

Université Mohammed Seddik Ben Yahia- Jijel

Faculté des Sciences & de la Technologie

Département génie des procédés



Module UEF2TDMI
Technologie des Matériaux

Cours destiné aux étudiants Master I en Génie des procédés option génie des matériaux

Responsable : Dr. Kamel Boudeghdegh

Sommaire

Chapitre I. Le verre

I.1. Histoire du verre.....	1
I.2. Introduction.....	2
I.3. Le verre et l'état vitreux.....	3
a. Qu'est-ce que le verre ?	3
b. La transition vitreuse.....	3
I.4. Structure des verres.....	4
I.4.1. Liaison dans SiO ₂	6
I.4.2. Hypothèses structurales.....	7
I.4.2.1. Hypothèses du réseau désordonné.....	7
I.4.2.2. Hypothèses des cristallites.....	7
I.4.2.3. Autres hypothèses structurales	8
I.5. Conditions de vitrification.....	8
I.5.1. Théories structurales.....	9
a. Critère de Goldschmidt (1926)	9
b. Règles de Zachariasen.....	9
I.5.2. Théories cinétiques	11
a. Mécanisme de la cristallisation.....	11
I.6. Généralités sur la séparation des phases amorphes.....	12
I.6.1. Phénomènes d'immiscibilité dans les verres	12
I.6.2. Phénomènes de murissement	12
I.6.3. Méthodes expérimentales.....	13
a. Détermination des courbes de coexistence.....	13
b. Exemples des études sur les systèmes vitreux.....	13
I.7. Propriétés rhéologiques.....	14
I.7.1. Introduction.....	14
I.7.2. Notions de rhéologie	14
I.7.3 Viscosité.....	15
I.7.4. La tension superficielle.....	16
I.8. Propriétés élastiques et viscoélastiques des verres.....	17
I.8.1. Propriétés élastiques.....	17
I.8.2. Fonctions viscoélastiques dans le domaine de transformation.....	17
a. Viscoélasticité en fluage.....	17
I.9. Constituants chimiques du verre.....	18
I.10. Classification des verres	20
I.10.1 Verre naturel	20
I.10.2 Verre artificiel	20
I.10.2.1. Verre d'oxyde	20

I.10.2.2. Verre de silice.....	21
I.10.2.3. Verre sodocalcique.....	21
I.10.2.4. Verres de borates.....	21
I.10.2.5. Verre de phosphate.....	21
I.10.2.6. Verres de Germinâtes.....	22
I.10.2.7. Verre d'oxydes lourds.....	22
I.10.2.8. Verre de Chalcogénures.....	22
I.10.2.9. Verre d'Halogénures.....	22
I.10.2.10. Verres de Fluorures.....	23
I.10.2.11. Verres Organiques.....	23
I.10.2.12. Verre métallique.....	23
I.11. Fabrication du verre.....	24
I.11.1. Fabrication industrielle (Float process).....	24
I.11.1.1. La préparation des matières premières.....	24
I.11.1.2. Fusion.....	25
I.11.1.3. Affinage et homogénéisation.....	25
I.11.1.4. Braise.....	26
I.11.1.5. Mise en forme du verre.....	26
I.12. Exercice d'application sur les verres métalliques.....	26

Chapitre II. Les céramiques

II.1. Historique.....	27
II.2. Introduction.....	28
II.3. Définition et classification.....	29
II.4. Matières premières.....	29
II.4.1 Matières premières plastiques.....	30
II.4.1.1. Argiles.....	30
II.4.1.2. Les kaolins.....	32
II.4.2 Matières non plastiques.....	32
II.4.2.1. Dégraissants.....	32
II.4.2.2. les fondants.....	33
II.5. Procédés de fabrication des produits céramiques silicatés.....	33
II.5.1. Préparation des pâtes céramiques.....	33
II.5.1.1. Extraction de la matière première.....	33
II.5.1.2. Concassage et broyage.....	34
II.5.1.3. Tamisage.....	35
II.5.1.4. Dosage.....	35
II.5.1.5. L'homogénéisation.....	35
II.5.1.6. Malaxage.....	35

