

**Cours**  
**« Matériaux et Applications »**

**SMC, S6**  
**Année universitaire 2019/2020**

**Responsable: Pr.Mohamed DOUMA**

**Plan**

**I- Introduction sur les matériaux.**

**II- les différentes classes de matériaux**

**II-1 Les matériaux métalliques.**

**II-2 Les matériaux céramiques.**

**II-2-1 les céramiques traditionnelles et techniques.**

**II-2-2 les verres.**

**II-2-3 Les ciments et liants.**

**II-3 Les matériaux polymères.**

**II-4 Les matériaux composites.**

## I- Introduction sur les Matériaux

### Historique

- Les matériaux occupent dans notre société une place beaucoup plus importante que nous pourrions le croire à première vue. Que ce soit en matière de transport, de logement, de vêtements, de communications, de loisirs ou de production alimentaire, presque toutes nos activités quotidiennes sont liées d'une façon ou d'une autre à la présence des matériaux.
- Les premiers hommes ne connaissaient qu'un nombre très restreint de matériaux, soit ceux qu'ils trouvaient à l'état brut : pierre, bois, argile, etc. Ils ont graduellement appris à fabriquer de nouveaux matériaux, comme la poterie et différents métaux, qui étaient dotés de propriétés supérieures à celles des matériaux bruts. Puis, ils ont compris qu'ils pouvaient modifier ces propriétés grâce à un traitement thermique ou à l'ajout de divers produits.

### La matière première, le matériau et le matériel ?

- **Une matière première** est une substance d'origine naturelle qui subit une transformation (les arbres sont des matières premières pour produire des planches en bois ou du papier).

On obtient **un matériau** en transformant une matière première.

- **Un matériau** est une matière d'origine naturelle ou artificielle que l'homme façonne pour en faire des objets. Donc c'est une matière de base sélectionnée en raison de propriétés particulières et mise en œuvre en vue d'un usage spécifique.



Métaux



Céramiques



Polymères (plastique)



Le verre

- **Un matériel** est un objet, un instrument, un outil ou une machine qu'on utilise pour extraire ou transformer des matières premières, ou pour fabriquer des produits.

## **La science des matériaux**

**La science des matériaux** a pour objet d'étudier les relations entre les structures et les propriétés des matériaux.

**Structure d'un matériau:** correspond généralement à la façon dont s'organisent ses éléments constitutifs (disposition des atomes et des molécules les uns par rapport aux autres).

**Propriété des matériaux :** Une propriété constitue une caractéristique correspondant au type et à l'ampleur des réactions d'un matériau exposé à un agent déterminé.

## **Critères de classification des matériaux**

### **1/ Matériaux classés selon leur origine**

- Matériaux naturels
- Matériaux artificiels

### **2/ Matériaux classés selon leur nature:**

- Céramiques
- Composites
- Métaux et alliages
- Polymères

### **3/ Matériaux classés selon leurs applications**

- Composants électroniques
- Isolants électriques
- Isolants thermiques
- Matériaux réfractaires

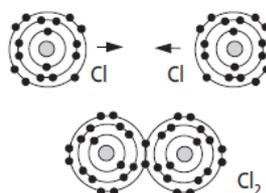
## Critères de classification des matériaux

### Liaisons chimiques:

#### Liaisons fortes:

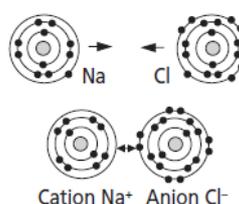
➤ **Liaison covalente:** Elle est assurée par la mise en commun de deux électrons pour compléter la couche externe de chaque atome. Elle apparaît entre deux atomes de non métaux (liaison assurée par des électrons de la bande de valence).

**Exemple:** La molécule de dichlore  $\text{Cl}_2$ .



➤ **Liaison ionique:** Elle est assurée par le transfert d'un électron d'un atome à l'autre. Elle apparaît entre un atome d'un métal et un atome d'un non-métal. Après leur liaison, les deux atomes deviennent des ions chargés électriquement.

**Exemple:** Le chlorure de sodium  $\text{NaCl}$ .



M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

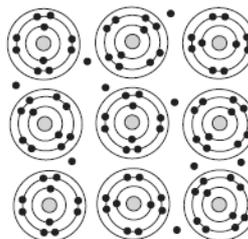
7

➤ **Liaison métallique:** Elle est assurée par la mise en commun d'électrons de la couche périphérique; le « gaz » constitué par ces électrons libres et délocalisés assure la cohésion de l'ensemble des cations restants.

Elle apparaît entre les éléments d'une masse d'atomes métalliques (liaison assurée par les électrons de la bande de conduction).

Les électrons de la liaison métallique sont mobiles et disponibles pour assurer la circulation éventuelle d'un courant électrique.

**Exemple:** Cristal de sodium Na.



#### Liaisons faibles ou liaisons secondaires

- **Liaisons de Van der Waals** entre macromolécules dans un polymère.
- **Liaisons-hydrogène** entre molécules d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  dans la glace.

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

8

### **Propriétés recherchées des matériaux :**

➤ **Les propriétés mécaniques** qui reflètent le comportement des matériaux déformés par un ensemble de forces.

**Exemple:** élasticité, plasticité, résistance à la rupture, ténacité, dureté, résistance à l'usure, tenue à la fatigue, au fluage, etc.

➤ **Les propriétés physiques** qui mesurent le comportement des matériaux soumis à l'action de la température, des champs électriques ou magnétiques ou de la lumière.

**Exemple:** conductibilité électrique, thermique, ionique, coefficients de dilatation thermique, indice de réfraction, magnétique (ferro, para, ferrimagnétique), etc.

➤ **Les propriétés chimiques** qui caractérisent le comportement des matériaux dans un environnement réactif.

**Exemple:** résistance à l'oxydation, à la corrosion, stabilité, durabilité, etc.

### **Performances recherchées des matériaux:**

Reproductibilité, fiabilité, durabilité, efficacité, coût, absence de nocivité, capacité de recyclage, etc.

## **II- Les différentes classes des matériaux**

Les propriétés d'usage, qu'elles soient mécaniques ou physico-chimiques, sont liées à la nature des liaisons chimiques entre les atomes constituant le matériau. C'est à partir de cette distinction que les grandes familles de matériaux ont été établies.

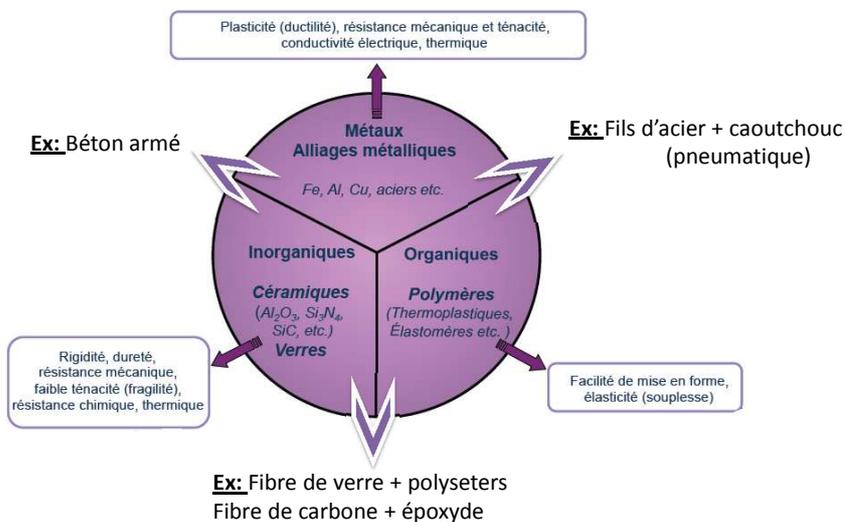
➤ **Matériaux métalliques:** Ce sont les métaux purs et leurs mélanges, ou alliages, comportant essentiellement des liaisons métalliques.

➤ **Matériaux organiques:** Ce sont les matériaux d'origine biologique, les polymères et élastomères de synthèse, comportant des liaisons covalentes et des liaisons faibles.

➤ **Matériaux inorganiques:** Ce sont les roches, oxydes, verres minéraux, céramiques comportant des liaisons ioniques et/ou des liaisons covalentes.

➤ **Matériaux composites:** Ils associent de manière structurée à fine échelle des matériaux différents, appartenant éventuellement à des classes différentes parmi les trois précédentes.

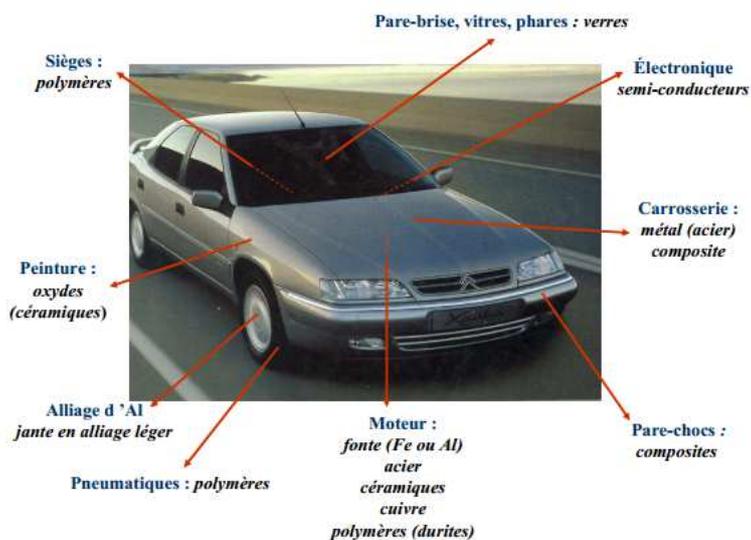
## Les grandes familles des matériaux



M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

11

## Quels sont les différents matériaux qui entrent dans la fabrication d'une voiture?



M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

12

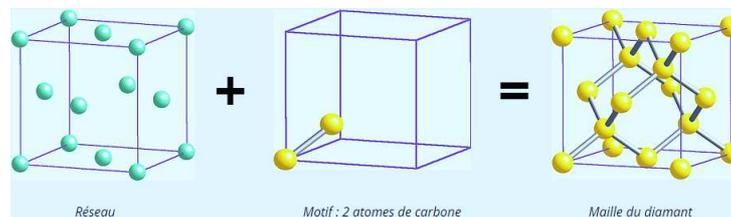
## Influence de la structure sur les propriétés d'un matériaux

### Le carbone

<u>Diamant</u>	<u>Graphite</u>
	
le diamant est le plus dur des minéraux connus de l'homme (10 sur l'échelle de Mohs).	le graphite est un des plus mou (moins de 1 sur l'échelle de Mohs)
Le diamant est l'abrasif ultime.	Le graphite est un excellent lubrifiant.
Le diamant est un isolant électrique .	Le graphite est un bon conducteur d'électricité
Le diamant est généralement transparent.	Le graphite est opaque.
Le graphite est si bon marché qu'il est utilisé pour faire des mines de crayon. Le graphite est la composante à haute résistance dans les matériaux composites utilisés pour construire des automobiles, des avions, des clubs de golf high-tech et des raquettes de tennis.	

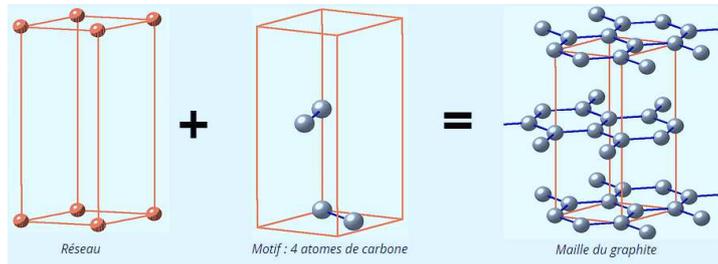
**Pourquoi le diamant est-il si dur et le graphite si doux? Et si le graphite est si doux, comment peut-il être utilisé comme un matériau high-tech pour des club de golf et des avions?**

### Structure du Diamant



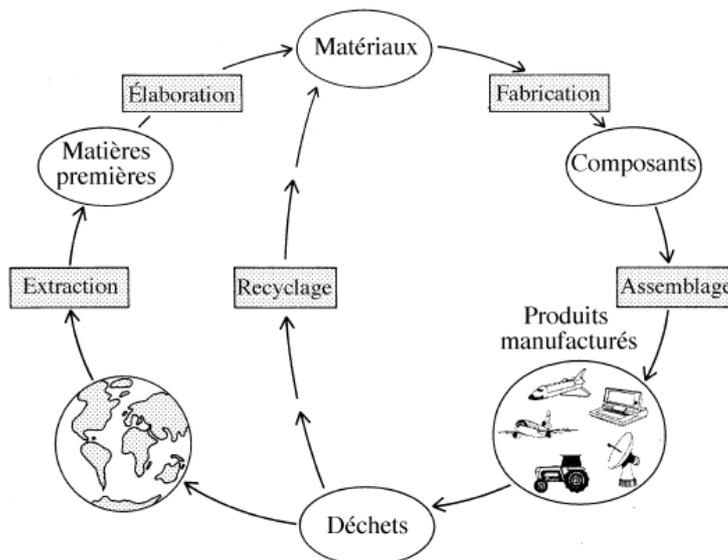
- Les atomes sont très serrés, et chaque atome est relié de manière tétraédrique à quatre autres atomes de carbone, donnant ainsi une structure tridimensionnelle solide et rigide au diamant.
- Les liaisons chimiques qui permettent une telle structure sont extrêmement solides et résultent de la mise en commun d'électrons, il s'agit des liaisons covalentes.

## Structure du Graphite



- Des feuillets parallèles d'atomes de carbone, agencés entre eux à la manière d'un hexagone.
- Au sein d'un même feuillet, chaque atome de carbone est lié à trois autres par des liaisons covalentes fortes.
- Les électrons qui ne sont pas mobilisés par ces liaisons (un par atome de carbone) sont engagés dans des liaisons bien plus faibles, de type van der Waals et qui lient les feuillets entre eux.
- De ce fait, les feuillets ne sont pas aussi bien « attachés » que les atomes, si bien qu'ils peuvent glisser les uns par rapport aux autres.

## Cycle des matériaux



### **Le marché des matériaux est guidé par une triple exigence:**

- L'optimisation des procédés de mise en œuvre en favorisant:
  - les procédés les moins polluants et les moins consommateurs d'énergie
  - les produits biodégradables ou facilement recyclables
- L'optimisation des produits existants, c'est-à-dire l'amélioration de leurs performances en vue d'une application donnée.
- Le développement de matériaux nouveaux qui seront utilisés pour les technologies de demain:
  - des matériaux nanostructurés sont développés tant dans le domaine de la micro-électronique, de la photonique que dans celui de la mécanique.
  - Les biomatériaux (ou matériaux pour la santé) sont l'objet d'une intense activité de développement,
  - les matériaux intelligents sont introduits en aéronautique

## **II-1 Les matériaux métalliques**

**Les matériaux métalliques** résultent de l'association de divers métaux. Ils renferment un grand nombre d'électrons délocalisés, c'est-à-dire des électrons qui ne sont pas liés à un atome particulier.

De nombreuses propriétés des métaux sont directement attribuables à la présence de ces électrons:

- Excellents conducteurs d'électricité et de chaleur,
- Ils sont à la fois résistants et déformables, ce qui explique leur utilisation si répandue dans la construction et de charpentes.

**Un alliage** est un assemblage de plusieurs métaux ou d'un métal et d'un ou plusieurs éléments dans le but de modifier les propriétés du métal de base.

#### **Exemples:**

- Cuivre + Zinc (Les laitons): alliages jaunes très ductiles et malléables.  
Rôle du zinc: abaisse la température de fusion de l'alliage ainsi que sa conductivité électrique, mais en augmente la dureté et la résistance mécanique.
- Or + (Ag,Cu): alliage de bijouterie.  
Rôle de l'Argent et le Cuivre: amélioration des propriétés mécaniques et de la couleur.

