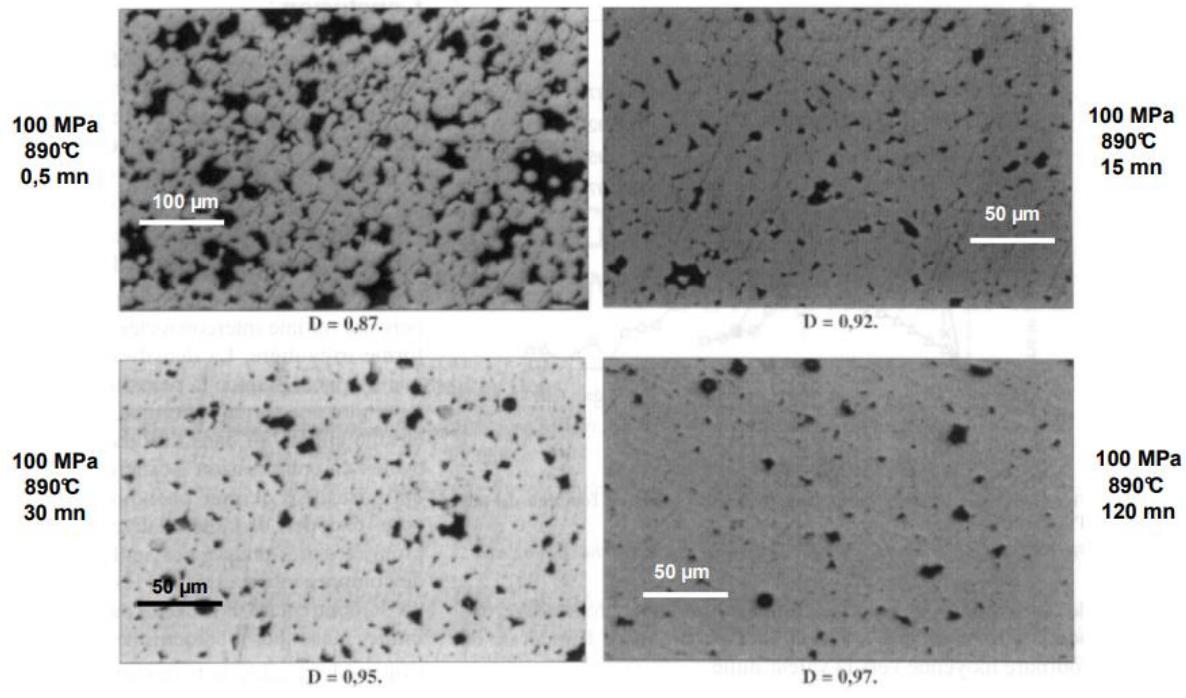


Figure V.2 Influence de la porosité

La densification est fonction de la pression, de la température et de la durée du palier.

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

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



150 MPa - 990°C – 60mn D=1

Figure V.3 porosité des céramiques

V.6 Frittage des céramiques

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

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

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

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

Le frittage est exécuté en deux étapes :

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

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

- une perte de masses ;
- une variation de longueur ;
- une transformation du réseau cristallin.

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

A. Frittage en phase solide avec deux cas:

- a) **Frittage non réactif** (même constituant chimique au départ et à la fin);
- b) **Frittage réactif** (la densification est accompagnée de réactions chimiques entre les constituants).

B. Frittage est dit en phase liquide Si une phase liquide apparaît, la phase liquide (minoritaire pour

la tenue mécanique de la pièce) peut provenir de la simple fusion d'un deuxième constituant présent (adjvant de frittage ou impureté) ou d'une réaction eutectique entre différents constituants.

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

c) Frittage naturel

Consolidation par traitement thermique sans pression extérieure ;

d) **Frittage sous charge** Consolidation par traitement thermique sous une pression extérieure (uniaxiale ou isostatique) ;

e) **Frittage en phase solide** La consolidation et l'élimination de la porosité se fait sans apparition de phase liquide nécessité de particules très fines et de hautes températures ;

f) **Frittage en phase liquide** La consolidation et l'élimination de la porosité se fait avec apparition de phase liquide ;

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

h) **Frittage réactif** Mélange de poudre; réaction chimique pendant le traitement thermique.

i) Frittage d'un oxyde de cérium (CeO_2)