II.5.2. Le façonnage	36
II.5.3. Le séchage	36
II.5.4. La Cuisson.....	36
II.5.5. Emaillage	38
II.5.1. Méthodes d'émaillage	38
II.5.2. Séchage.....	38
II.5.3. Cuisson des glaçures	39
II.5.4. Mécanisme de la formation de la couche intermédiaire	39
II.5.6. Décoration	40
II.6. Exemple d'un procédé de fabrication des pièces céramiques sanitaires.....	40
II.7. Calcul des propriétés des émaux.....	41
II.7.1. Introduction.....	41
II.7.2 Calcul de l'acidité «A»	41
II.7.3. Calcul de la tension superficielle de la glaçure.....	41
II.7.4. Calcul du coefficient de dilatation thermique « α »	42
II.7.5. Détermination de la température de fusion (T_f)	42
II.7.6. Formule de Seger (Formules stœchiométrique)	43
II.7.6.1 Exercices d'application de la formule de Seger	45
II.7.7. Correction de la glaçure suivant le principe de la croix	46

Chapitre III. Les liants

III.1. Historique.....	47
III.2. Introduction.....	47
III.3 Gypse-Plâtre.....	47
III.3.1 Historique.....	47
III.3.2. Introduction et définition du gypse	49
III.3.3. Propriétés physiques et chimiques du gypse.....	49
III.3.3.1. Propriétés physiques.....	49
III.3.3.2. Propriétés chimiques.....	50
III.3.4. La fabrication du plâtre.....	50
III.3.4.1 Stockage	50
III.3.4.2 Concassage	51
III.3.4.3 Reprise au stock, concassage secondaire et criblage, séchage, broyage	51
III.3.4.4. Cuisson du gypse	51
III.3.4.5. Refroidissement.....	53
III.3.4.6. Broyage et mélange.....	53
III.3.4.6. Stockage	53
III.3.4.7. Conditionnement	53
III.3.5. Propriétés des plâtres	54

II.3.6 L'utilisation du gypse et plâtre.....	55
III.4 Étude thermodynamique des différentes phases du système $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	57
III.5. Diagramme d'existence des différentes phases.....	63
III.5.1 Contribution à l'étude de gypse de Redjas (Mila) utilisant L'ATD/TG.....	63
III.6. La chaux.....	64
III. 6.1. Définition.....	64
III. 6.2. Les différentes variétés de la chaux.....	64
III.6.2. Procédé de fabrication de la chaux.....	65
II.6.2.1.Extraction du calcaire.....	66
II.6.2.2.Préparation et stockage du calcaire.....	66
III.6.3. Les propriétés de la chaux.....	68
III.6.3.1. Propriétés chimiques.....	68
III.6.3.2.Propriétés physiques.....	69
III.6.3.3 Les principales applications de la chaux.....	69
III.7. Le ciment Portland.....	71
III.7.1. Introduction.....	71
III.7.2. Définition du ciment.....	71
III.7.3. Procédé de fabrication du ciment.....	71
III.7.3.1 Préparation du mélange.....	71
III.7.3.2. Cuisson du mélange pour obtention du clinker.....	73
III.7.3.3. Proportions des matières premières et composition potentielle des ciments.....	76
III.7.4. Hydratation de ciment portland.....	77
III.7.4.1. Théorie de la prise et du durcissement.....	77
III.7.4.2. La théorie moderne.....	77
III.7.4.3. Hydratation des phases du ciment.....	77
III.7.4.4. Propriétés techniques du ciment Portland.....	80
III.8. Ciment blanc.....	81
III.9. Ciments spéciaux.....	81
III.10. Exercices d'applications sur le calcul du mélange.....	82
Références bibliographiques.....	83

Chapitre I : Le verre

I.1. Histoire du verre

D'où vient le verre ? Quand a-t-il été découvert ?

Il n'est pas facile de répondre à ces deux questions. Les historiens, eux-mêmes, sont divisés sur ce sujet car ils éprouvent bien des difficultés à séparer l'histoire de la légende. Certains attribuent la fabrication du verre aux Phéniciens, d'autres aux Egyptiens (des perles de verre ont été trouvées à côté de momies égyptiennes dont l'âge serait estimé à 4000 ans avant J.C.) en soulignant que le seul rôle des Phéniciens a été de propager ce savoir par voie de mer aux peuples plus à l'Ouest sur le bassin Méditerranéen. Toutefois, selon les théories les plus récentes, l'industrie du verre serait d'origine mésopotamienne. De la Mésopotamie (Irak actuel) elle serait passée en Egypte pour refluer vers la Mésopotamie et s'étendre à la Chine, la Grèce et enfin au reste du monde.