## Caractéristiques des matériaux métalliques

### Production mondiale annuelle (millions de tonnes)

- Acier: 700 à 800
- Aluminium: 47
- Cuivre: 13,5
- Nickel: 1

### Avantages

- Bonnes propriétés mécaniques
- Conductibilité électrique et thermique
- Abondance et cout
- Adaptabilité

### Inconvénients

- Corrosion
- Densité élevée pour la plupart (Al 2,7- Ti 4,5 - Fe 7,9 – U 18,9 )
- Mauvaise tenue aux hautes températures

## Alliages à base de Fer

Alliages dont le **Fer** est le principal constituant.

Dans la plupart des pays industriels, le métal le plus utilisé est le fer et ses alliages (fonte et acier).

La production de ces alliages est supérieure à celle de tous les autres types de métal.

Trois facteurs expliquent ce phénomène :

- Les composés contenant du fer existent en grandes quantités dans la croûte terrestre ;
- L'extraction, l'affinage, l'obtention des alliages et la fabrication du fer métallique et des aciers alliés sont relativement peu coûteux ;
- Ils offrent une grande souplesse d'emploi, car on peut les façonner de manière à obtenir une grande variété de propriétés mécaniques et physiques.

**Inconvénient de ce type d'alliages:** leur susceptibilité à la corrosion.

## Fabrication du Fer et ses alliages

Le fer et ses alliages sont obtenus par des opérations métallurgiques, qui ont pour but d'extraire le métal (Fer) à partir de son minerai. Ces opérations se déroulent dans des fours ou convertisseurs.

L'élaboration du métal comporte deux phases essentielles :

- Extraction du métal à partir du minerai on obtient un produit brut appelé Fonte.
- Affinage du produit brut (Fonte) afin d'obtenir un second produit prêt à l'utilisation appelé Fer.

### **Les minerais du Fer:**

Ce sont des roches contenant le fer en quantité importante.

Selon la forme de combinaisons chimique on distingue plusieurs types de minerais de fer :

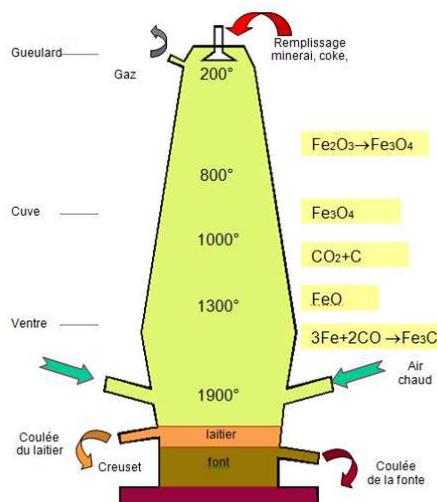
- La magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), sa couleur varie du gris foncé au noir.
- L'hématite rouge ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), sa couleur varie du rouge foncé au gris foncé.
- L'hématite brune ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), sa couleur varie du noir au jaune.
- Fer spathique ou sidérose ( $\text{FeCO}_3$ ), sa couleur varie du jaune pâle au gris.
- Pyrite  $\text{FeS}_2$ , sa couleur est doré pâle.

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

21

## Aspect industriel: Le haut fourneau

Le haut-fourneau est un four à forme circulaire destiné à l'élaboration de la fonte.



M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

22

### Matières premières:

- Minerais de fer et additifs (ferrailles).
- Fondants (calcaire): pour éliminer la gangue du minerai par formation du laitier qui se sépare de la fonte par différence de densité.
- Coke: c'est un combustible au pouvoir calorifique élevé. Dans les hauts fourneaux, il permet d'atteindre des températures très élevées (contrairement au bois ou à la houille) et de réduire le minerai de fer pour produire de la fonte qui est elle-même transformée en acier.
- Air chaud (vers 800 °C).

### Produits obtenus:

- Fonte liquide: à 1500, 1600 °C (alliage fer-carbone avec  $2.0 < \%C < 6.7$  essentiellement sous forme de cémentite  $Fe_3C$ ).
- Laitier (scorie): au dessus de la fonte: silicate double de calcium et aluminium + oxyde de fer et MgO.
- Gas de gueulard (300 °C): essentiellement  $CO+CO_2+H_2+N_2$ .

#### Caractéristiques moyennes d'un haut-fourneau

Production	4 M t/an
Consommation et production pour 1 tonne de fonte	
Minerai	2 à 3 tonnes
Coke	400kg
Laitier	300-500 kg
Gaz	400 m3
Un haut-fourneau moderne fait 100m de haut, 14m de diamètre et produit 10000t/jour.	

#### Caractéristiques moyenne d'une fonte, du laitier et du gaz (au gueulard)

Fonte (%poids)	Laitier (%poids)	Gaz (% volume)
93 Fer	38 CaO	56 N <sub>2</sub>
4 C	36 SiO <sub>2</sub>	28 CO
1 Mn	15 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13 CO <sub>2</sub>
0.5 à 2 Si	5 à 6 MgO	3 H <sub>2</sub>
0.1 à 2 P	1 à 2 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
0.05 S	0.3 à 1 MnS	

## L'aciérie

La présence de 5% de carbone, fait de la fonte un produit cassant et qui ne se laisse pas mettre en forme. Pour devenir du fer malléable, elle doit être affinée, c'est-à-dire débarrassée de son excès de carbone.

La fonte qui coule du haut-fourneau à une température d'environ 1500 °C est versée dans des wagons thermos (appelé aussi poches torpilles). Ces wagons sont acheminés vers l'aciérie. C'est là qu'elle va être débarrassée du carbone et des autres éléments qu'elle contient encore : le soufre, le phosphore et le silicium.

Dans une énorme cuve (le convertisseur), on provoque la combustion de la presque totalité du carbone et la totalité du soufre, phosphore et silicium. Ensuite, pour fabriquer de l'acier qui pourra être mis en forme, on y ajoute d'autres matières premières.

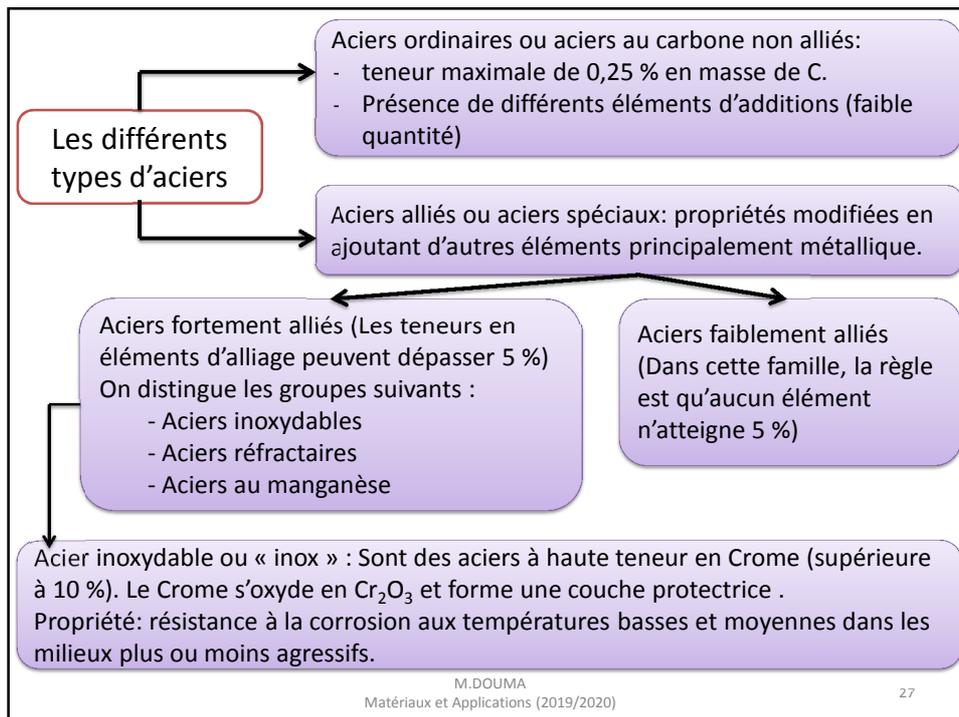
Un **acier** est un alliage métallique constitué principalement de fer et de Carbone.

### Aciers (C < 2%)

- la présence de carbone durcit le fer mais en lui conservant une certaine ductilité et un bon comportement mécanique...
- C < 0,8% : aciers de construction
- 0,8% < C < 1,5% : aciers de coupe
- très nombreuses applications

### Fonte (C > 2%)

- la plus forte teneur en carbone abaisse le point de fusion (fonderie) mais rend l'alliage plus dur et plus cassant...
- applications limitées



## Aluminium et ses alliages

### Caractéristiques:

- **Masse volumique** : la masse volumique de l'aluminium est de  $2700 \text{ Kg/m}^3$ , soit près de trois fois moins que celle des aciers. L'utilisation de l'aluminium s'impose donc quand il faut réduire au maximum la masse des systèmes et des structures ; c'est le cas par exemple, dans les domaines de la construction aéronautique et de l'industrie du transport en général où, pour réaliser des économies d'énergie, on cherche à diminuer la charge à vide, afin d'augmenter la charge utile.
- **Résistance à la corrosion** : grâce à la couche d'oxyde ( $Al_2O_3$ ) qui se forme à leur surface, les alliages d'aluminium résistent relativement bien à la corrosion. On peut d'ailleurs rendre cette couche protectrice d'oxyde plus épaisse par anodisation : l'aluminium et ses alliages peuvent alors être utilisés sans protection supplémentaire comme revêtement extérieurs de bâtiments.

- **Conductibilité électrique** : la conductivité électrique de l'aluminium commercialement pur atteint 62% de celle du cuivre. Par ailleurs, la masse volumique du cuivre est plus élevée que celle de l'aluminium. Par conséquent, à caractéristiques électriques égales, et pour une même intensité de courant, un conducteur en aluminium, dont la masse est deux fois moindre que celle d'un conducteur en cuivre, s'échauffe moins.
- **Propriétés de mise en forme** : l'aluminium a une température de fusion relativement basse (660 °C), il en résulte une facilité de fusion qui présente un avantage certain pour les opérations de fonderie. L'aluminium étant par ailleurs très ductile, on peut aisément le mettre en forme à l'état solide, par déformation plastique (laminage, filage à la presse et filage par choc, étirage, etc) soit à chaud, soit à la température ambiante.

**Principaux inconvénients:**

- Sa principale limite réside dans sa faible température de fusion (660 °C), ce qui en abaisse la température maximale d'utilisation.
- Son coefficient de dilatation et sa conductivité thermique imposent des précautions en soudage et en usinage.

Ses principaux éléments d'alliage sont le cuivre, le magnésium, le silicium, le manganèse et le zinc.

**Exemples:**

- **Alliage Al-Si**: les alliages d'aluminium qui présentent les meilleures propriétés de fonderie (le silicium a pour effet de diminuer le coefficient de dilatation de l'aluminium).
- **Alliage Al-Cu**: le cuivre accroît les propriétés mécaniques et en particulier la dureté.
- **Alliage Al-Li**: nouvelle génération d'alliages mise au point au bénéfice des industries aéronautique et aérospatiale. Ces matériaux ont une masse volumique relativement faible ( de 2.5 g/cm<sup>3</sup> à 2.6 g/cm<sup>3</sup>) et une excellente résistance à la fatigue et aux basses températures. Leur coût de fabrication est toutefois plus élevé que celui des alliages d'aluminium classiques en raison des procédés de fabrication spécialisés que rend nécessaire la réactivité chimique du lithium.

## Fabrication d'aluminium

Le principal minerais d'aluminium est la bauxite, qui tire son nom du village de Baux-de-Provence situé dans le sud de la France, où il a été découvert au début du 19<sup>ème</sup> siècle.

La bauxite est une roche rouge où l'aluminium est présent sous forme d'oxyde d'aluminium et d'hydroxyde d'aluminium, en plus des oxydes de silice, des oxydes de titane et des oxydes de fer.

La proportion d'oxyde et d'hydroxyde d'aluminium dans la bauxite varie selon les gisements de 40 à 60 %.

Selon la forme minéralogique dans laquelle l'alumine est engagée, on parle de bauxite gibbsitique, boehmitique ou diasporique.

### **Obtention de l'Aluminium pur**

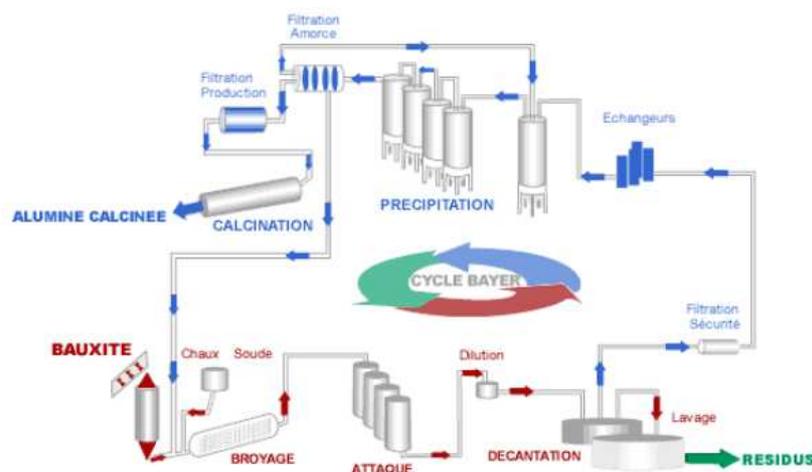
- Extraction de l'oxyde d'aluminium de la bauxite (procédé Bayer)
- Obtention de l'aluminium à partir de l'oxyde d'aluminium (procédé Hall Héroult)

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

31

**Le procédé Bayer** est un procédé d'extraction par dissolution à haute température et haute pression de la gibbsite et ou de la boehmite contenue dans la bauxite par une solution concentrée de soude.

### Schéma du procédé



M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

32

### Les cinq étapes:

- **Le broyage:** la bauxite est broyée en fines particules pour faciliter l'extraction.
- **L'attaque:** la bauxite est mélangée avec de la soude et de la chaux dans des réacteurs à haute température et haute pression.
- **La décantation:** on sépare la phase liquide, riche en aluminium, de la phase solide dans des clarificateurs. Les résidus sont lavés plusieurs fois et forment les "boues rouges". Leur couleur est due à leur forte concentration en oxyde de fer.
- **La précipitation:** la liqueur est refroidie et diluée pour faire précipiter l'aluminium sous forme d'hydrate d'alumine ( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ).
- **La calcination:** l'alumine chauffée à plus de 1000°C pour la déshydratée.

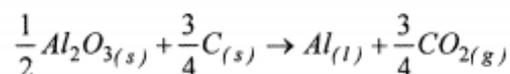
Le produit obtenu en fin de cycle est une poudre blanche d'alumine ( $Al_2O_3$ ).

### Procédé Hall Héroult:

La réduction électrolytique de l'aluminium est le procédé qui permet de fabriquer le métal aluminium à partir de l'alumine extraite de la bauxite.

Ce procédé consiste à dissoudre régulièrement l'alumine provenant des différents minerais, dans un bain de cryolithe fondue  $Na_3AlF_6$  contenu dans une cuve d'électrolyse maintenue à une température comprise entre 950 à 980 °C.

L'alumine est électrolysée par le passage d'un courant continu entre l'anode et la cathode. La réaction principale du procédé d'électrolyse s'écrit comme suit :



## **II-2 Les matériaux céramiques**

### **II-2-1 Les céramiques traditionnelles et techniques**

#### **Historique**

Les céramiques, bien présentant un comportement fragile, ont été utilisées en tant que matériaux de structure depuis l'antiquité.

#### **Exemples :**

- Pyramides de Gizeh = 1 000 000 de tonnes de céramique massive.
- Parthénon
- Muraille de Chine

Ce sont des matériaux constitués essentiellement d'oxydes, dont la cohésion est assurée par des liaisons ioniques et/ou covalentes.