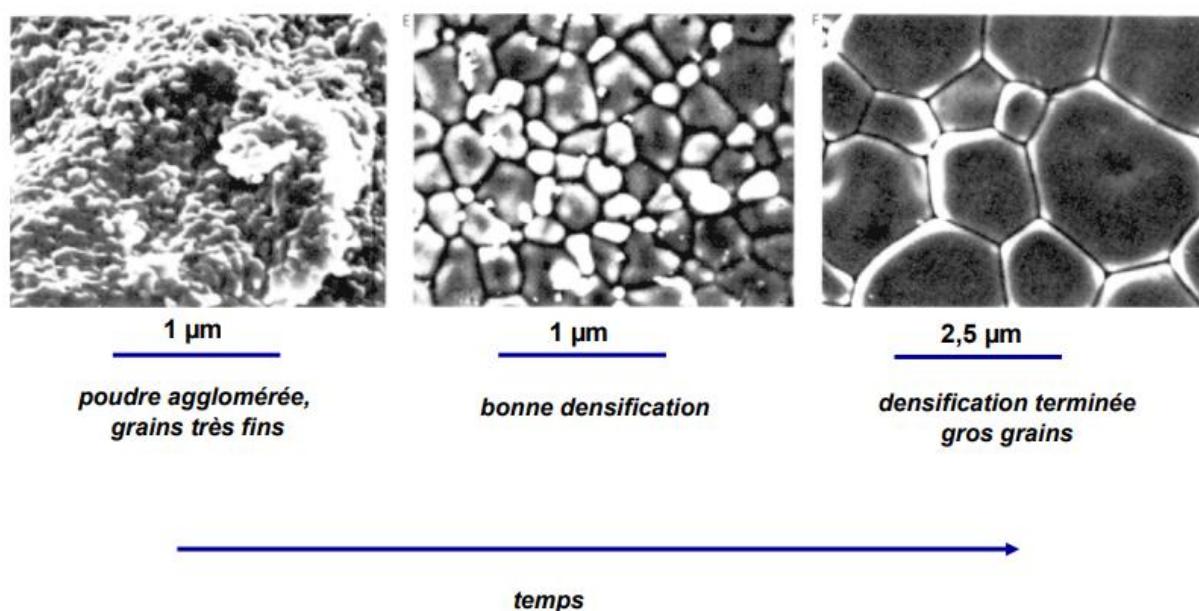


Figure V.4 Frittage des céramiques

V.7 Autre propriétés

La céramique technique a très fort développement depuis une vingtaine d'années...

- liaison covalente très forte
- très haute résistance mécanique élastiques (mais faible ténacité et fragiles)
- haute résistance à la température
- peu chères (sauf haut de gamme)
- abondantes...

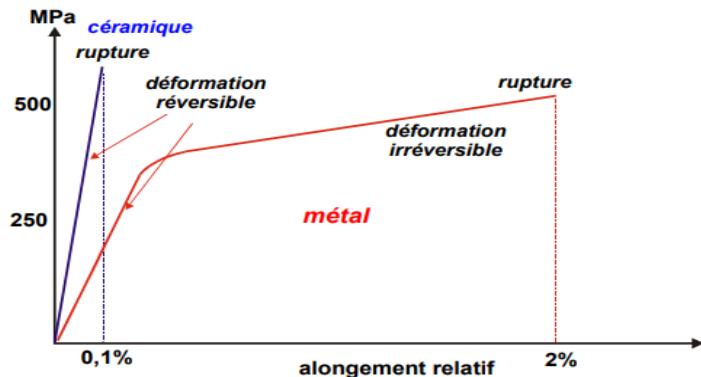


Figure V.5 Propriétés de céramiques techniques

Chapitre VI

Propriétés et comportement des céramiques

VI Propriétés des Céramiques

Comportement fragile, linéaire élastique
TM Rupture avant déformation permanente
‰ Dureté élevée la plupart rayent le verre
‰ Résistance à l'usure
‰ Inertie chimique due à liaisons chimiques fortes
‰ Le plus souvent isolante thermiquement et électriquement

VI. 1 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques d'un matériau céramique doivent être minutieusement étudiées avant d'être prises en compte pour toute application générant certaines contraintes. Les propriétés mécaniques telles que la dureté, la résistance mécanique, le module d'élasticité et la ténacité sont des propriétés essentielles du rendement d'un matériau céramique. Le comportement en fatigue est important lorsque des contraintes cycliques sont présentes.

VI.1.1 La porosité est l'ensemble des vides (pores) d'un matériau solide, on distingue ainsi la porosité de pores (ou « porosité primaire ») et la porosité de fissures (ou « porosité secondaire »)

La formule pour le calcul de la porosité est la suivante :

$$P = (d_{thé} - d)/d \quad VI.1$$

P : est la porosité, d : Densité calculée (g/cm³). d_{thé} : Densité théorique (g/cm³).

La porosité est aussi une valeur numérique définie comme le rapport entre le volume des vides

et le volume total d'un milieu poreux.

$$P = V_{\text{pores}}/V_{\text{totale}} \quad VI.2$$

V_{pores} : le volume des pores,

V_{totale} : le volume total du matériau, c'est-à-dire la somme du volume de solide et du volume des pores.

VI.1.2 Elasticité

Les modules d'élasticité ou modules d'Young dépendent de la rigidité de la liaison et de la densité surfacique des liaisons. Une liaison peut être caractérisée par la raideur S (N/m) d'un ressort et le module d'Young E est de l'ordre de :

$$E = \frac{S}{r_0}$$

V1.3

Avec r_0 le rayon atomique.