Les premières traces écrites traitant de l'élaboration et de la fabrication des verres ont été découvertes dans la bibliothèque Assyrienne d'Assurbanipal. Elles révèlent l'existence de formulations vieilles de 3700 ans faisant intervenir des matières premières tirées de l'Euphrate et du Tigre. Au fil du temps, divers éléments (Cu, Fe, Co, Sb, P, Sn ...) ont été rajoutés aux verres dans le but de modifier ses propriétés physico-chimiques : abaissement de la température de travail, modification de l'indice de réfraction, coloration, etc. De nos jours, l'utilisation des verres, et en particulier des verres silicatés, est de plus en plus répandue. En effet, ceux-ci sont utilisés dans de nombreux domaines tels que le stockage des déchets nucléaires, l'optique (fibres), l'industrie automobile, les matériaux de construction (isolation, verre plat), les objets domestiques (bouteilles, flaconnage, plaques vitrocéramiques, architecture, art et décoration...).

➤ **Siècles d'évolution**

Vers 1500 avant J.C, les fours atteignent de plus hautes températures et permettent d'obtenir du verre translucide qui est notamment utilisé pour imiter les pierres précieuses. Parallèlement, les premières pièces en verre creux (vases, pots, flacons) font leur apparition et la fabrication de l'émail se développe. Le verre soufflé est quant à lui apparu beaucoup plus tard, au 1^{er} siècle avant J.C. Cette technique se serait développée en Syrie grâce à l'invention de la canne à souffler, avant de se répandre en Italie, en Gaule et en Espagne. A la même époque, du verre transparent est fabriqué à Sidon en Phénicie, grâce à la pureté des sables de la région.

➤ **Le verre au Moyen Age et à la Renaissance**

Au 13^{ème} siècle, les verriers vénitiens s'installent sur l'île de Murano. Ils se distinguent en fabriquant un verre nettement plus transparent, plus pur, d'une finesse et d'une légèreté remarquable. Le savoir-faire vénitien se diffuse dans toute l'Europe. On crée alors du verre "à la façon de Venise". La région de la Bohême, en Allemagne, crée à la fin du 15^{ème} siècle un nouveau verre plus épais et plus dur, à partir du léger verre vénitien : le cristal de Bohême. Au 17^{ème} siècle, en Angleterre, les verriers n'utilisent plus de bois mais du charbon pour chauffer les fours. Des modifications pour garder la même qualité de verre conduisent à l'élaboration d'un verre lourd à base de silice et d'oxyde de plomb (24 à 30%), d'une grande pureté et d'un éclat encore jamais atteint : le cristal.

Au 17^{ème} et 18^{ème} siècle, la France produit de très beaux objets utilitaires en verre, tels que des services de verre. On découvre également l'opaline et la naissance des grandes cristalleries Saint-Louis (1790), Baccarat (1823), Sèvres (1870). Démocratisation de l'usage des récipients en verre. (fioles, carafes...). A la fin du 19^{ème} siècle, un nouveau style apparaît : l'Art nouveau, avec comme chef de file Emile Gallé (Ecole de Nancy). Celui-là fabrique un verre opaque, doublé, triplé de verre de couleur et décoré de ce qu'il observe dans la nature (fleurs, libellules...) : le verre multicouche gravé. A ce style exubérant succède l'Art déco au début du 20^{ème} siècle : les formes géométriques et stylisées remplacent le réalisme des formes végétales et naturelles de l'Art nouveau.

I.2. Introduction

Le mot «verre» représente à la fois une matière, a vocation artistique ou technologique, et des objets, articles ménagers ou composants pour l'industrie. Le verre fait partie de notre vie quotidienne. Les propriétés des verres d'oxydes et, en conséquence, leurs applications ont été améliorées au cours des siècles. Objet décoratif, le verre est devenu ensuite un objet d'usage commun d'abord utilisé en tant que récipient étanche, puis en tant que matériau transparent. Un intérêt majeur des verres réside dans le fait que toute propriété peut être variée de manière continue par modification de composition. Or les modifications de composition sont aisément réalisables et quasiment infinies. De plus il est possible de prédire la valeur d'une propriété sur la base de relations empiriques d'additivité, chacun des constituants amenant une participation pondérée à la propriété recherchée.