Le terme de céramique étant très large, il englobe une vaste gamme de matériaux : céramiques traditionnelles; oxydes purs; verres; carbures et nitrures; ciment et bétons; matériaux à base de carbone

#### **Définitions**

La plupart des céramiques sont des composés formés d'éléments métalliques et non métalliques, dans lesquels les liaisons interatomiques sont soit totalement ioniques, soit essentiellement ioniques et partiellement covalentes.

Le terme « céramique » nous vient du mot grec Keramikos qui signifie « substances brûlée », révélant ainsi que les caractéristiques recherchées pour ces matériaux sont habituellement obtenues au moyen d'un traitement thermique à température élevée portant le non de « cuisson ».

### **Deux grands types de céramiques:**

1/ Céramique spéciale (technique) à partir de combinaisons inorganiques de synthèse.

2/ A base d'argile: on les classe en plusieurs catégories, suivant la taille des grains.

- Structure dite grossière en caractère poreuses ou denses.
  - Si il absorbe plus de 6 % de sa masse d'eau: structure poreuse.  
Exemple: brique, terre cuite.
  - Si il absorbe moins de 6 % de sa masse d'eau: structure dense.  
Exemple: carrelages.
  
- Structure dite fine en caractère poreuses ou dense.
  - Si il absorbe plus de 2 % de sa masse d'eau: structure poreuse. Il y a à nouveau deux catégories:
    - colorés. Exemple: émail.
    - Non-colorés. Exemple: vaisselle.
  - Si il absorbe moins de 2 % de sa masse d'eau: structure dense. Il y a à nouveau deux catégories:
    - colorés. Exemple: carrelage.
    - Non-colorés. Exemple: vaisselle isolante.

### **Classification de la plus artisanale aux plus avancés:**

- 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.).
- Produits réfractaires (application dans l'industrie thermique, etc.).
- Céramiques techniques avancées (composant semi-conducteur, outils de coupe, pièces chaudes de moteurs, etc.).

## Les céramiques traditionnelles



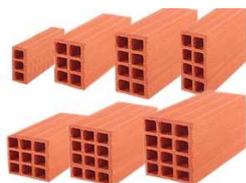
**Faïence**



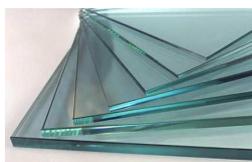
**Porcelaine**



**Les tuiles**



**Les briques**



**Le verre**



**Céramique à haute température**

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

39

## Céramiques traditionnelles (Céramiques vitrifiées)

Les poteries, tuiles, briques de construction et réfractaires sont constituées d'argiles mises en forme à l'état humide (où elles possèdent un comportement plastique), puis séchées et cuites.

Après cuisson, ces céramiques sont constituées de phases ordonnées (cristallines), à base de silicate, enrobées de phases désordonnées (amorphes ou vitreuse) à base de silice. La phase vitreuse fond au moment de la cuisson et s'étend entre les différentes parties cristallines, assurant la cohésion de l'ensemble.

### *Composition de quelques céramiques traditionnelles*

Matériaux céramiques	Matières premières	Utilisation
terre cuite	marnes et argiles	tuiles, briques...
faïences	argiles siliceuses	vaisselles, carreaux
porcelaines	argiles, kaolins, feldspath, quartz...	vaisselles de table, isolateur électrique...
grès	argiles grésantes, kaolin...	carreaux de dallage, instruments de chimie, poteries
céramique sanitaire	argiles, kaolin, feldspath, silice	éviers, lavabos, cuvettes de WC, baignoires

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

40

## **Elaboration des céramiques traditionnelles**

Les différentes étapes de fabrication:

- 1/** Broyage et concassage des matières premières.
- 2/** Préparation de la pate qu'on humidifie et on mélange les matières premières.
- 3/** Façonnage de l'objet (on moule, on presse).
- 4/** Dessiccation (on laisse sécher).
- 5/** Cuisson.
- 6/** Finition de l'objet.
- 7/** Recuit pour imprégner la finition.

### **1/ Matières premières**

L'élaboration des produits céramiques traditionnelles nécessite l'usage de trois types de matières premières: les plastiques, les dégraissants et les fondants.

#### **1-1/ Les matières plastiques (les plastifiants)**

Les matières plastiques utilisées dans l'industrie céramique sont : l'argile, kaolin. Elles ont la propriété de donner avec l'eau une pâte plastique se laisse mouler.

Sous l'effet thermique de la chaleur, ces minéraux permettent également de consolider des produits céramiques en réagissant entre eux et avec d'autres minéraux pour former de nouvelles phases (cristallines ou amorphes)

### **1-2/ Matières non plastiques**

De façon plus usuelle, on les dénomme dégraissants. Suivant la morphologie et la taille de leurs particules, elles modifient les propriétés des argiles : elles diminuent la plasticité tout en rendant le matériau moins sensible au séchage.

Les matières premières non plastiques peuvent être divisées en deux classes : les fondants et les dégraissants.

Les dégraissants Jouent le rôle du squelette pour les objets façonnés. Ils sont essentiellement les argiles cuites (chamotte), la silice (quartz). Le rôle des dégraissants est de :

- Diminuer la plasticité de la pâte (départ de l'eau de façonnage) ;
- Réduire le retrait de séchage et de faciliter le façonnage des produits.

**Silice:** La silice se trouve sous différents états : sable quartzeux, grès quartzeux, quartzites,... etc.

**Chamottes:** Elles sont issues d'un traitement thermique à haute température de certains types d'argiles.

### **1-3/ Les fondants:**

Ce sont essentiellement alcalino-terreux, la fonction principale du fondant c'est de former une phase vitreuse seule ou on réagissant avec les autres compositions de la pâte. De cette façon la cohésion en cuit, la densification sont facilité et la température de cuisson réduit.

Les fondants sont très nombreux, mais en pratique on utilise généralement les oxydes alcalis ( $K_2O$ ,  $Na_2O$ ).

Les fondants ne peuvent jouer leur rôle que lorsque la température à laquelle ils se combinent aux autres éléments est atteinte au-dessous de cette température, ils n'agissent que comme des dégraissants.

## **2/ Façonnage**

Une fois l'argile ou la pâte céramique préparée, on va pouvoir la façonner, c'est à dire lui donner la forme que l'on désire. Le façonnage est possible parce que l'argile humidifiée acquiert une certaine plasticité.

Plusieurs techniques sont utilisées:

- Le modelage à la main (technique la plus anciennes).
- Le moulage pour avoir des formes identiques.
- Le coulage consiste à verser une barbotine (suspension argileuse) dans un moule absorbant.
- Le pressage est l'action d'exercer une pression externe sur une poudre pour la rendre plus compacte.

## **3/ La décoration**

Le décor peut être réalisé au moment du façonnage ou après la pose de la glaçure et de l'émail. Il peut être coloré, peint, lithographié, décalqué, incisé, gravé, estampé, moulé, taillé, ajouré... Chaque technique à ses pratiques.

## **4/ Séchage:**

Après les phases de façonnage viendra une des phases présentant le plus de risques pour le produit: le séchage. En effet, pour assurer la plasticité nécessaire à sa mise en forme, le céramiste a dû adjoindre une grande quantité d'eau aux matières premières. Celle-ci doit impérativement être éliminée avant la phase de cuisson, car sous l'effet d'un échauffement trop rapide, elles se transformeraient en vapeur et ferait exploser les pièces.

La phase de séchage est réalisée à basse température dans des chambres parfois régulées en humidité et peut durer plusieurs heures voire plusieurs jours.

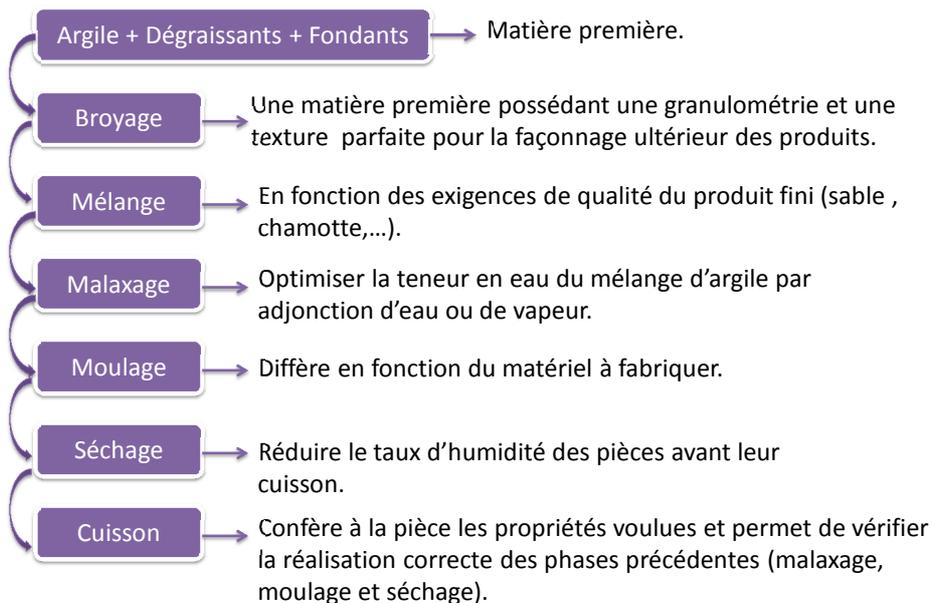
Si cette phase est aussi délicate, c'est que le départ de l'eau provoque un retrait de la pièce. Si ce retrait n'est pas réalisé de façon homogène, on risque une déformation de celle-ci ou plus fréquemment sa casse.

## 5/ La cuisson

Enfin viendra la phase de la cuisson, la plus ultime et nécessaire à la transformation du produit. C'est cette phase qui lui confèrera ses qualités définitives. Il faudra atteindre 1000 °C pour obtenir un bon produit. Les pâtes vitrifiées seront cuites plus haut. Généralement plus de 1200 °C pour les grès et jusqu'à 1400 °C pour la porcelaine. Les réfractaires peuvent parfois être cuits au-delà de 2000 °C.

Pendant la cuisson, certains composants vont entrer en fusion, soit partielle qui permet un simple collage des grains entre eux, soit totale dans le cas des pâtes vitrifiées ou des émaux. La fusion mélangera intimement les composants de base, donnant naissance à de nouveaux produits, plus solides.

## Processus de fabrication des matériaux céramiques traditionnelles



## Propriétés générales des céramiques

Les principales propriétés physiques, thermiques et chimiques des céramiques sont dominées par la nature des liaisons interatomiques et leur structure cristalline. Les liaisons interatomiques des céramiques sont essentiellement des liaisons fortes, iono-covalentes.

Les liaisons ioniques et covalentes impliquent tous les électrons de valence des atomes en présence. Il n'y a donc pas d'électrons libres et les céramiques sont, en général, de mauvais conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Elles sont fréquemment utilisées comme diélectriques et isolants thermiques.

Certains matériaux céramiques, de par leur structure cristalline, présentent des propriétés ferroélectriques ( $\text{BaTiO}_3$ ), piézoélectriques (quartz, PZT ( $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ )), ferrimagnétiques (ferrites).

Du fait également de la stabilité des liaisons chimiques, les céramiques possèdent une grande inertie chimique et sont donc peu sujettes à la dégradation par corrosion.

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

49

## Les céramiques techniques

Une nouvelle génération de ces matériaux est apparue, élargissant considérablement le sens du terme « céramique »: **les céramiques techniques avancés** préparés à partir de matières premières synthétiques comme par exemples: oxydes, carbures, nitrures, borures,...etc.

Aujourd'hui, ces céramiques sont devenues indispensables aux industries de pointe, grâce à leurs propriétés uniques : mécaniques, électriques, thermiques, optiques, chimiques, esthétiques.

	Composition	Utilisations
Alumine dense	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Outils de coupe filières Implants médicaux
Nitride et Carbone de Silicium	$\text{SiC}$ , $\text{Si}_3\text{N}_4$	Blindages Pièces moteurs
Sialons	$\text{Si}_2\text{AlON}_3$	
Zircone cubique	$\text{ZrO}_2$	
Titanate de Barium Titanate zirconates de Plomb	$\text{BaTiO}_3$	Piezzo électrique

### Quelques applications de céramiques techniques

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

50

## Céramiques diélectriques

Un matériau diélectrique est un matériau isolant, qui ne possède pas de charges libres (électrons ou ions) qui peuvent se mouvoir librement à l'intérieur du matériau d'où le nom du diélectrique.

Dans les composés diélectriques les charges ne sont pas libres de se déplacer comme dans un métal mais, sous l'action d'un champ électrique, leurs charges positives vont avoir tendance à bouger légèrement selon la direction du champ et leurs charges négatives selon la direction opposée, créant des dipôles électriques +/- induits, orientés parallèlement au champ.

Habituellement, une fois le champ électrique annulé, les charges reprennent leur position d'équilibre et la polarisation disparaît ; ce sont des matériaux paraélectriques. Parfois des dipôles électriques spontanés persistent même en l'absence du champ électrique ; c'est le cas des cristaux pyroélectriques et ferroélectriques.

## Classification des matériaux diélectriques:

Les diélectriques sont classées généralement en trois classes:

**Matériaux piézoélectriques:** Ils ont la propriété de convertir de l'énergie mécanique en énergie électrique.

**Matériaux pyroélectriques :** sont des matériaux dans lesquels un changement de température entraîne une variation de polarisation électrique.

**Matériaux ferroélectriques:** Ces matériaux possèdent une polarisation spontanée pouvant être modifiée et renversée par l'application d'un champ électrique, ces matériaux constituent un sous groupe des matériaux pyroélectriques.

## Application- Condensateur

Le condensateur appartient à la famille des composants passifs. Il est principalement caractérisé par sa capacité:  $C=Q/\Delta V$

Q: la charge portée par l'armature du condensateur (en coulomb).

$\Delta V$ : la différence de potentiel imposée entre les deux armatures (exprimée en Volts).

Unité de C est le farad (F).

Le condensateur permet d'emmagasiner une énergie électronique entre les 2 électrodes de surface S séparée par un corps possédant les propriétés isolantes et diélectriques d'épaisseur e et de permittivité relative  $\epsilon_r$ .

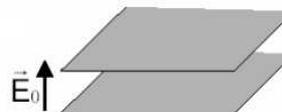
Les performances électroniques dépendent de la nature du diélectrique, de la structure électrode-isolant-électrode, de la forme et de la position des connexions.

## Constante diélectrique :

La constante diélectrique ( $\epsilon$ ) d'un matériau traduit la capacité de stockage des charges électriques à l'intérieur de ce matériau. La capacité d'un condensateur plan vide est donnée par la relation :

$$c_0 = \epsilon_0 \frac{S}{e}$$

$\epsilon_0$  : constante diélectrique du vide



condensateur sans diélectrique

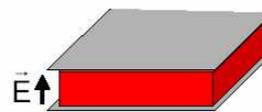
Lorsque on introduit un matériau diélectrique entre les armatures d'un condensateur sa capacité devient :

$$c = \epsilon \frac{S}{e}$$

$\epsilon$  : constante diélectrique du matériau

La permittivité diélectrique relative est définie par :

$$\epsilon_r = \frac{c}{c_0} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$$



condensateur avec diélectrique

Les condensateurs sont utilisés dans tous les domaines de l'électronique, télécommunication, informatique, automobile, électrotechnique, spatial,... Ils sont classés en trois grandes familles technologiques:

- Les condensateurs électroniques.
- Les condensateurs à diélectriques souples.
- **Les condensateurs céramiques.**

**Un condensateur céramique** est un condensateur pour lequel le diélectrique est un matériau inorganique fritté à haute température (une céramique).

Ces matériaux sont généralement des composés à base d'oxyde de structure souvent dérivées de la pérovskite (titanates de baryum, strontium, calcium, plomb).