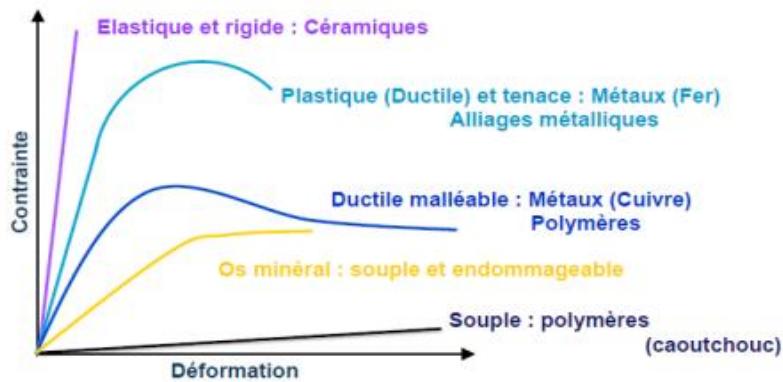


Figure VI.1 Propriétés mécaniques des matériaux

La liaison covalente est très rigide (S est de l'ordre de 20 à 200 N/m), les liaisons ioniques et métalliques sont moins rigides (S varie de 15 à 100 N/m). Ainsi, les matériaux céramiques présentent des valeurs de module élastique élevées. Les métaux ont des modules élevés car ils ont des empilements compacts et de fortes liaisons. Les polymères contiennent à la fois de fortes liaisons covalentes et de faibles liaisons hydrogène. La liaison faible donne le faible module élastique des polymères.

Le module d'élasticité des céramiques décroît avec la fraction volumique de pores.

Le module élastique décroît également quand le matériau est microfissuré.

Tableau VI.1 Valeurs comparées des modules d'Young de différents matériaux céramiques

Matériau	Module d'Young (GPa)	Matériau	Module d'Young (GPa)
Diamant	1000	UO_2	186
WC	650	ZrO_2	205
TiC	460	NaCl	44
SiC	410	Silice vitreuse	70
Al_2O_3	390	Verre sodocalcique	69
Si_3N_4	304	Graphite	7-27
MgAl_2O_4	280	Béton	20-45

VI.1.3 Dureté

Les matériaux céramiques présentent des duretés généralement élevées du fait de leurs fortes liaisons. Le diamant est le matériau le plus dur ($\text{HV} = 9000$). Le corindon (Al_2O_3), le

carbure de silicium (SiC) et bien sûr, le diamant (C), sont utilisés comme abrasifs : ils peuvent couper, meuler ou polir à peu près tout, y compris le verre, qui est lui-même un solide très dur.

Quelques valeurs de dureté sont données dans le tableau ci-dessous. Bien évidemment la dureté dépend également de la porosité, de la présence de fissures ...

Tableau VI.2 Duretés comparées de quelques matériaux céramiques

Céramiques	H/E	Alliages	H/E	Métaux purs	H/E
Diamant	1.5 10-1	Laiton	9 10-3	Cu	1.2 10-3
Alumine	4 10-2	Dural (¹)	1.5 10-2	Al	1.5 10-3
Zircone	6 10-2	Acier Inox	6 10-3	Ni	9 10-4
SiC	6 10-2	Acier C	1.5 10-2	Fe	9 10-4
Moyenne	8 10-2	Moyenne	1. 10-2	Moyenne	1.5 10-3

VI.1.4 Résistance mécanique

La résistance mécanique varie beaucoup pour un matériau donné : elle dépend de la taille de grains, du durcissement, du renforcement, de la porosité ...

Dans le cas des métaux, la liaison métallique non localisée n'empêche pas le mouvement des dislocations tandis que les liaisons dirigées covalentes ou ioniques des céramiques bloquent les dislocations (résistance de réseau est forte).

VI.1.4.1 Résistance à la rupture des céramiques (Ténacité)

La ténacité est la capacité d'un matériau à résister à la propagation d'une fissure ; cela s'oppose à la fragilité. On peut définir la ténacité comme étant la quantité d'énergie qu'un matériau peut absorber avant de rompre. Les matériaux pouvant se déformer plastiquement ont donc une plus grande ténacité que les matériaux à déformation uniquement élastique comme le verre.

La ténacité KIC qui est définie selon l'expression suivante :

$$K_{IC} = Y \cdot \sigma \sqrt{(\pi \cdot a)} \quad \text{VI.3}$$

Y : un facteur (sans dimension) géométrique dépendant de la forme de la fissure (mais pas de sa taille). σ : représente la contrainte appliquée.

a : correspond à la longueur d'une fissure interne.