Le verre peut être inerte, mais peut aussi jouer le rôle d'un milieu réactionnel modulable à volonté par simple variation de la température. Les verres photo-chromatiques réversibles et les vitro-cristallins sont deux exemples d'application d'un contrôle réactionnel et du contrôle d'une transformation physique dans un verre.

Le verre, par sa transparence ou sa couleur, est un élément de l'architecture moderne. Cela a pour conséquence d'orienter les verriers dans des recherches concernant la masse du verre (transparence, couleur), mais aussi dans des recherches concernant des modifications de surface par dépôt de couches. Initialement, les couches avaient des fonctions optiques, mais elles peuvent, par effet photo catalytique, entraîner la dégradation des salissures de nature organique. Le vitrage devient autonettoyant.

I.3. Le verre et l'état vitreux

a. 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.

La manière classique de produire un verre consiste à refroidir un liquide suffisamment rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire. L'accroissement continu de la viscosité lorsque la température diminue a pour résultat un figeage progressif du liquide jusqu'à sa solidification finale. Pour étudier ce processus avec plus de précision, il est commandé de suivre l'évolution d'une variable thermodynamique, par exemple le volume spécifique V , en fonction de la température (**Fig.I.1**).

b. La transition vitreuse

D'après P. W. Anderson (Prix Nobel en 1977), la nature de la transition vitreuse est « le problème le plus profond et le plus intéressant en physique de l'état condensé » mais peut être l'un des plus difficiles à appréhender. Les scénarios multiples qui ont été envisagés pour l'expliquer s'accordent sur le fait qu'au moment de la transition, lors du refroidissement, des particules « coopèrent » pour commencer à organiser la structure ce qui implique la création d'un système hétérogène où cette structuration s'effectue plus rapidement dans certaines régions que dans d'autres.

Mais pour la catégorie importante de solides amorphes qu'on appelle verres, la cristallisation est toujours précédée de la **transition vitreuse**, qui est le passage de l'état solide à l'état de liquide visqueux. L'existence de la transition vitreuse peut être mise en évidence par l'analyse thermique dont un schéma est donné à la **figure I.1**. La température de transition vitreuse a un caractère endothermique et la cristallisation est un effet exothermique.

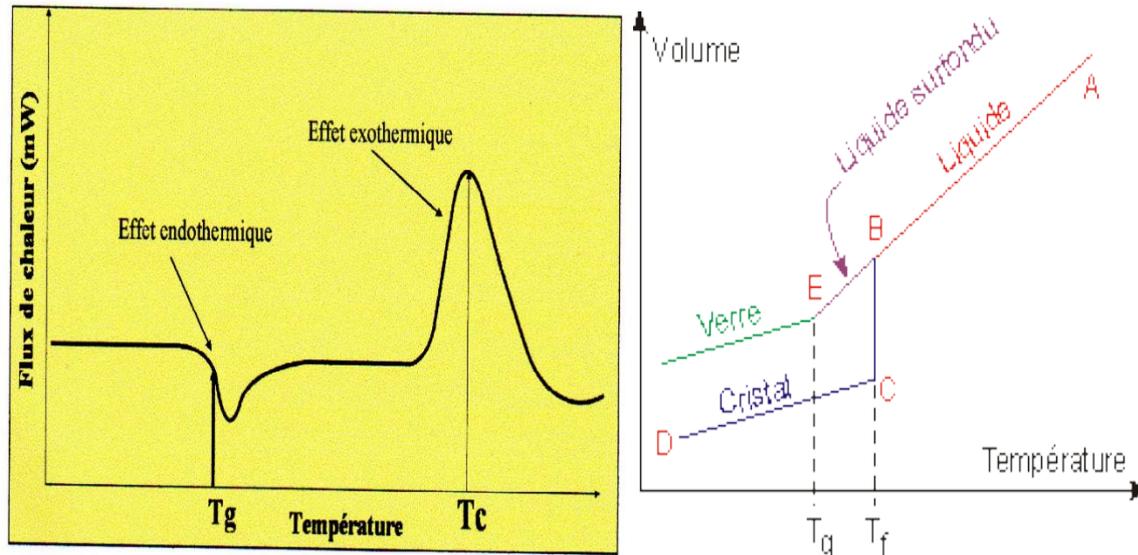


Fig.1.1 Courbes DSC pour un verre et Variation du volume spécifique (V) en fonction de la température

Avec : T_g est la température de transition ; T_f = température de fusion vitreuse et T_c est la température de cristallisation.