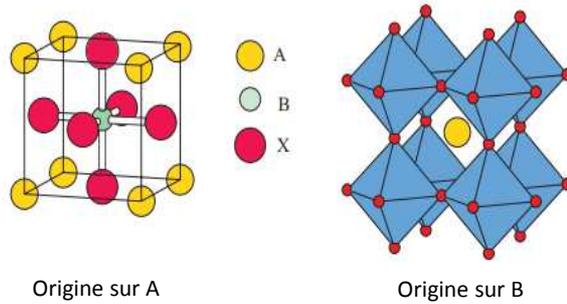
Les condensateurs céramiques présentent de nombreux avantages tels que leurs caractéristiques diélectriques (perte diélectriques réduites, importante résistivité d'isolement, capacités relativement élevées) et leur large plage d'utilisation en fréquences.

### Les pérovskites

La pérovskite désigne à l'origine le minéral  $\text{CaTiO}_3$ , décrit par Gustav Rose en 1839 et nommé ainsi en hommage au minéralogiste russe Lev Alexeïevitch Perovski. Par extension, le nom de pérovskite désigne un type structural dérivé de celui de  $\text{CaTiO}_3$ .

Les matériaux à structure pérovskite ont pour formule générale  $\text{ABX}_3$ . Typiquement, le site A est occupé par un ou des cations de rayon ionique élevé ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  ...) comparativement à celui ou ceux occupant le site B ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  ...). Les anions X sont généralement l'ion oxygène  $\text{O}^{2-}$  ou fluorure  $\text{F}^-$ .

Les pérovskites sont généralement représentées par un empilement d'octaèdres  $BX_6$  liés entre eux par leurs sommets. Les cations B sont en coordination 6 et les cations A localisés dans la cavité cuboctaédrique formée par 8 octaèdres  $BX_6$ .



M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

57

### Condition de stabilité d'une structure pérovskite

Goldschmidt a étudié la stabilité des structures pérovskites en utilisant des critères géométriques. En effet, ces structures sont soumises à des conditions bien définies entre les dimensions des rayons des atomes A, B et O. Ainsi le facteur de tolérance a été défini par la relation:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

Où  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$  sont les rayons ioniques associés respectivement aux cations A ou B et à l'oxygène. La structure pérovskite est stable lorsque  $0,75 < t < 1,06$ . la maille cubique idéale correspond à la valeur  $t = 1$ .

$t < 0.75$ ilménite	<b>0.75 &lt; t &lt; 1.06 pérovskite</b>			$t > 1.06$ hexagonal
	0.75 < t < 0.95 Distorsion Orthorhombique	0.96 < t < 0.99 Distorsion rhomboédrique	0.99 < t < 1.06 cubique	

Bien qu'ils présentent tous à haute température la même structure cubique simple, l'intérêt pour ces composés réside en grande partie dans les distorsions structurales qu'ils peuvent développer à basse température.

Ces distorsions peuvent être : ferroélectrique (FE), ferromagnétique (FM), antiferroélectrique (AFE), antiferromagnétique (AFM),...etc.

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

58

## Propriétés des pérovskites

Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide ; (train à sustentation magnétique).

Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance).

Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible. Les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés. C'est aussi la raison pour laquelle on les appelle aussi les **caméléons chimiques**.

## La pérovskite BaTiO<sub>3</sub>

- Le titanate de baryum, de formule BaTiO<sub>3</sub> est un composé très intéressant , aussi bien d'un point de vue théorique (structure simple) que d'un point de vue pratique (composé chimiquement est mécaniquement stable qui présente des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques dans un large domaine de température incluant la température ambiante).
- Il possède une constante diélectrique élevée qui permet de réduire la taille des condensateurs.
- C'est un composé utilisé dans la réalisation de condensateurs céramiques de forte capacité à structure multicouche.
- Il est le premier oxyde ferroélectrique simple connu et reste aujourd'hui un matériau modèle pour l'étude de la ferroélectricité.

La céramique BaTiO<sub>3</sub>: BT possède plusieurs transformations allotropiques (changement de structure cristalline)

- Au dessus de point de curie ( $T_c = 127^\circ\text{C}$ ) la structure est cubique, et la céramique BT est paraélectrique.
- $0^\circ\text{C} < T < T_c$ , la structure est tétragonale (quadratique), la céramique BT est ferroélectrique, elle possède une polarisation spontanée selon la direction (001).
- $-70^\circ\text{C} < T < 0^\circ\text{C}$ , la structure est orthorhombique, la céramique BT est ferroélectrique et possède une polarisation spontanée le long de la direction (011).
- $T < -70^\circ\text{C}$ , la structure est rhomboédrique, la céramique BT est ferroélectrique et la polarisation est selon la direction (111).

**Point de curie:** ou température de curie  $T_c$  c'est la température à laquelle le matériau perd son aimantation permanente.

## II-2-2 Les verres

- Les verres constituent un groupe de céramiques bien connu .
- Matériau connu depuis plusieurs milliers d'années .
- Maîtrisé par les égyptiens et les phéniciens .
- Les qualités principales de ces matériaux sont leur propriétés optiques (transparence du verre due à la structure amorphe) et thermiques (résistance aux chocs thermiques), facilement recyclable (faible impact sur l'environnement) et le fait qu'ils sont relativement faciles à fabriquer.

**Verres naturels:** des verres possédant une composition voisine de celle des verres industriels courants (l'obsidienne d'origine volcanique).

**Verres industriels:** verres chalcogénures, halogénures, semi-conducteurs, métalliques, organiques et les verres d'oxydes.

## Emplois du verre



Pointe de flèches



Ancien boîte à bijoux en verre



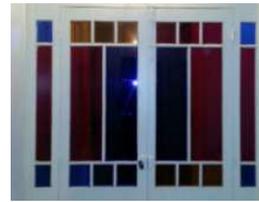
Miroir



Lampe à pétrole



Verrerie de laboratoire



Vitrage coloré

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

63

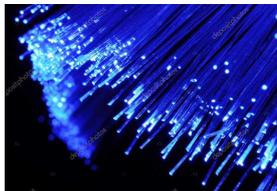
## Le verre d'aujourd'hui



Bâtiments



Transport



Télécommunication  
optique



Serre de jardin



Conversion d'énergie

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

64

### Qu'est-ce que le verre ?

Selon **American Society for Testing Materials (ASTM)** en 1945, le verre est un matériau inorganique produit par fusion, qui a été refroidi dans des conditions qui ont empêché sa cristallisation.

On peut adopter la définition du verre proposée par Zarzycki :

« Le verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse ». L'état physique correspondant est appelé état vitreux.

### Les verres oxydes

Les verres d'oxydes sont historiquement les plus anciens et industriellement les plus exploités.

Ils sont des silicates non cristallins (70% de silice  $\text{SiO}_2$ ) contenant d'autres oxydes, notamment le  $\text{CaO}$ , le  $\text{Na}_2\text{O}$ , le  $\text{K}_2\text{O}$  et le  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , qui en modifient les propriétés.

Il existe deux grandes familles de verres:

Verre ordinaire ou <b>sodo-calcique</b>	Verre boro-silicaté (résistant aux hautes températures)
70% $\text{SiO}_2$ 10% $\text{CaO}$ 15% $\text{Na}_2\text{O}$	80% $\text{SiO}_2$ 15% $\text{B}_2\text{O}_3$ 5% $\text{Na}_2\text{O}$
Vitres Bouteilles (mise en forme aisée)	Bonne tenue aux chocs thermiques Verrerie à usage alimentaire ou chimique <i>e.g.</i> Pyrex®

### Composition ( en % massique ) de quelques verres industriels

	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	PbO
Verre plat	72,5		1,5	13	0,3	9,3	3	
verre à bouteilles	73		1	15		10		
"pyrex"	80,6	12,6	2,2	4,2		0,1	0,05	
fibre de verre	54,6	8,0	14,8	0,6		17,4	4,5	
"cristal"	55,5				11			33
verre de lampes	73		1	16	1	5	4	

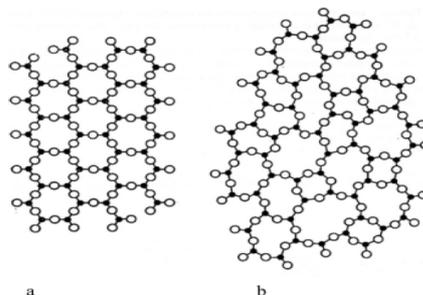
M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

67

### Structure des verres

Le verre est un matériau amorphe, c'est-à-dire non-cristallin (il n'existe pas d'ordre à grande distance). Il possède un réseau tridimensionnel, semblable à celui du cristal, mais dans lequel seul l'ordre à courte distance est conservé.

Dans un verre ordinaire on trouve un assemblage de tétraèdres (SiO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>, avec un atome de silicium au centre.



Structure bidimensionnelle: (a) SiO<sub>2</sub> cristallin; (b) SiO<sub>2</sub> amorphe

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

68

### Silice SiO<sub>2</sub> cristalline

Tétraèdres SiO<sub>4</sub> (brique de l'édifice)  
Empilement régulier de ces briques  
Ordre à courte et longue distance

### Silice SiO<sub>2</sub> vitreuse

Tétraèdres SiO<sub>4</sub> (brique de l'édifice)  
Empilement anarchique de ces briques  
Ordre à courte distance

### l'état vitreux

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.

Lorsqu'on refroidit un liquide, en général, son volume diminue. Dans le cas normal il se produit, à la température de fusion  $T_f$ , une cristallisation avec diminution du volume.

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

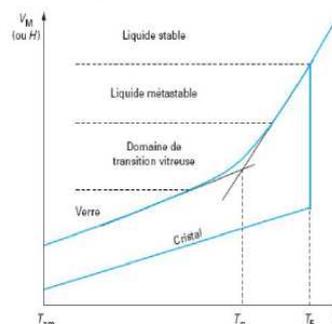
69

Partant de la phase liquide à haute température:

- Le volume molaire  $V_M$  (ou l'enthalpie  $H$ ) décroît avec la température.
- A une température inférieure à la température de fusion, pour un traitement de durée infinie, le liquide sera transformé en un cristal dont le volume molaire (ou l'enthalpie) est bien plus faible que celui du liquide surfondu correspondant.
- Si le refroidissement est continu et rapide depuis l'état liquide stable jusqu'à très basse température, le liquide passe dans un domaine de température où il se trouve dans un état de surfusion.
- C'est cet état métastable qui va progressivement se figer pour donner naissance au verre à température ambiante.

Le passage continu du liquide surfondu au verre est appelé domaine de transition vitreuse.

La température de transition vitreuse  $T_g$  – plus exactement la température fictive – est définie comme l'intersection des courbes  $V(T)$  extrapolées à partir du liquide et du verre solide.



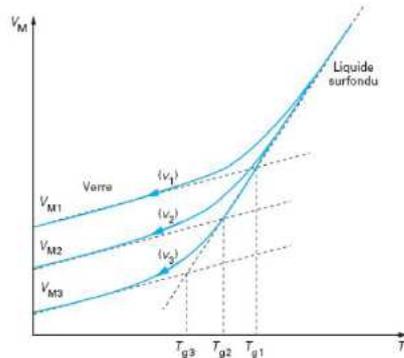
Variation du volume spécifique avec la température

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

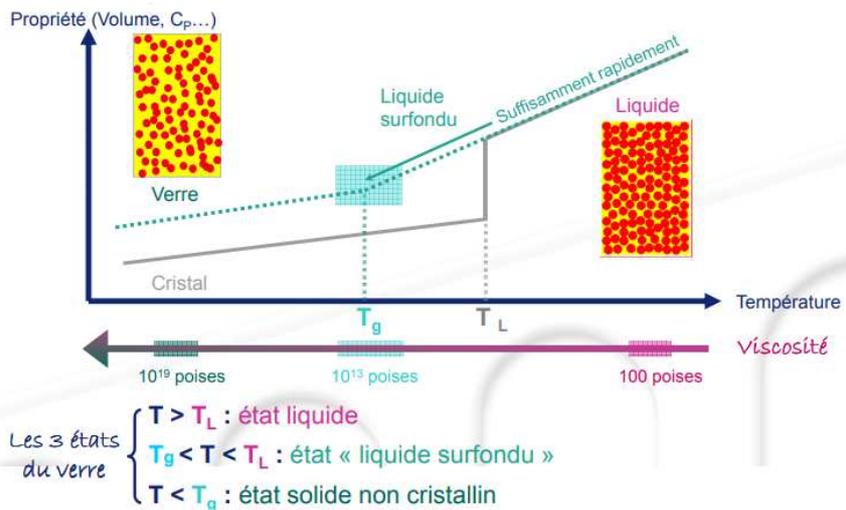
70

Le domaine de la transition vitreuse s'étend sur un intervalle de température dépendant de la nature du verre et de la vitesse de refroidissement.

Plus la vitesse de refroidissement est élevée et plus la transformation s'effectue à haute température. L'inverse est vrai pour un refroidissement lent.



Influence de la vitesse de refroidissement  $V_1 > V_2 > V_3 \rightarrow T_{g1} > T_{g2} > T_{g3}$



L'existence de la transition vitreuse peut être mise en évidence par l'analyse calorimétrique différentielle (DSC).

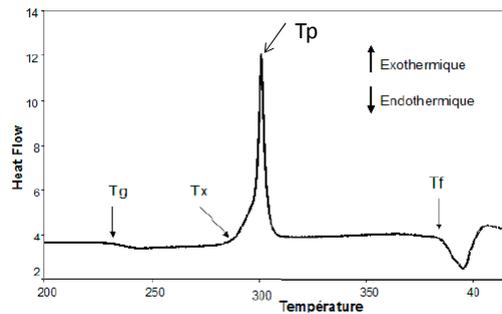
L'analyse (DSC) d'un verre nous permet de déterminer les quatre températures caractéristiques du matériau.

**T<sub>g</sub>** : température de transition vitreuse

**T<sub>x</sub>** : température de début de cristallisation

**T<sub>p</sub>** : température au sommet de l'exotherme de cristallisation

**T<sub>f</sub>** : température de fusion



M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

73

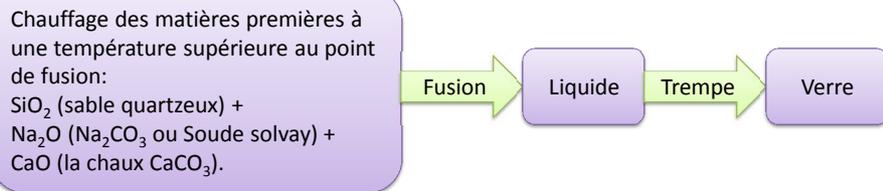
- Au début: aucun flux thermique, le thermogramme présente un palier appelé ligne de base.
- A T<sub>g</sub>: Déviation qui traduit un changement de capacité calorifique (passage du C<sub>p</sub> de solide au C<sub>p</sub> de liquide) correspond à la transition vitreuse.
- Avant la température de transition vitreuse T<sub>g</sub>, la viscosité du verre est infinie (état solide), à T<sub>g</sub> la viscosité est de 10<sup>13</sup> poises (définition de la T<sub>g</sub>) et au-delà, la viscosité diminue continûment et progressivement avec la température.
- Lorsque la viscosité devient faible, la mobilité des atomes est telle qu'ils peuvent avoir la possibilité de créer un réseau ordonné : c'est la cristallisation (elle se caractérise en analyse thermique par un pic exothermique).

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

74

## Fabrication du verre

La plupart des verres d'usage courant sont faits de silice et de produits sodocalciques.



L'aptitude à la vitrification qui désigne la tendance de la solution liquide des constituants à vitrifier au cours du refroidissement dépend de la proportion des oxydes formateurs et modificateurs dans la «composition».

### ➤ Oxydes formateurs (caractère covalent)

Il s'agit principalement du SiO<sub>2</sub>, du B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ces composés sont responsables de l'état vitreux ; en plus ils donnent la résistance mécanique, ainsi que la résistance aux acides ; leur coefficient de dilatation thermique est très bas.

### ➤ Oxydes modificateurs (caractère ionique)

Il s'agit d'oxydes :

- alcalins (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O), qui diminuent le point de fusion. K<sub>2</sub>O augmente la brillance du verre.
- métaux bivalents CaO, BaO, PbO, MgO, qui augmentent la stabilité chimique.
- métaux trivalents Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui augmentent la résistance aux agents chimiques.