Le fait que les céramiques contiennent toujours des fissures et des porosités diminue largement leur ténacité; elle atteint seulement 2% de celle des métaux. KIC céramique = 1 / 50 KIC métaux. La ténacité des céramiques traditionnelles n'est que d'environ 1 MPa \sqrt{m} alors que pour la plupart des métaux, elle est supérieure à 40 MPa \sqrt{m} . Pour certaines zircons, elle peut atteindre 10 MPa \sqrt{m} .

Les céramiques ne sont pas ductiles, elles se cassent brutalement sans plastification. Leur comportement est donc très fragile 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 la ténacité 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.

VI.2 Les propriétés physiques

VI.2.1 La densité (d) : Les propriétés physiques d'une céramique sont liées à sa densité. Cette dernière dépende fortement de la température de frittage, plus le matériau est dense plus ces propriétés sont meilleures. La densité est calculée par la relation : $\rho = m/V$ [g/cm³]

Où: m : Masse de l'échantillon (g), V : volume de l'échantillon (cm³).

Pour les matériaux céramiques polyphasés denses, la densité ρ se calcule simplement par une combinaison linéaire des densités ρ_i des différentes phases pondérées par leurs fractions volumiques V_i :

$$\rho = \sum_i \rho_i V_i \quad \text{VI.4}$$

VI.3 Propriétés thermiques Les céramiques sont connues pour leur bon comportement aux températures élevées. Pour commenter leur comportement thermique, il faut introduire les notions de conductivité thermique, dilatation thermique et résistance aux chocs thermiques.

Il y a deux possibilités d'utilisation des céramiques pour les applications thermiques :

- le matériau peut avoir à subir des chocs thermiques. Dans ce cas, il faut qu'il possède un coefficient de dilatation thermique le plus faible possible et une conductivité thermique élevée,
- mais il peut être utilisé aussi en tant qu'isolant thermique. Pour cela, il doit avoir une faible conductivité thermique.

VI.3.1 Conductivité thermique C'est la capacité d'un matériau de transmettre un flux de chaleur par unité de surface. Les céramiques ayant des structures simples ont une conductivité forte, et ceux ayant des structures complexes ont des conductivités faibles.

La conductivité thermique les plus élevées correspondent aux structures les plus ordonnées avec des faibles poids atomiques, ainsi, Le diamant et le graphite ont des conductivités élevées, BeO, SiC et B4C, les poids atomiques sont similaires et plutôt faible, leur conductivité sont élevées, MgO, Al₂O₃ et TiO₂ ont des conductivités intermédiaires, UO₂, ThO₂ avec des grands poids atomiques ont des conductivités faibles.

Dans une structure cristalline, quand la température croît, le désordre augmente et la conductivité thermique diminue.

Cependant, cette conductivité thermique est très sensible aux impuretés et spécialement à la présence d'oxygène.

La conductivité thermique décroît avec la porosité (les céramiques poreuses ont de plus faibles conductivités que les mêmes céramiques denses), avec la présence de microfissures et avec la non cristallinité (cas des verres qui ont une faible conductivité).

VI.3.2 Dilatation thermique

la dilatation thermique d'un matériau est due à l'amplitude des vibrations atomiques de la structure, qui augmente sous l'effet de la température. Dans les composés ioniques les structures correspondent en général à des empilements compactes. Cela donne des coefficients de dilatation relativement élevés, telle que Al₂O₃, Zr₂O₃, cela explique leur très mauvaise tenue aux chocs thermiques. Dans les céramiques à liaison covalente, cette contribution est compensée par les espaces vides (empilement non compacte d'atomes). Cela a pour conséquence des coefficients de dilatation sont en général faibles.

Un coefficient linéaire de dilatation thermique $\alpha_L(K^{-1})$ se défini par :

$$\alpha_L = \Delta L / (L_0 \cdot \Delta T) \quad VI.6$$

Sachant que :

L₀ : la longueur initiale du matériau.

ΔT : l'écart de température ou le pas de variation de la température.

α_L correspond à une déformation relative par Kelvin : $\varepsilon = \alpha_L \cdot \Delta T$

VI.3.2.1 Coefficient de dilatation thermique

Le coefficient linéaire de dilatation thermique α des matériaux est inversement proportionnel au module d'Young E. Le diamant qui a un module élevé à l'un des plus faibles coefficients de

dilation thermique. Les polymères qui ont des faibles modules élastiques présentent les coefficients de dilatation les plus élevés. Les métaux ont des coefficients intermédiaires.

Le coefficient de dilatation dépend de l'intensité des liaisons : plus les liaisons sont fortes, plus le coefficient de dilatation est faible (NaCl qui a une liaison ionique faible a un coefficient élevé alors que SiC a un coefficient faible).

Dans les composés ioniques les structures correspondent en général à des empilements compacts. Cela donne des coefficients de dilatation thermique relativement élevés. Dans les matériaux à liaison covalente, cette contribution est compensée par les espaces vides (empilement non compact d'atomes). Cela a pour conséquence des coefficients de dilatation relativement faibles. De même, les verres étant peu denses, leurs coefficients de dilatation sont en général faibles.

Le module élastique étant proportionnel à la température de fusion Tf, α varie donc avec l'inverse de Tf ce qui est bien vérifié pour les métaux et les céramiques. La tenue aux chocs thermiques des matériaux dépend de leur coefficient de dilatation thermique, une excellente tenue aux chocs thermiques est obtenue pour un très faible coefficient de dilatation.

Un coefficient linéaire de dilatation thermique α se définit par:

$$\alpha = \frac{dl}{ldT} \quad \text{VI.5}$$

VI.3.3. Résistivité électrique

Comme pour la conductivité thermique, la conductibilité électrique dépend largement du type de liaison atomique et de la structure cristalline.

Les conducteurs électriques ont une conductibilité électrique élevée (ou une faible résistivité électrique). Il s'agit essentiellement des métaux, de quelques céramiques et peu de polymères. Les isolants électriques, appelés également et plus ou moins improprement diélectriques, sont des matériaux avec une résistivité très élevée : la plupart des céramiques et des polymères sont des isolants.

Les diélectriques présentent une bande interdite très large, ce qui ne permet pas aux électrons de passer dans la bande de conduction sous l'effet de l'agitation thermique : il s'agit essentiellement de matériaux de liaisons ioniques ou covalentes fortes.

Les semi-conducteurs ont des valeurs de résistivité intermédiaires et présentent un niveau de conductivité électrique modéré dans certaines conditions : il s'agit essentiellement de céramiques covalentes.

Tableau VI.3 Valeurs comparées des résistivités de quelques matériaux

Matériau	Résistivité ($\Omega \cdot m$)	Matériau	Résistivité ($\Omega \cdot m$)
Conduction électronique		Isolant	
Cu	$1.7 \cdot 10^{-8}$	SiO ₂	$> 10^{12}$
Al	$2.6 \cdot 10^{-8}$	Stéatite	$> 10^{12}$
Fe	$10 \cdot 10^{-8}$	Brique argileuse	10^6
W	$5.6 \cdot 10^{-8}$	Alumine pure	$> 10^{13}$
ReO ₃	$2 \cdot 10^{-8}$	Si ₃ N ₄	$> 10^{12}$
CrO ₂	$3 \cdot 10^{-7}$	Verre Pyrex	$> 10^{13}$
Graphite	$> 10^{-5}$	Diamant naturel	$10 \cdot 10^{14}$
Semi-conducteur		Téflon	10^{16}
SiC	10^{-1}	Nylon	10^{14}
B ₄ C	$5 \cdot 10^{-3}$	Polystyrène	10^{18}
Ge	$4 \cdot 10^{-1}$		
Fe ₃ O ₄	10^{-4}		

VI.3.4 Propriétés chimiques

On appelle inertie chimique la capacité à résister aux attaques chimiques. Les céramiques oxydes étant déjà oxydées, elles résistent beaucoup mieux aux effets corrosifs que certains métaux. La catalyse est l'action par laquelle une substance augmente la vitesse d'une réaction chimique sans paraître y prendre part.

Pour la catalyse, on emploie des poudres à très fortes surfaces spécifiques, en particulier les hydrates d'alumine. On utilise aussi la cordiérite, 2 Al₂O₃ - 2 MgO - 5 SiO₂.

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.

Chapitre VII. Les autres céramiques

Chapitre VII. Les autres céramiques

VII.1 Les ciments et les bétons

VII.1.1 Les bétons

Le béton est né du besoin d'avoir un matériau de construction bon marché, malléable au moment de le mettre en place et résistant ensuite. La forme la plus ancienne du béton remonte à 7000 ans avant Jésus Christ. Un matériau similaire était connu des égyptiens et des Romains, mais l'essor réel du béton tel qu'on le connaît aujourd'hui est dû à l'anglais Joseph Aspdin qui en 1824 fait breveter le ciment Portland.

VII.1.1.1 Constituants du béton

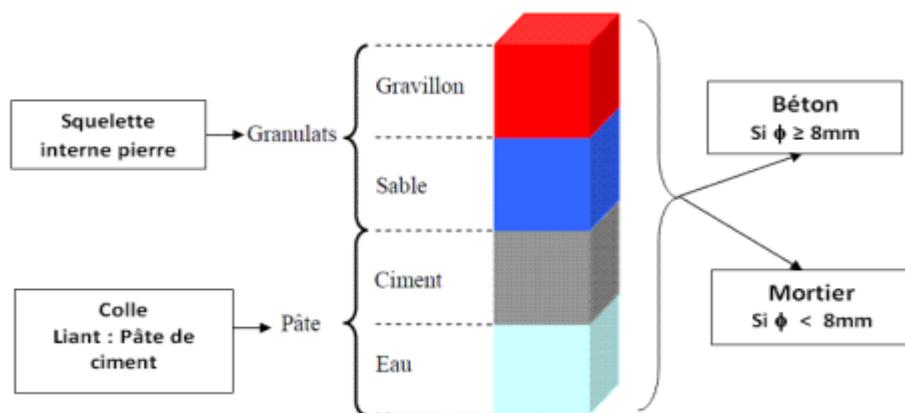


Figure VII.1 Constituants du béton

Pâte de ciment = eau + ciment

Mortier = eau + ciment + sable

Béton = eau + ciment + granulats (sable + gravier).