### ➤ Substances colorantes

Les oxydes de fer et de chrome apportent une couleur verte, ceux de nickel : grise, ceux de manganèse : violette, ceux de cobalt : bleue, ceux de cuivre : rouge ou verte... La couleur ambre, qui protège des rayonnements UV, est donnée par des sulfures de fer (III), en milieu réducteur.

## Etapes de fabrication du verre

Le cycle d'opérations au cours duquel le mélange vitrifiable est transformé en verre fondu apte à être mis en forme comprend trois étapes: **La fusion, l'affinage-homogénéisation et la braise.**

**La fusion:** Pour les verres courants, suivant la nature de la composition, la température est progressivement amenée à 1300-1400°C. Au cours de cette montée en température, la composition enfournée subit diverses transformations: déshydratation, dissociation des carbonates et sulfates avec dégagement de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ , fusion de certains composants.

**L'affinage-homogénéisation:** Le verre fondu n'est pas homogène, de plus, il contient de nombreuses bulles de gaz qui se trouvent piégés dans le liquide à forte viscosité. Ces bulles proviennent de la dissolution des composants, de l'atmosphère du four, de la réaction avec les réfractaires,... Pour éliminer ces inclusions, on procède à l'affinage.

- Augmentation de la température (1450 à 1550 °C pour les verres courants) du verre pour diminuer sa viscosité. la vitesse ascensionnelle des bulles augmente ce qui favorise l'homogénéisation.
- L'agitation mécanique «guinandage» et l'insufflation d'air ou de vapeur d'eau par en dessous du bain «bouillonnage» sont également employés.
- Enfin des agents affinant tels que  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{As}_2\text{O}_3$  sont ajoutés : affinage chimique.

**La braise:** Le verre en fin d'affinage possède une viscosité trop faible pour pouvoir être mis en forme. Pour augmenter sa viscosité il est refroidi jusqu'à la température adéquate (1000-1200°C pour les verres courants).

Les trois étapes de l'élaboration: fusion, affinage-homogénéisation et braise, sont contrôlées par la viscosité.

## Formage du verre

Le rapport entre la **viscosité** et la température joue un rôle important en matière de formage des verres.

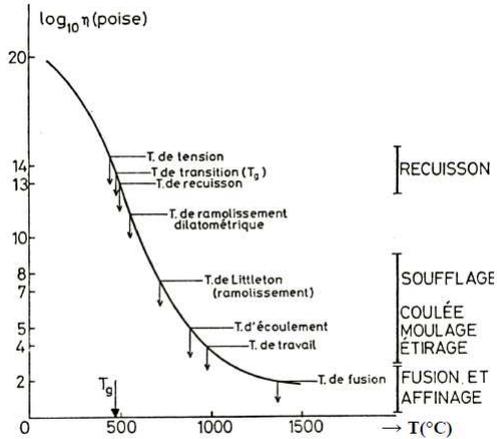
Viscosité  $\eta$  des points fixes

Désignation des points fixes	$\eta$ (Poise)
Température de fusion	$10^2$
Température de travail	$10^4$
Température d'enfoncement	$10^{4,22}$
Température d'écoulement	$10^5$
Température de ramolissement (point de Littleton)	$10^{7,6}$
Température de ramolissement dilatométrique	$10^{11,3}$
Température de recuisson	$10^{13}$
Température de transition	$10^{13}$
Température de tension	$10^{14,5}$

**T<sub>f</sub>**: température à laquelle le verre devient liquide.

**T<sub>g</sub>**: température à laquelle le verre devient solide.

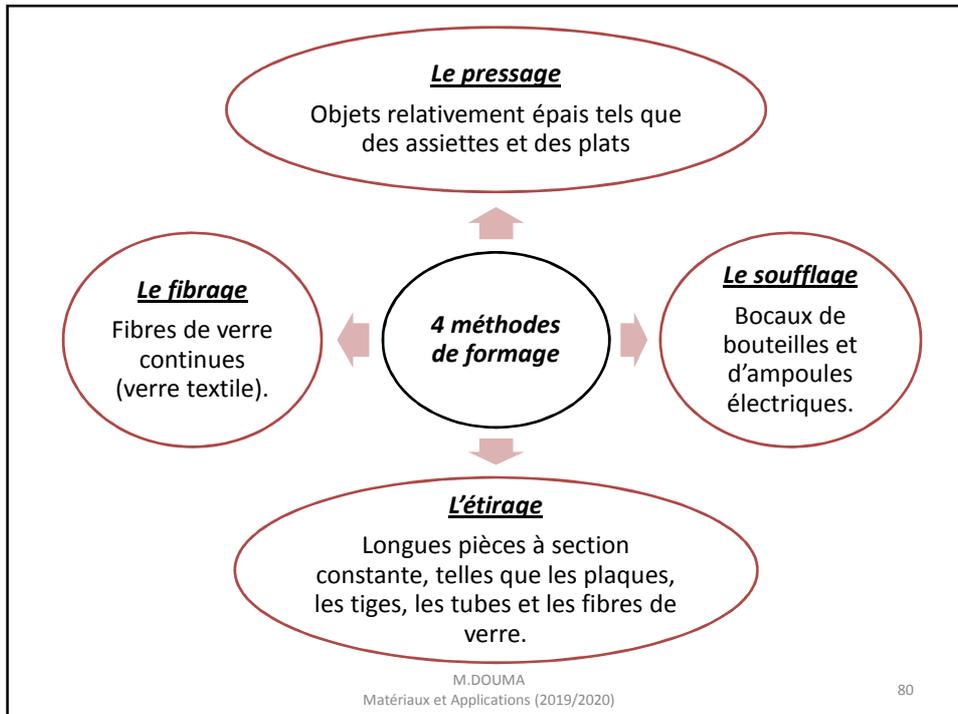
Entre **T<sub>f</sub>** et **T<sub>g</sub>** le verre est visqueux et peut être travaillé.



Variations de la viscosité d'un verre silico-sodo-calcique industriel en fonction de la température

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

79



M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

80

## II-2-3 Les ciments et liants

### Historiques

- Les Grecs sont les premiers constructeurs à employer la chaux obtenue par cuisson du calcaire.
- Les Romains améliorent la technique de la chaux en y ajoutant des cendres volcaniques et des briques pilées et obtiennent ainsi un liant hydraulique, intermédiaire entre une chaux et un véritable ciment.
- **1756**: l'ingénieur britannique John Smeaton entreprit des expériences avec des mortiers en eau douce et en eau salée. Il découvrit ainsi que du ciment fait de pierre calcaire contenant une forte proportion d'argile durcissait sous l'eau.
- **1817**: le Français Louis Vicat, étudiant scientifiquement et non plus empiriquement, comme ses prédécesseurs, les chaux hydrauliques, découvrit les principes chimiques des ciments et définit leurs règles de fabrication.
- **1824**: L'Anglais Joseph Aspdin fait breveter le ciment "Portland", obtenu à partir d'un procédé de calcination combinant la cuisson de calcaire et d'argile dans des fours alimentés au charbon. La dénomination "Portland", due simplement à la similarité de couleur et de dureté avec la pierre de Portland (Sud de l'Angleterre), est à l'heure actuelle toujours employée dans l'industrie.

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

81

### Définitions

**Le ciment**: est un liant hydraulique, c'est à dire une matière inorganique finement moulue qui mélangée avec de l'eau, forme une pâte faisant prise et durcissant progressivement au cours du temps.

Ainsi, ce liant dit "hydraulique" permet d'agglomérer des substances variées appelées agrégats ou granulats.

**liants hydrauliques**: Ciment, plâtre et chaux.

**Le plâtre**: matériau traditionnel du bâtiment  
Cuisson du  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O} + 3/2\text{H}_2\text{O}$  (vapeur)  
La déshydratation plus ou moins complète du gypse soit toujours la base de la fabrication des plâtres.

**La chaux**: CaO est obtenue par cuisson du calcaire  $\text{CaCO}_3$   
Cuisson du  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

**Ciment**



**plâtre**



**Chaux**



M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

82

Le ciment est un matériau destiné à faire du béton pour des applications diverse.

La composition classique du ciment est de 80 % de calcaire et 20 % d'argile. Ces deux éléments sont broyés, cuits à très haute température (1450 °C), puis le résultat (le clinker) est à nouveau broyé. Lors de ce second broyage, des ajouts peuvent être faits afin d'optimiser certaines caractéristiques comme la prise du ciment.

On distingue deux grandes destinations: le bâtiment et le génie civil, avec une répartition respective d'environ deux tiers/un tiers.

**Dans le domaine du bâtiment:** construction de logements neufs, entretien, rénovation et réhabilitation

**Dans le domaine du génie civil:** routes, autoroutes et les ouvrages d'art.

**Une Pâte pure** = Ciment + Eau.

**Un mortier** = Ciment + Eau + Sable (granulat fin).

**Un Béton** = Ciment + Eau + Sable + Gravier (granulat grossier).

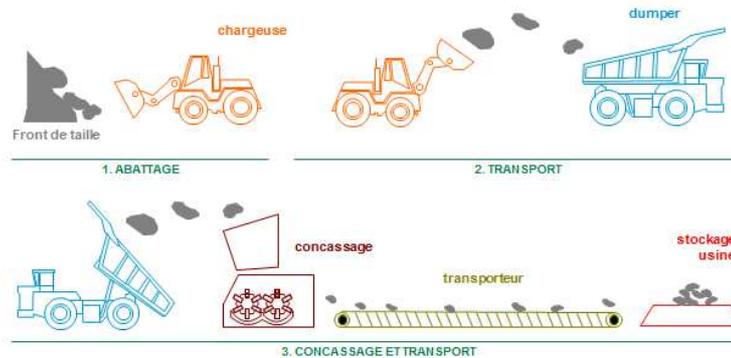
### Notation cimentière (nomenclature)

La notation cimentière utilise des lettres symbolisant les éléments principaux exprimés sous forme d'oxydes. Cela permet d'écrire les réactions chimiques de transformation de ces éléments lors de l'hydratation.

C:CaO	( la chaux)	$\bar{S}$ :SO <sub>3</sub>	( le trioxyde de soufre)
S:SiO <sub>2</sub>	(la silice)	M:MgO	(la magnésie)
A:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(l'alumine)	K:K <sub>2</sub> O	(l'oxyde de potassium)
F:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(la ferrite)	$\bar{C}$ :CO <sub>2</sub>	(dioxyde de carbone)
H:H <sub>2</sub> O	(l'eau)		

## Fabrication du ciment

### Carrière



**1/ Abattage:** les matières premières qui entrent dans la fabrication du ciment, essentiellement le calcaire et l'argile, sont extraites de la carrière par abattage.

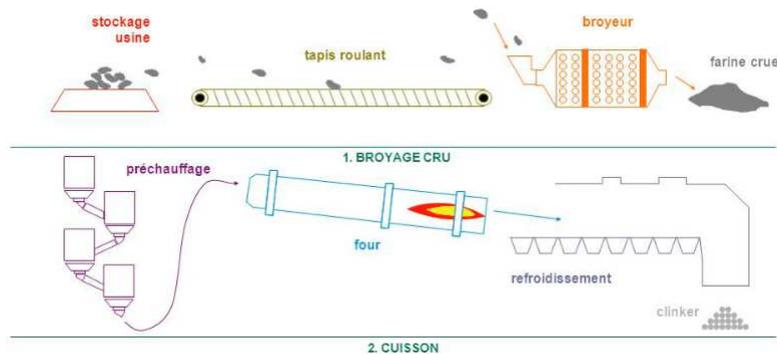
**2/ Transport:** les matières premières sont transférées dans un dumper.

**3/ Concassage et transport:** les matières premières, après concassage sont transportées à l'usine par un tapis roulant où elles sont stockées et homogénéisées.

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

85

### Broyage cru et cuisson



**1/ Broyage cru:** un broyage très fin permet d'obtenir une farine crue.

**2/ Cuisson:** la farine crue est préchauffée puis passe au four: une flamme atteignant 2000 °C porte la matière à 1500 °C, avant qu'elle ne soit brutalement refroidie par soufflage d'air. Après cuisson de la farine, on obtient le clinker, matière de base nécessaire à la fabrication de tout ciment.

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

86

### Composition du cru

Pour produire un ciment de qualité, toutes les matières premières doivent être soigneusement dosées et mélangées. Mais si elle peut varier d'une cimenterie à l'autre en fonction de la qualité du gisement, la composition du cru reste dans des proportions bien définies :

Composant du cru	Proportion
Carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ )	77 à 83 %
Silice ( $\text{SiO}_2$ )	13 à 14 %
Alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	2 à 10 %
Oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	1,5 à 5 %

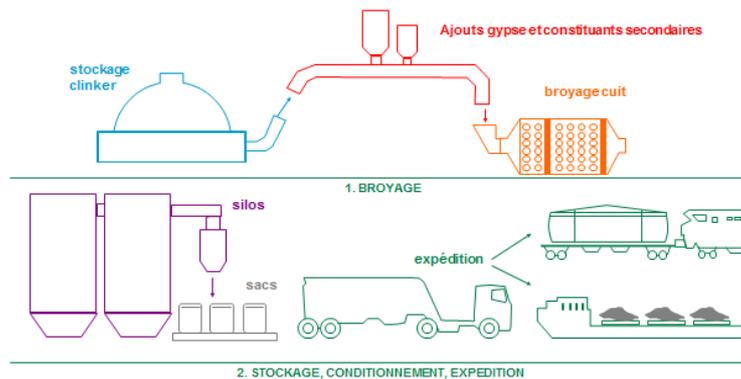
### Composition minéralogique du clinker

Composant	Formule chimique	Min	Max
Alite (silicate tricalcique) : C3S	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	45%	79,7%
Bélite (silicate bicalcique) : C2S	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	5,7 %	29,8%
Aluminate tricalcique : C3A	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	1,1%	14,9%
Aluminoferrite tétracalcique : C4AF	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	2%	16,5%
Chaux libre : C	$\text{CaO}$	0,6 %	2,8 %

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

87

### Broyage, stockage, conditionnement, expédition



**1/ Broyage:** Le clinker et le gypse sont broyés très finement pour obtenir un « ciment pur ». Des constituants secondaires (Adjuvants: cendres de centrales thermiques, laitier de haut-fourneau) sont également additionnés afin d'obtenir des ciments composés.

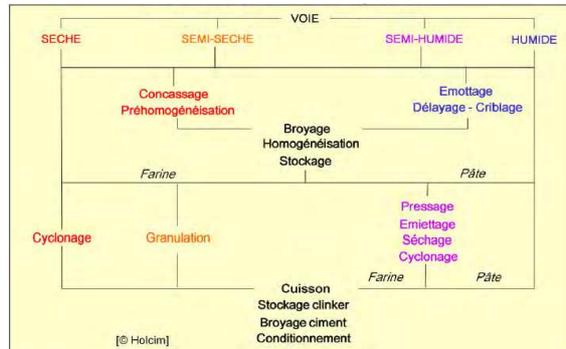
**2/ Stockage, conditionnement, expédition:** Les ciments stockés dans des silos sont expédiés en vrac ou en sacs vers leurs lieux de consommation.

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

88

## Méthodes de fabrication des ciments

Quatre voies de fabrication: sèche, humide, semi-sèche, semi-humide.



Des phases communes à tous les processus:

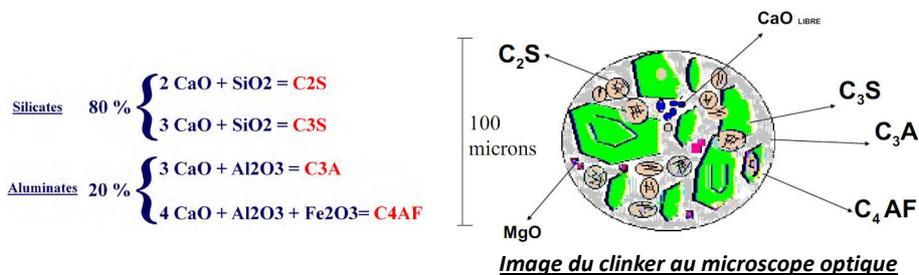
- L'extraction de la matière première, constituée de calcaire et d'argile.
- La préhomogénéisation, qui consiste à homogénéiser les différents minéraux provenant de la carrière avec des ajouts minéraux secondaires. On obtient le cru qui a la composition idéale pour obtenir une matière finale avec la composition recherchée.
- La cuisson, réalisé dans un four rotatif horizontal, qui porte à haute température le cru et le transforme en un produit fini appelé clinker.