VII.1.2 Le Ciment

Selon la norme NA442 le ciment est un liant hydraulique, c'est-à-dire un matériau minéral finement moulu qui, gâché avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit par suite de réactions et de processus d'hydratation et qui, après durcissement, conserve sa Résistance et sa stabilité même sous l'eau.

Le ciment conforme à la norme NA442/2013, appelé ciment CEM, mélangé avec des granulats et gâché avec de l'eau de façon appropriée, doit être capable de produire un mortier ou un béton qui conserve son ouvrabilité pendant un temps suffisamment long et doit, après des périodes

déterminées, atteindre des niveaux de résistance prescrits et aussi présenter une stabilité de volume à long terme. Le durcissement hydraulique du ciment CEM est principalement dû à l'hydratation des silicates de calcium, mais d'autres composés chimiques peuvent également intervenir dans le processus de durcissement, tel que, par exemple, les aluminates.

VII.1.2.1 Le ciment Portland

- Est une poudre sèche ayant des particules très fines
- forme une pate au contact de l'eau (liant hydraulique)
- Réagit pour former des produits d'hydratation
- Colle
- Enrobe les granulats ensemble
- Durci pour former une masse solide

VII.1.2.2 Procédé de fabrication du ciment

Le ciment est obtenu par le broyage du clinker et de sulfate de calcium. Le clinker est issu de la cuisson à haute température (de l'ordre de 1450°C) d'un mélange composé de 20% d'argile et de 80% de calcaire. Au besoin, le minerai de fer, la bauxite et le sable sont ajoutés à ce mélange afin d'obtenir la composition désirée. A l'issue de cette cuisson, le clinker est rapidement refroidi puis broyé avec environ 5% de sulfate de calcium et d'éventuels minéraux complémentaires pour constituer le ciment.

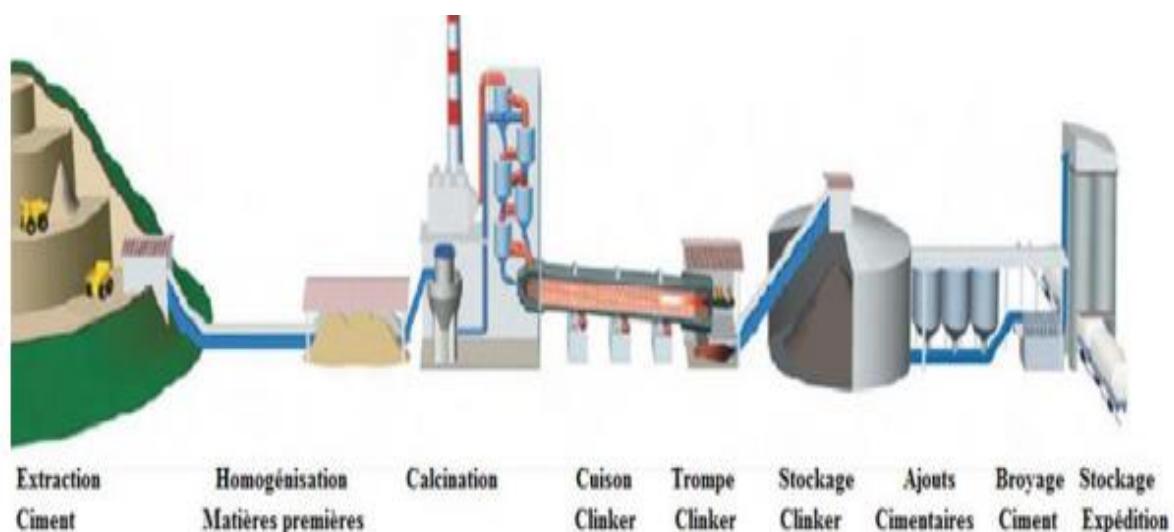


Figure VII.2 Procédé de fabrication du ciment

VII.1.2.3 Les lignes de fabrication de ciment

La fabrication du ciment se fait selon un procédé en continu, successivement et en parallèle les 3 lignes suivantes:

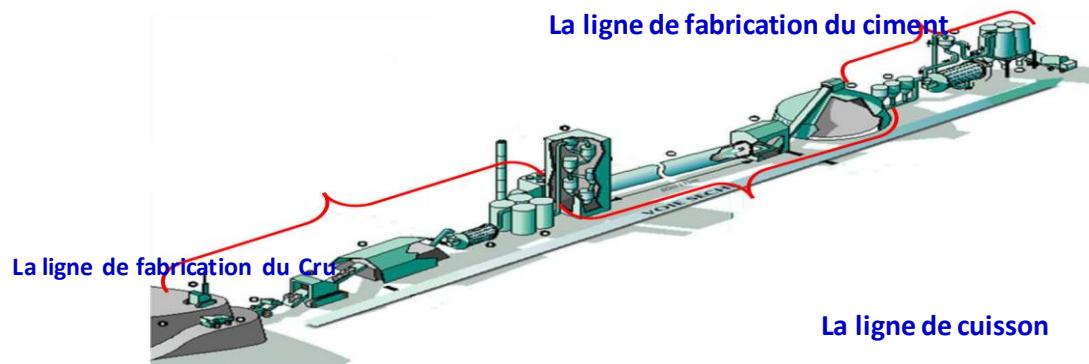


Figure VII.2 Les lignes de fabrication de ciment

- 1) **La ligne de fabrication du cru** (depuis la carrière, la fragmentation, le pré homogénéisation jusqu'au silo de stockage du cru)
- 2) **La ligne de cuisson** (commence par le préchauffage dans les échangeurs cyclone, l'alimentation du four et se termine dans les silos de stockage du clinker)
- 3) **La ligne de fabrication du ciment** (le dosage, l'alimentation des broyeurs microniseurs, silotage et/ou conditionnement du ciment).

VII.1.2.4 Les voies de fabrication du ciment

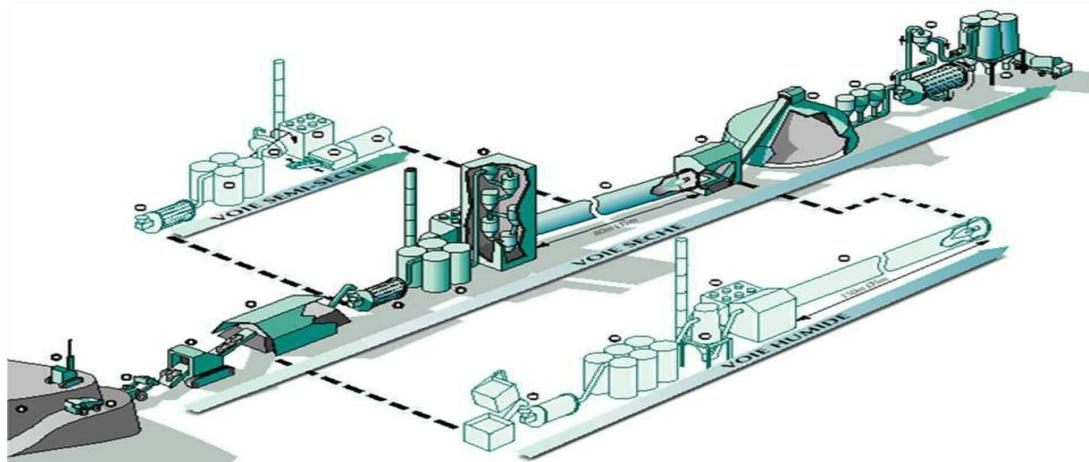


Figure VII.3 Les voies de fabrication du ciment

1) La voie Humide

Le cru est transformé en une pâte fluide par adjonction d'eau (entre 30 et 40% d'eau) avant d'entrer dans le four, il s'agit de la technique la plus simple mais aussi de la plus consommatrice en énergie puisqu'il faut évaporer l'eau lors de la cuisson.

2) La voie Semi-Sèche

Le cru est aggloméré en granules par humidification avant la cuisson

3) La voie Sèche

Le cru entre dans le four sous forme de poudre, cette technique est aujourd'hui utilisée quasiment tout le temps car plus économique.

Le processus de cuisson ne variant qu'assez peu selon la voie utilisée, on se concentrera sur la voie sèche qui est la plus utilisée.

Les fours utilisés pour l'obtention du clinker (en anglais : scories) sont de forme cylindrique, ils tournent lentement à 2 ou 3 tours par minute et sont longs d'environ 100 mètres (leur longueur est plus importante si la voie humide est utilisée) et de diamètre environ 5 mètres. Ils sont légèrement inclinés par rapport à l'horizontale de telle sorte que le cru entre par la partie la plus haute du four. Le brûleur est situé au fond du four et produit une flamme à environ 2000°C. Il s'établit un gradient thermique entre l'entrée du four et la sortie de celui-ci de 800°C à 1500°C environ. Avant d'entrer dans le four, le cru sous forme de poudre traverse un échangeur de chaleur dans lequel circulent en sens inverse les gaz très chauds qui s'échappent du four. Le cru est donc préchauffé à une température d'environ 800°C quand il atteint le début du four. La durée de séjour dans le four est d'environ une demi-heure.

VII.1.2.5 Fragmentation

Les opérations de fragmentation, conduisent à réduire les dimensions caractéristiques d'un matériau solide, elles peuvent avoir divers objectifs parmi lesquels on peut citer : faciliter le stockage, le transport, le triage, le mélange ou la dissolution, la réactivité chimique ...