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

89

Le **ciment Portland** contient 5 % de gypse. D'autres types peuvent être obtenus en mélangeant le clinker broyé avec d'autres constituants broyés eux aussi, qui présentent des propriétés hydrauliques ou pouzzolaniques: ce sont soit des laitiers de hauts fourneaux granulés, soit des cendres volantes ou encore des pouzzolanes naturelles ou artificielles.

### Le clinker portland:



M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

90

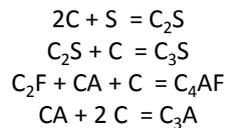
### Phénomènes physico-chimique au cours de la cuisson

- **Le préchauffage:** la température est plus petite que 700 °C. L'eau libre et combinée s'évaporent (déshydratation des argiles).
- **L'entrée du four:** la température est entre 700 et 900 °C. Le carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  se décompose pour donner  $\text{CaO}$  et  $\text{CO}_2$  selon l'équation:  
$$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$$
- **La première section du four:** la température est entre 900 et 1200 °C. La décarbonatation devient complète et il y a formation de petits cristaux rond de  $\text{C}_2\text{S}$  selon l'équation:  
$$2\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4$$
- **La deuxième section du four:** la température est entre 1200 et 1350 °C. La matière se divise en deux phases: phase liquide (Al, Fe, P, S) et phase solide (Si, Ca). Le pourcentage de  $\text{C}_2\text{S}$  augmente et une partie de cette phase réagit avec la chaux libre pour produire le  $\text{C}_3\text{S}$  selon l'équation:  
$$\text{CaO} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 = \text{Ca}_3\text{SiO}_5$$
- **La sortie du four (zone de cuisson):** la température est entre 1350 et 1450 °C. Le pourcentage de la chaux libre devient négligeable, le pourcentage de  $\text{C}_2\text{S}$  diminue et leur dimension augmente tandis que le pourcentage et le dimension du  $\text{C}_3\text{S}$  augmentent.
- **Le refroidisseur:** la phase liquide se cristallise pour donner le  $\text{C}_3\text{A}$  et le  $\text{C}_4\text{AF}$ .

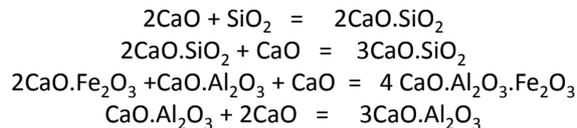
M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

91

### Réactions chimiques entre 1200 et 1450 °C : La clinkérisation



**Ou**



M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

92

## Contrôle de qualité

### I- Composition chimique du cru (Modules du cru)

#### **Facteur de saturation en chaux FSC**

Le facteur de saturation en chaux mesure le taux de chaux nécessaire pour se compiler avec la silice, l'alumine et l'oxyde de fer. Le FSC se mesure avec la formule suivante :

$$FSC = \frac{\% \text{ CaO}}{2,8 * \% \text{ SiO}_2 + 1,18 * \% \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,6 * \% \text{ Fe}_2\text{O}_3} = 0,94 \text{ à } 0,98$$

#### **Module silicique MS**

Le module silicique mesure le taux de silice par rapport au taux d'oxydes de fer et d'aluminium ensemble.

$$MS = \frac{\% \text{ SiO}_2}{\% \text{ Al}_2\text{O}_3 + \% \text{ Fe}_2\text{O}_3} = 1,9 \text{ à } 3,2$$

#### **Module aluminoferrique MAF**

Sa valeur caractérise la nature de la phase fondue, contenant la presque totalité des deux oxydes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

$$MAF = \frac{\% \text{ Al}_2\text{O}_3}{\% \text{ Fe}_2\text{O}_3} = 1,5 \text{ à } 2,5$$

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

93

## Contrôle de qualité

### II- Composition en minéraux principaux d'un clinker

Les formules de Bogue sont utilisées mondialement pour calculer la composition minéralogique d'un clinker ou d'un ciment . Ce calcul fait l'hypothèse de la formation de réseaux cristallins bien définis, et ne tient pas compte des oxydes secondaires apportés par les matières premières.

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

94

Pour un clinker Portland ordinaire, la composition minéralogique est définie par les formules suivantes et calculée à partir de la composition chimique: Formules de Bogue.

**Clinker ordinaire : Si A/F > 0.64**

$$C_3S = 4.071 \text{ CaO} - (7.602 \text{ SiO}_2 + 6.718 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 1.43 \text{ Fe}_2\text{O}_3)^*$$

$$C_2S = 2.867 \text{ SiO}_2 - 0.7544 C_3S$$

$$C_3A = 2.65 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1.692 \text{ Fe}_2\text{O}_3$$

$$C_4AF = 3.043 \text{ Fe}_2\text{O}_3$$

**Clinker sans C<sub>3</sub>A : Si A/F = < 0.64**

$$C_3S = 4.071 \text{ CaO} - (7.602 \text{ SiO}_2 + 4.479 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 2.859 \text{ Fe}_2\text{O}_3)^*$$

$$C_2S = 2.867 \text{ SiO}_2 - 0.7544 C_3S$$

$$C_3A = 0$$

$$\text{Solution Solide (C}_4\text{AF + C}_2\text{F)} = 2.10 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 1.702 \text{ Fe}_2\text{O}_3$$

(\* pour le calcul de C<sub>3</sub>S dans les ciments, 2.852 SO<sub>3</sub> est ajouté aux parenthèses dans les équations)

## **Normalisation des ciments**

### **Principe de dénomination normalisée**

La dénomination d'un ciment suit le principe suivant :

**1/** type de ciment : CEM I à CEM V

I : ciments Portland, II : ciments Portland composés, III : ciments de haut fourneau,

IV : ciments pouzzolaniques, V : ciments au laitier et aux cendres.

**2/** classe de ciment : A, B ou C suivant les proportions de clinker.

**3/** nombre de constituants autre que le clinker : rien = un seul constituants - M = au moins deux constituants

**4/** la nature des constituants autres que le clinker

**5/** la classe de résistance à long terme du ciment (32,5 - 45 - 52,5 MPa)

**6/** la classe de résistance à court terme du ciment : I = faible - N = normale ou ordinaire - R = élevée

**7/** la certification CE

**8/** les spécification complémentaires : PM = Ciment Prise Mer = pour travaux à la mer - ES = Ciment pour travaux en Eaux à haute teneur en Sulfates - CP1 ou CP2 = Ciment à teneur en sulfures limitée

**9/** pour bétons précontraints.

**10/** le marquage NF

**Exemple:**

**CEM II /A -LL 32,5 R CE CP2 NF**

**CEM II** : Ciment de type 2

**A** : Contenant 80 à 94% de clinker

**LL** : contenant 6 à 20% de fine calcaire à moins de 0,5% de carbone organique

**32,5** : de 32,5 de résistance caractéristique à 28 jours

**R** : à durcissement rapide

**CE** : possède un certificat de conformité CE

**CP2** : à teneur en sulfate limitée

**NF** : certifié conforme à la marque NF

**Hydratation du ciment**

L'hydratation est l'ensemble des réactions chimiques qui s'effectuent lors et après le mélange du ciment avec l'eau.

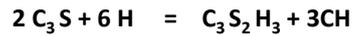
Ces réactions sont régies par les phénomènes de dissolution- précipitation et entraînent, après une période dite "dormante" (dissolution des aluminates et des silicates), la prise puis le durcissement du ciment.

Ces réactions s'accompagnent d'un dégagement de chaleur plus ou moins important selon le type de ciment.

Pour comprendre les changements chimiques et physiques qui se produisent au cours de l'hydratation du ciment portland, il est essentiel d'étudier séparément les réactions des silicates et des aluminates.

### **I/ Hydratation du silicate tricalcique (C<sub>3</sub>S) (Alite) :**

Le C<sub>3</sub>S est le constituant majeur du clinker (50 à 70% de sa masse). Il confère rapidement au ciment une résistance élevée, son hydratation n'évolue pratiquement plus après 28 jours.

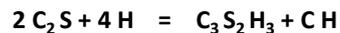


**Silicate de Calcium Hydraté ou C-S-H:** Les C-S-H (un gel) assurent les caractéristiques de cohésion des matériaux cimentaires et contribuent essentiellement à la résistance mécanique.

**La Portlandite Ca(OH)<sub>2</sub> ou CH:** Joue un rôle primordial sur la durabilité du béton.

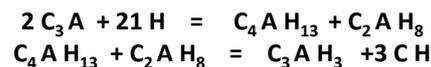
### **II/ Hydratation du silicate bicalcique C<sub>2</sub>S (Bélite) :**

Il représente 15 à 30% de la masse du clinker. Les mécanismes et les produits d'hydratation du silicate bicalcique sont similaires à ceux dérivés de C<sub>3</sub>S.



### **III/ Hydratation de l'aluminate tricalcique C<sub>3</sub>A:**

Le C<sub>3</sub>A est le constituant le plus réactif du clinker. Il réagit très rapidement avec l'eau pour donner des hydrates métastables (C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>, C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>) qui se transforment en un aluminate de calcium hydraté C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>.



Le C<sub>3</sub>A contribue à la prise de la pâte de ciment. En l'absence de gypse, l'hydratation du C<sub>3</sub>A est extrêmement rapide, exothermique et perturbe l'hydratation des silicates. Il s'en suit un phénomène de prise très rapide, empêchant la mise en œuvre du matériau.

Pour remédier à cela, les cimentiers incorporent systématiquement du gypse dans la composition de leur ciment. Ainsi, la réaction des aluminates avec le sulfate contenu dans le gypse, forme de l'ettringite (tri sulfo-aluminate de calcium hydraté) qui précipite en masse autour du grain de  $C_3A$  et inhibe sa dissolution.



#### IV/ L'hydratation du $C_4AF$ :

L'hydratation du  $C_4AF$  est semblable à celle du  $C_3A$ , mais la vitesse de réaction est plus lente et les hydrates formés contiennent du fer. Le  $C_4AF$  a pour rôle de réduire la température de formation du clinker

**En présence du sulfate**

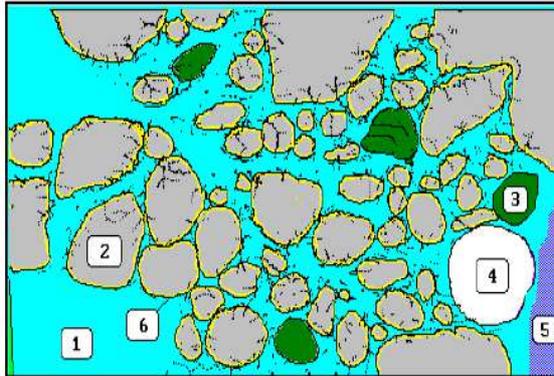


### **Produits d'hydratation**

Une pâte de ciment Portland hydraté contient approximativement 15 à 25 % (en masse) de portlandite, 60 à 70 % de C-S-H et 5 à 15 % de phases aluminates.

L'hydratation du  $C_3S$  et  $C_3A$  provoque un effet thermique important dès les premières échéances.

## Enchainement des étapes d'hydratation du ciment



5 microns

1 - WATER	3 - GYPSUM	5 - SAND
2 - CLINKER	4 - AIR VOID	6 - HYDRATES

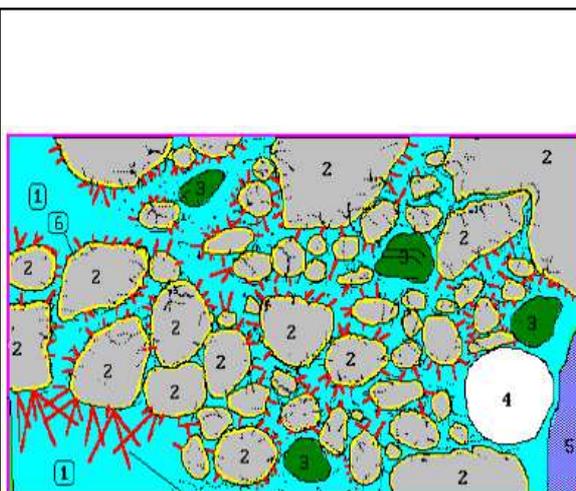
### Pâte de ciment à T = 1 heure

#### Mouillage:

Hydratation superficielle instantanée des particules lorsqu'elles entrent en contact avec l'eau.

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

103



5 microns

1 - WATER	3 - GYPSUM	5 - SAND
2 - CLINKER	4 - AIR VOID	6 - HYDRATES

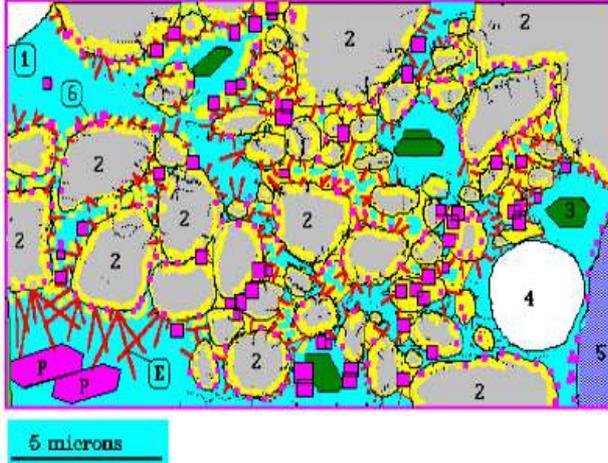
### Pâte de ciment à T = 2 heure

Formation d'une couche de CSH en surface des grains.

Réaction du  $C_3A$  avec l'eau et le sulfate de calcium pour former de l'ettringite

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

104

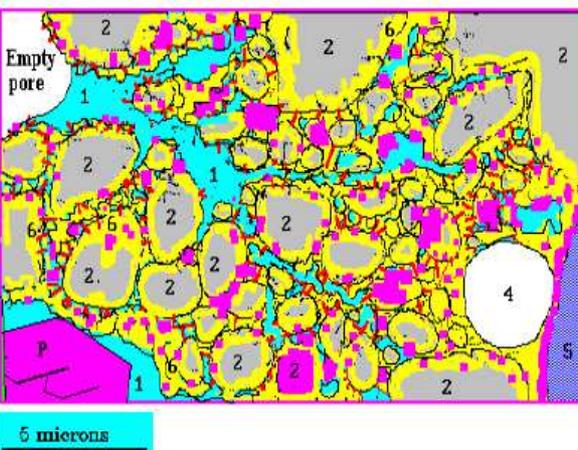


**Pâte de ciment à T = 5 heure**

Fin de la période dormante avec la précipitation de la portlandite qui joue le rôle de gâchette de la prise.

Période d'accélération des silicates.

Poursuite formation d'ettringite.



**Pâte de ciment à T = 24 heure**

**Durcissement**

La porosité se remplit progressivement de CSH.

Les résistances se développent.

Les dimensions des capillaires contenant l'eau diminuent.

Les sulfates sont épuisés, et il y a conversion de l'ettringite en monosulfoaluminate de calcium ( $C_4ASH_{12}$ ).

## II-3 Les matériaux polymères

### Définitions

- **les polymères** sont constitués d'un grand nombre d'unités fondamentales, les monomères, lesquels sont des molécules organiques dont le noyau est essentiellement constitué d'un atome de carbone (ou de silicium, dans le cas des polymères siliconés).
- Ces **monomères** sont les éléments de base de tous les polymères de poids moléculaire élevé, qu'il s'agisse des macromolécules biologiques qu'on trouve dans les organismes vivants (ADN, ARN, collagène, etc), des polymères synthétiques (plastiques, élastomères, etc) ou des polymères naturels (cellulose, caoutchouc naturel ou latex, protéine, laine, etc).
- **Macromolécule**: grande molécule constituée d'unités qui se répètent et qui dérivent de monomères.
- **La polymérisation** : réaction qui assemble les monomères en macromolécules.