Divers dénominations suivants la réduction de taille:

- **débitage**

La réduction des gros blocs issus de mine ou de carrière en éléments de dimensions supérieures à 250 mm

- **concassage**

La réduction des Roches et pierres de 250 mm environ à des granulats entre 50 et 7 mm

- **granulation**

La réduction des granulats de 150 à environ à des agrégats d'entre 12 et 6.3 mm

- **broyage**

La réduction des agrégats de 25 mm à des sables, tout venant, ou autres entre 6.3 et 0.2 mm

- **pulvérisation**

La production de particules inférieures à 0.2 mm

- **micronisation**

La réduction à des dimensions de l'ordre du micron

- **défibrage**

La fragmentation des matières fibreuses (bois, végétaux, ...)

- **déchiquetage**

La réduction par hachage des matières flexibles

- **Découpage**

Le sciage ou cisaillement pour obtenir des fragments réguliers

VII.1.2.6 Pré-Homogénéisation

La Pré-homogénéisation permet d'atteindre un dosage parfait des deux constituants essentiels du Ciment « le calcaire et l'argile » et de d'enlever toute imputée susceptible de contaminer le ciment.

a) Contamination du ciment

La présence de chlore (chlorures) et de soufre (sulfates, sulfure) lors du chauffage, le chlore et le soufre se volatilisent et réagissent avec les composés alcalins (comme le potassium et le sodium (K_2O & Na_2O)) pour former des chlorures alcalins et sulfures alcalins. En l'absence d'alcalin Le ciment perd de ces qualités et de ces caractéristiques.

b) Composition du mélange donnant le cru

Le cru obtenu après une pré-homogénéisation est généralement composé de 80% de calcaire (majoritairement composé de carbonate de calcium $CaCO_3$) et 20% d'argile (l'argile gris, composée principalement d'un mélange complexe et souvent hydraté de silice (SiO_2), d'alumine (Al_2O_3) et d'oxyde de fer (Fe_2O_3)), ce mélange doit passer dans un broyeur pour donner la farine destinée à la cuisson.

VII.1.2.7 Broyeur

Il est constitué par un tambour cylindrique ou cylindro-conique à axe horizontal. Le tambour est environ rempli au tiers de son volume par la charge broyante qui est constituée de boulets d'acier extra-dur ou de fonte, de galets de silex, de bâtonnets, tétraèdres ou des barres cylindriques en acier extra-dur.

Le tambour tourne autour de son axe à une vitesse de rotation précise. Si elle est trop lente, les boulets roulent les uns sur les autres en fond de l'appareil. Si elle est trop rapide, les boulets restent collés à la paroi sous l'action de la force centrifuge.

Les boulets ont une taille variant de 2 à 20 cm, fonction de la finesse de broyage désirée.

VII.1.3 Compositions des cinq principaux ciments

TYPES DE CIMENT		CLINKER		Gypse	S	D	P	Q	Z	V	W	T	L	U
		K	%											
CEMI PORTLAND	CPA	95	5		0	0	0	0	0	0	0	0	0	
CEMII PORTLAND COMPOSE	CPJ	A B	80 à 94 65 à 79	0 à 5	6 à 20 21 à 35									
CEMIII HAUTFOURNEAU	CHF	A B C	35 à 64 20 à 34 5 à 19	36 à 65 66 à 80 81 à 95	0 à 5	0	0	0	0	0	0	0	0	
CEMIV POUZOLANIQUE	CPZ	A B	65 à 90 45 à 64	0 à 5	0	10 à 35 36 à 55			0	0	0			
CEMV	CLC	A B	40 à 64 20 à 38	0 à 5	18 à 30 31 à 40	0	0	18 à 30 < 31 à 40	0	0	0			
Au laitier et aux cendres														

CEM II/B - M (S-V) 42,5N CP

Famille de ciments	Noms des constituants principaux
Il existe :	
CEN I : ciment Portland	S: laitier granulé de hauts fourneaux
CEN II : ciment Portland composé	V: cendres volantes siliceuses
CEN III : ciment de haut fourneau	W: cendres volantes calciques
CEN IV : ciment pouzzolanique	L ou LL : calcaire (en fonction du taux décarbone organique)
CEN V : ciment au laitier et aux cendres	D : fumée de silice
Quantité de constituants principaux autres que le clinker (en % d'ajout)	P ou Q : matériaux pouzzolaniques
A : de 6 à 20%	T : Schiste calciné
B : de 21 à 35 %	
C : de 36 à 65 %	
(laitier pour les CEM III)	
Ciment avec au moins 2 constituants principaux autres que le clinker	Caractéristiques complémentaires PN : ciment pour travaux à la mer ES : ciment pour travaux en eau à haute teneur en sulfates CP : ciment à teneur en sulfures limitée

VII.1.4 Norme Européenne