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

107

### Exemple de polymères usuels

- Le polymère le plus utilisé est le **polyéthylène**  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$   $\star \left( \begin{array}{c} \text{C} - \text{C} \\ | \quad | \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array} \right)_n \star$   
C'est le matériau d'emballage par excellence.



- Le deuxième polymère fort utilisé est le **polypropylène PP**  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$   $\star \left( \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} - \text{C} \\ | \quad | \\ \text{H}_2 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right)_n \star$

C'est un plastique dur. On le retrouve dans tous les matériaux de plomberie.



M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

108

➤ Le **polychlorure de vinyle PVC**



On l'utilise pour la fabrication des chaussures synthétiques et des tuyaux de canalisation etc.



➤ Le **polytétrafluoroéthylène PTFE**



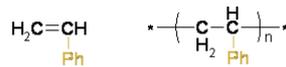
Ce polymère est plus connu sous le nom de **Téflon®** (anti-adhésif).



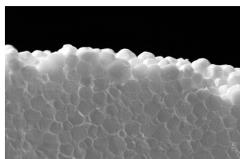
M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

109

➤ Le **polystyrène PS**

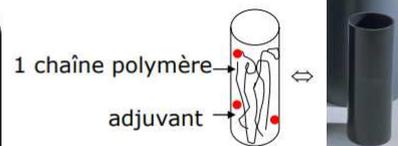


Isolant synthétique, emballage



matière plastique = **polymère** + adjuvants

polymère = constituant principal de la MP  
matrice de la MP



M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

110

## Les polymères synthétiques

Les matières premières des polymères synthétiques sont généralement des sous produits du charbon et du pétrole composés de molécules de faible masse molaire.

Au cours de la polymérisation, des monomères s'unissent les uns aux autres pour former chacune des macromolécules constitutives d'un polymère de masse molaire élevée.

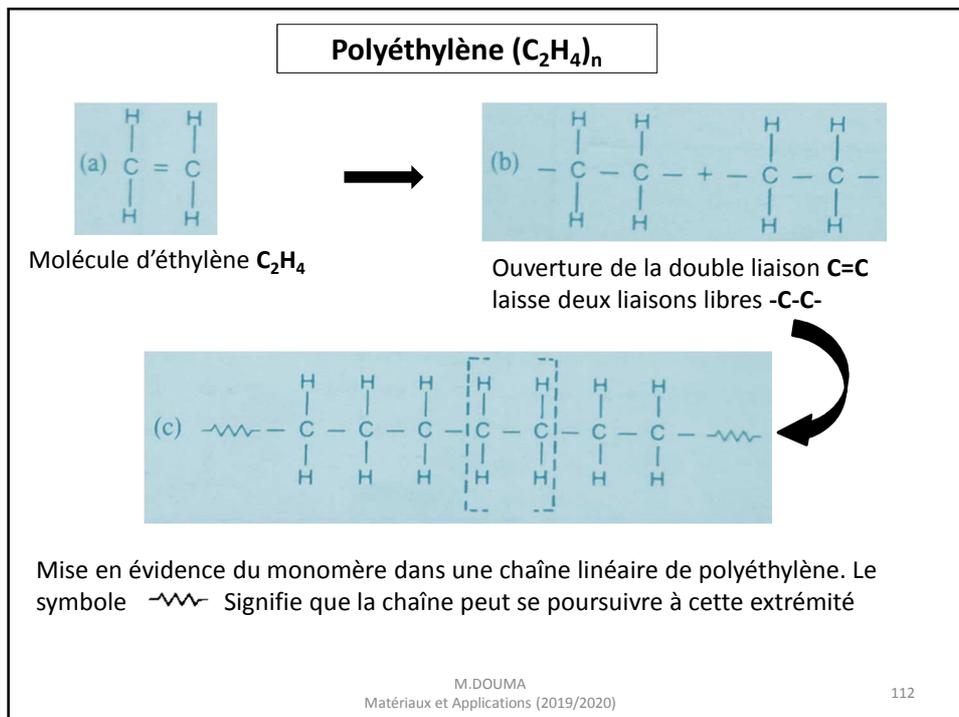
Les réactions de polymérisation se répartissent en deux catégories: la polymérisation par addition et la polycondensation.

### Polymérisation par addition

La réaction de polymérisation la plus simple est celle du polyéthylène ( $C_2H_4$ )<sub>n</sub>. C'est une réaction de polymérisation par addition, au cours de laquelle les monomères réagissent ensemble, sans engendrer aucun sous-produit de la réaction.

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

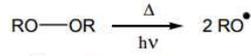
111



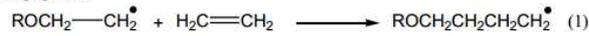
Pour obtenir une telle réaction, il faut bien entendu ouvrir la double liaison C=C du monomère : c'est un réactif chimique (appelé initiateur) qui, ajouté au monomère, permet d'ouvrir cette double liaison.

### Réactions chimique qui se produisent au cours de la polymérisation par addition

➤ Initiation



➤ Propagation



➤ Terminaison



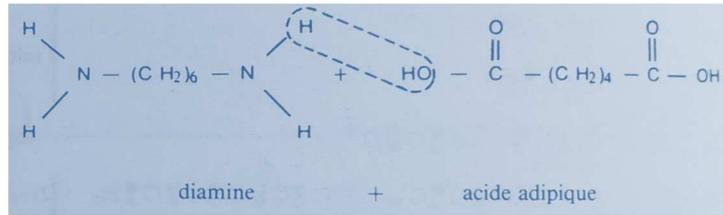
L'initiateur possède un électron libre, ou un groupe ionisé (par exemple un peroxyde organique comme le  $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ , qui attire un des deux électrons impliqués dans la double liaison C=C.

### Polymérisation par condensation (polycondensation)

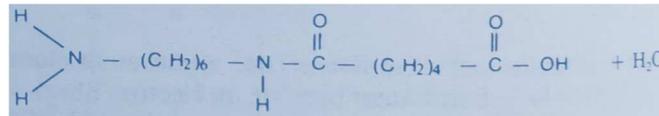
Alors que la polymérisation par addition n'engendre aucun sous-produit de la réaction (tous les atomes des monomères se retrouvent dans le polymère), la polymérisation par condensation implique des réactions chimiques qui entraînent la formation d'un sous-produit (en général, une molécule de faible poids moléculaire).

## Nylon 6-6

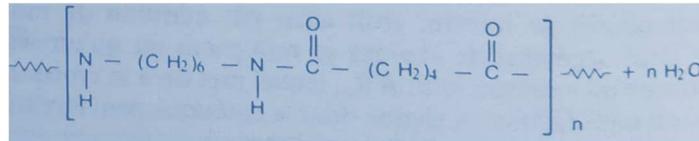
(a): Monomères en présence



(b): Formation du nylon 6-6



(c): La réaction de polymérisation peut se poursuivre



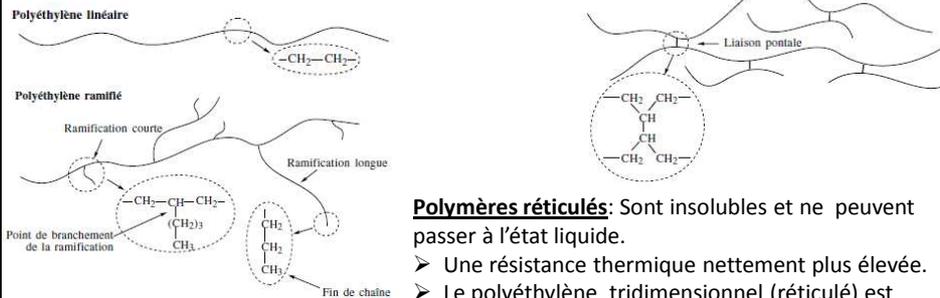
## Classement des polymères

### 1/ Par structure

On distingue :

- Les **homopolymères** : formés à partir d'un unique monomère.
- Les **copolymères** : formés à partir de monomères différents.

On distingue les polymères (cas du polyéthylène):



**Polymères linéaire et ramifié:** Sont solubles et fusibles.

**Polymères réticulés:** Sont insolubles et ne peuvent passer à l'état liquide.

- Une résistance thermique nettement plus élevée.
- Le polyéthylène tridimensionnel (réticulé) est utilisé comme isolant électrique pour les lignes électriques souterraines à haute tension (200KV).

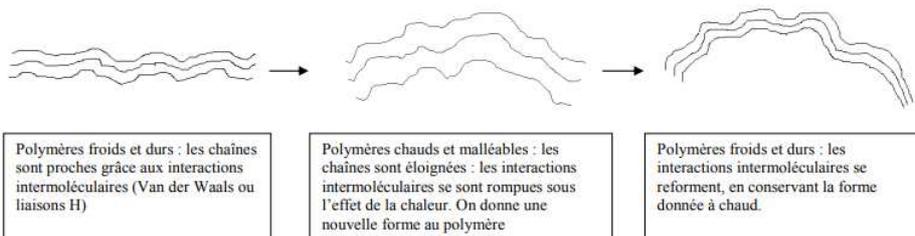
## 2/ Par propriétés thermiques et mécaniques

Les différences de propriétés résultent de la différence de structure des polymères et des interactions ou véritables liaisons entre les chaînes.

### ➤ **Polymère thermoplastique**

Sous l'effet de la chaleur, il se ramollit et devient malléable, en se refroidissant, il se durcit en conservant la forme donnée à chaud.

Explication : Les polymères thermoplastiques sont linéaires ou ramifiés.



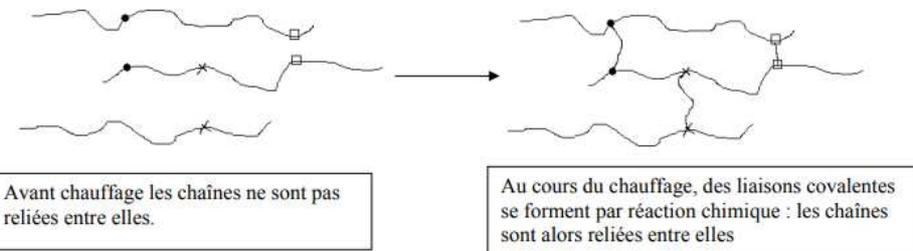
M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

117

### ➤ **Polymère thermodurcissable**

Sous l'effet de la chaleur, il devient dur et ne peut plus fondre. Une nouvelle hausse de température mènerait à une destruction du polymère.

Explication : les polymères thermodurcissables sont réticulés : ils sont obtenus par réaction chimique : les réticulations (liaisons covalentes) sont formées au cours du chauffage et ne peuvent ensuite plus être rompues.



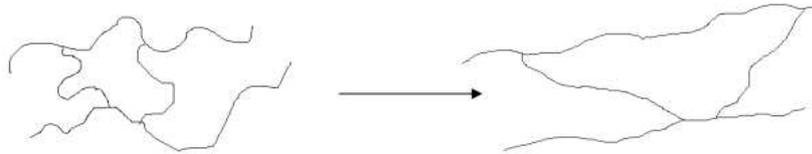
M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

118

### ➤ Les élastomères

Ils s'étirent sous l'effet d'une action mécanique et reviennent à leur forme initiale lorsque l'action mécanique cesse.

Explication : les élastomères sont des polymères réticulés.



Sans action mécanique : les chaînes sont reliées entre elles par des liaisons covalentes incassables a priori.

Avec action mécanique : les chaînes s'étirent mais sont toujours reliées entre elles grâce aux liaisons covalentes.

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

119

### Cycle de vie des polymères

**Elaboration** : des monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes.

**Formulation** : Après leur synthèse, on leur ajoute diverses substances qui modifient leur comportement, en remplissant différentes fonctions :

- Stabilisants : le polymère « pur » est fragile, il peut se dégrader facilement. L'emploi de stabilisants permet de limiter ce phénomène.
- Additifs pour faciliter la transformation : lubrifiants, agents de démoulage, etc. ;
- Colorants : pigments minéraux (dioxyde de titane) ou organiques (noir de carbone) ;
- Plastifiants : pour rendre le matériau plus souple ;
- Renforcement au choc : nodules de caoutchouc ;
- Additifs anti-combustion, etc.

**Mise en œuvre** : Elle peut se faire à partir de poudres (revêtements), de l'état fondu (cas le plus fréquent), de l'état caoutchoutique (soufflage de bouteilles) ou de l'état solide (étrirage de fibres et de films, usinage de pièces mécaniques).

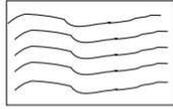
**Devenir après usage** : élimination (mise en décharge), réutilisation ou valorisation (recyclage)

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

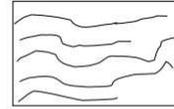
120

## Dimensions des polymères

- La plupart des réactions de polymérisation sont des processus aléatoires: toutes les chaînes ne croissent pas jusqu'à la même longueur.



polymère isomoléculaire (masse unique)  
extrêmement rare



polymère polymoléculaire  
(distribution de masses)

- Ceci nous amène à introduire la notion de **masse molaire moyenne** qui peut se définir de plusieurs façons. Ainsi, la masse molaire moyenne en nombre  $M_n$  est égale à:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

← masse totale de l'échantillon  
← nombre total de macromolécules dans l'échantillon

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

121

La masse molaire moyenne en masse  $M_w$  s'obtient en pondérant la masse molaire en fonction de la fraction en masse des macromolécules:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

Le rapport  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ , qui est appelé **indice de polymolécularité I** (polydispersité), est une mesure de la dispersion des masses molaires. Pour un polymère homogène (toutes les macromolécules ont la même masse molaire),  $I = 1$ .

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

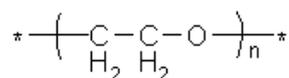
122

### Degré de polymérisation DPn:

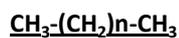
La polymérisation des monomères ne conduit pas forcément à un produit unique, c'est-à-dire que la valeur de « n » n'est pas connue à priori. Ainsi la masse molaire d'un polymère n'est pas unique et elle dépend de la valeur de « n ». Pour rendre compte de cette dispersion de masse molaire moléculaire, on définit le nombre moyen de motifs par chaîne qu'on appelle degré de polymérisation : soit M la masse molaire moyen (en nombre) du polymère et  $M_0$  la masse molaire du monomère, alors le degré de polymérisation est :

$$\overline{DPn} = M/M_0 = \overline{Mn} / \text{masse d'unité ou de motif}$$

### Exemples: effet de la taille moléculaire sur les propriétés



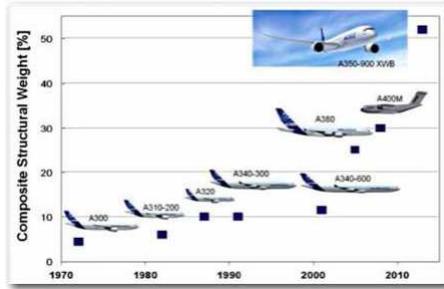
Pour une masse d'environ 400, ce polymère est un liquide de frein. Par contre, avec une masse d'environ 2000, ce polymère apparaît sous forme de poudre blanche et est utilisé dans la fabrication de médicaments.



- n = 1 -----> Gaz du propane.
- n = 3-9 -----> Essence liquide.
- n = 14-23 -----> Liquide visqueux graisses.
- n = 24-48 -----> Cire solide.
- n > 1000 -----> Polyéthylène (solides durs).

## II-4 Les matériaux composites

Présents dans quasiment tous les secteurs industriels, les matériaux composites sont largement utilisés dans l'industrie automobile, transport aérien, l'industrie nautique, ferroviaire, spatiale, le bâtiment, les sports, etc.



Evolution de la proportion de composites dans les avions commerciaux (document Airbus).

### Transport aérien

#### Il y a longtemps:

utilisations des composites en faible quantité (10% de la masse structurelle) sur des pièces non vitales.

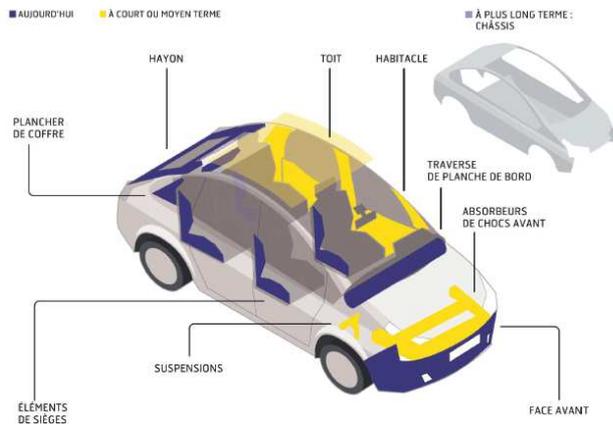
#### De nos jours:

A380 d'Airbus en contient 25%, le Dreamliner (787) de Boeing en contient 50%, l'A350-XWB devrait à son tour dépasser ces chiffres. En plus l'utilisation des composites sur des structures vitales

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

125

### Industrie automobile



La place des matériaux composites dans une automobile en **2014**



Construction classique en acier



Châssis monocoque de Lamborghini Aventador LP 700-4

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

126

### Excellentes caractéristiques

Les matériaux composites ont beaucoup d'atouts importants par rapport aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques et polymères) .

Une combinaison de propriétés assez exceptionnelle:

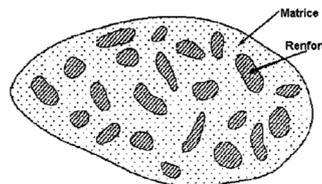
- Matériaux légers (une réduction de la consommation de carburant et des émissions de polluants), robustes, rigides et capables de résister aux chocs et à la corrosion.
- Facilité de mise en œuvre.
- Grande résistance à la fatigue (durée de vie augmentée).
- l'insensibilités à certains produits chimiques courants ( solvants, peinture, huiles, pétroles,... ).
- Une bonne isolation électrique.

### Définitions

Les composites résultent de la combinaison d'au moins deux matériaux différents. Une fois mis au point, un composite possède les propriétés les plus utiles des matériaux qui le constituent.

Un matériau composite est constitué dans le cas le plus général d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue.

La phase discontinue, appelée **renfort** ou matériau renforçant, est habituellement plus dure avec des propriétés mécaniques supérieures à celles de la phase continue, appelée **matrice**.



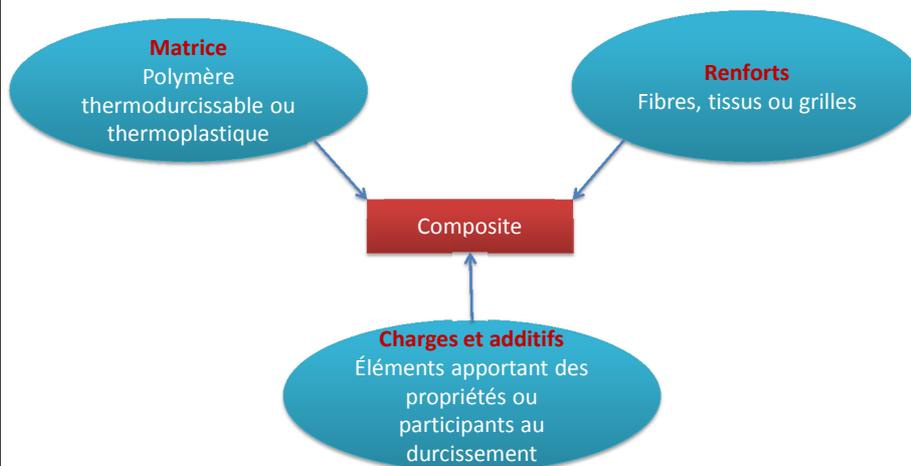
### Composites naturels :

**Le bois:** est un composite à base de cellulose et de lignine ; les fibres de cellulose, résistantes et flexibles, y sont associées à un matériau plus rigide, la lignine, qui les enveloppe et les lie.

**Le tissu osseux:** est aussi un composite qui résulte de l'association d'une substance minérale dure et cassante, l'apatite, et d'une protéine souple mais résistante, le collagène.

### Constituants des matériaux composites

Les composites ne comprennent que deux phases principales: l'une, appelée matrice, est continue et enveloppe l'autre phase, le matériau de renfort.



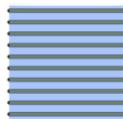
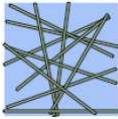
## Constituants des matériaux composites

**Le renfort:** Le renfort est généralement composé de matériau dur; il contribue à améliorer la résistance mécanique à la traction et la rigidité des matériaux composites.

D'un point de vue **géométrique**, on peut distinguer trois grands types de renforts :

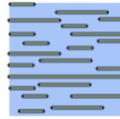
**Les fibres longues:**

longueur comparable aux dimensions de la pièce.

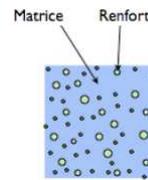


**Les fibres courtes:**

longueur faible devant les dimensions de la pièce.



**Les particules,** ou charges renforçantes.

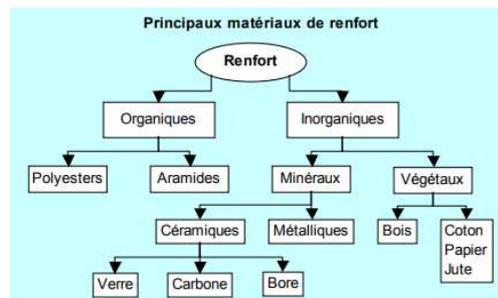


**Exemples :** le béton armé = composite béton + armatures en acier, ou le composite fibre de verre + résine polyester.

## Constituants des matériaux composites

**Différentes familles du renfort**

Les renforts les plus couramment utilisés sont les fibres, généralement de verre, de carbone ou d'aramide (polyamide aromatique).



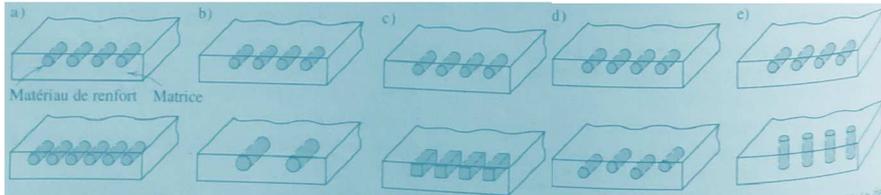
En fonction de la forme des renforts, on distingue deux types de composites :

- **les composites à fibres** : constitués de fibres continues ou discontinues (fibres coupées ou courtes). Leur orientation permet de moduler les propriétés mécaniques du matériau et d'obtenir des matériaux isotropes ou anisotropes.
- **les composites à particules** : les particules sont généralement utilisées pour améliorer certaines propriétés des matériaux.

## Constituants des matériaux composites

Les propriétés des composites dépendent des propriétés et des proportions de leurs deux phases et de la géométrie de la phase de renfort.

Dans le cas des composites renforcés par des fibres, l'expression géométrie de la phase de renfort désigne **la forme, la taille, la répartition, l'orientation et la concentration des fibres**.



Caractéristiques géométriques des fibres de renfort qui déterminent en partie les propriétés des composites: **(a)** concentration, **(b)** taille, **(c)** forme, **(d)** répartition, **(e)** orientation.

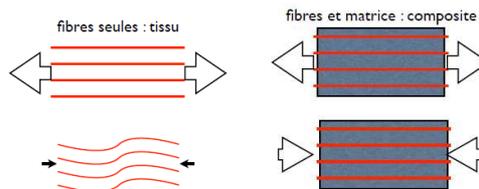
## Constituants des matériaux composites

**La matrice:** La matrice est l'élément qui lie et maintient les fibres. Elle répartit les efforts (résistance à la compression ou à la flexion) et assure la protection contre diverses agressions (thermiques, chimiques, chocs,...).

La matrice est généralement homogène et isotrope ; on distingue les matrices céramiques, les matrices métalliques et les matrices organiques. En raison de leur légèreté et de leur facilité de mise en œuvre, ce sont les *matrices organiques* qui sont actuellement les plus utilisées.

**Exemple:**

- Composite : association de deux matériaux non miscibles.
- Renforts: fibres.
- Matrice : empêche les fibres de flamber en compression (et en cisaillement)



## Constituants des matériaux composites

### Différentes natures de la matrice

Selon la nature des composants, on classe généralement les composites en trois grandes familles selon la nature de la matrice :

- **les composites à matrice organique:** les plus utilisés aujourd'hui grâce à leur coût plus bas permettant une production en série. Les matrices peuvent être des polymères thermoplastiques (polypropylène, polyéthylène, polyamide,...) ou thermodurcissables (polyesters insaturés et résines époxydes).
- **les composites à matrice céramique:** La matrice peut être constituée de carbone, de verre ou de carbures. Ces composites, difficiles à élaborer sont réservés aux applications de hautes performances, demandant des résistances aux hautes températures, comme le domaine spatial, aéronautique, nucléaire et militaire.
- **les composites à matrice métallique:** utilisés pour diverses applications comme l'automobile, les loisirs ou encore l'électronique. La matrice métallique est constituée par exemple d'aluminium, de magnésium, de zinc ou de nickel

On distingue généralement deux types de composites à matrice organique CMO:

- **Les composites à grande diffusion (GD):** peu coûteux et représentant près de 95% des CMO fabriqués. Les propriétés mécaniques sont plus faibles mais d'un coût compatible avec une production en grande série.
- **Les composites à haute performance (HP):** plus chers mais présentant des qualités mécaniques supérieures, notamment employés dans l'aéronautique, le nautisme, les sports et loisirs.

### Matrices des CMO: Sont des résines polymères

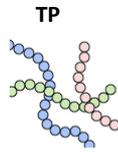
- **Les thermoplastiques TP:** Ils se présentent sous forme solide (granulés, plaques...) et que l'on met en forme en les ramollissant par chauffage, puis en les solidifiant par refroidissement.
- **Les thermodurcissables TD:** Ils se présentent sous forme liquide visqueuse et que l'on met en forme en déclenchant une réaction chimique de polymérisation par ajout d'un durcisseur, ce qui entraîne une solidification.

## Structure des polymères TP et TD

Longues molécules linéaires.

Liaisons physiques de faible énergie (liaisons hydrogène ou de Van der Waals)

Ces liaisons se cassent lorsque l'on chauffe le polymère et se rétablissent lorsqu'on le refroidit, de façon réversible



Des molécules en forme de réseaux tridimensionnels.

Liaisons chimiques de forte énergie (liaisons covalentes) établies de manière irréversible lors de la polymérisation.



Les TP sont moins rigides et moins résistants que les TD.  
Les TP sont plus ductiles que les TD donc résistent mieux à la fissuration.  
Les TP doivent toujours être portés à haute température pour être mis en forme, les thermodurcissables pas forcément.

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

137

les matrices **TD** sont plus fréquemment employées que les **TP** en raison de leur plus grande facilité de mise en forme (il est plus facile d'imprégner des fibres avec un liquide qu'avec des granulés ramollis, et les températures à utiliser sont souvent plus raisonnables).

Les plus courantes: les résines polyester, peu coûteuses et souvent utilisées dans les applications « grande diffusion », et les résines époxy (ou époxydes), très employées dans les applications « hautes performances ».

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

138

## **Charges et additifs**

Ils sont utilisés pour abaisser le coût de revient du matériau et pour améliorer certaines propriétés mécaniques ou spécifiques (Tenue à la chaleur, tenue aux chocs, ...). Ils permettent également de modifier l'aspect ou les caractéristiques de la matière à laquelle ils sont ajoutés.

### **Charges:**

Leurs rôles est d'améliorer les caractéristiques mécaniques de la résine, de diminuer son coût tout en conservant ses performances.

*Les principales charges utilisées sont :*

- Microbille en (verre, carbone, époxyde, phénolique, polystyrène, etc. ...).
- Des poudres ou paillettes métalliques : (cuivre, fer, aluminium, etc. ...).
- Des particules de carbone (noir de carbone).

### **Additifs:**

Ils sont nécessaires pour assurer une adhérence suffisante entre le renfort et la matrice. Les additifs se trouvent en faible quantité et interviennent comme :

- Lubrifiants et agents de démoulage: pour faciliter le façonnage de la résine et de réduire la tendance de la résine à adhérer aux moules.
- Des stabilisants, qui retardent les dégradations dues à l'oxygène, aux UV ou encore à l'ozone.
- Des ignifugeants ou retardateurs de flamme (la plupart des polymères sont inflammables ).
- Des pigments et colorants.

Type de composite	constituants	Domaines d'application
<b>Composites à matrice organique:</b>		
Papier, carton Panneaux de particules Panneaux de fibres Toiles enduites Matériaux d'étanchéité Pneumatiques Stratifiés Plastiques renforcés	Résine/charges/fibres cellulosiques Résine/copeaux de bois Résine fibre de bois Résines souples/tissus Elastomères/bitume/textiles Caoutchouc/toile/acier Résine/charges/fibre de verre, de carbone, etc Résines/microsphères	Imprimerie, emballage, etc Menuiserie Bâtiment Sports, bâtiment Toiture, terrasse, etc Automobile Domaines multiples
<b>Composites à matrice minérale:</b>		
Béton Composite carbone-carbone Composite céramique	Ciment/sable/granulats Carbone/fibres de carbone Céramique/fibres céramiques	Génie civil Aviation, espace, sports, bio-médecine, etc Pièces thermo-mécaniques
<b>Composites à matrice métallique</b>	Aluminium/fibres de bore Aluminium/fibres de carbone	espace

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

141

### Les classes de propriétés des matériaux

<b>Propriétés économiques et environnementales</b>	Coût et disponibilité Recyclabilité Durabilité Empreinte carbone
<b>Propriétés physiques générales</b>	Masse volumique
<b>Propriétés mécaniques</b>	Module d'élasticité Limite d'élasticité, résistance à la traction Dureté Ténacité Résistance à la fatigue Résistance au fluage Pouvoir amortissant
<b>Propriétés thermiques</b>	Conductivité thermique Capacité calorifique spécifique Coefficient de dilatation thermique
<b>Propriétés électriques et magnétiques</b>	Résistivité Constante diélectrique Perméabilité magnétique
<b>Interaction avec l'environnement</b>	Oxydation Corrosion Usure
<b>Aptitude à la mise en œuvre</b>	Facilité de mise en forme Assemblage Finition
<b>Propriétés esthétiques</b>	Couleur Texture Toucher

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

142

## Les différentes classes des matériaux

<b>Métaux et alliages</b>	Fer et aciers Aluminium et alliages Cuivre et alliages Nickel et alliages Titane et alliages
<b>Polymères</b>	Polyéthylène (PE) Polyméthacrylate de méthyle (PMMA, Perspex) Nylon ou Polyamide (PA) Polystyrène (PS) Polyuréthane (PU) Polychlorure de vinyle (PVC) Polyéthylène Téréphtalate (PET) Polyétheréther Cétone (PEEK) Epoxydes (EP) Elastomères, dont le caoutchouc naturel (CN)
<b>Verres et céramiques*</b>	Alumine ( $Al_2O_3$ , émeri, saphir) Magnésie (MgO) Verres de silice ( $SiO_2$ ) et silicates Carbure de silicium (SiC) Nitrure de silicium ( $Si_3N_4$ ) Ciment et béton
<b>Composites</b>	Polymères renforcés par fibre de verre (PRFV) Polymères renforcés par fibre de carbone (PRFC) Polymères chargés « Cermets »**
<b>Matériaux naturels</b>	Bois Cuir Coton/laine/soie Os Roche/craie Silex/sable/agrégats

M.DOUMA  
Matériaux et Applications (2019/2020)

143