Au point B, il se produit une brusque variation du coefficient de dilatation lors de la création d'un cristal. Par contre, pour la formation d'un verre, le liquide passe par une phase surfondue (liquide dans le domaine solide).

La modalité de solidification d'un verre est très différente de celle de la silice cristalline. Lorsqu'on refroidit de la silice fondue, elle cristallise à une température donnée (température de cristallisation : T_c). En revanche pour un verre, pendant un intervalle dit de transformation (entre Température de transition (T_g) et température de cristallisation (T_c), on assiste à un passage progressif par des états de viscosité différents, de l'état liquide vers l'état vitreux. Dans cet intervalle, le verre se comporte comme un liquide surfondu. T_g est définie comme la Température de transition ; pour un verre silicaté il s'agit de la température à laquelle la viscosité est voisine de 10^{13} poises (Zarzycki, 1982).

I.4. Structure des verres

Comparons, par exemple, la structure de la silice (SiO_2) cristalline (sous sa forme cristobalite) et celle de la silice vitreuse. Dans les deux cas, chaque atome de silicium est lié avec quatre atomes d'oxygène, formant ainsi des tétraèdres SiO_4 ; chaque tétraèdre pouvant être considéré comme une "brique" de l'édifice final. Mais tandis que la cristobalite peut être défini comme un empilement régulier de ces briques SiO_4 , la silice vitreuse peut être vue comme un empilement anarchique des ces mêmes briques SiO_4 .

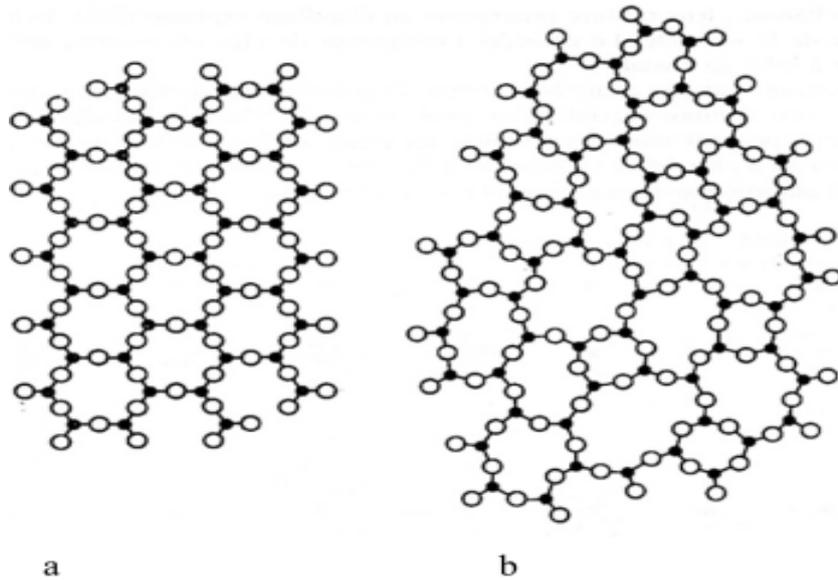


Fig.I.2 Structure bidimensionnelle : (a) SiO_2 cristallin, (b) SiO_2 amorphe

Dans les matériaux non cristallins, l'ordre à courte distance est maintenu mais on ne trouve d'ordre à longue distance. L'exemple des verres (au sens commun du terme) illustré sur la figure I.2 : le réseau cristallin de la silice tétraèdre SiO_4 reliés par un sommet, selon un réseau cristallin est perturbé par exemple en remplaçant certains des cations Si « formateur » des réseaux par cations « modificateur » (Na, Ca, K) de valence différente, qui ouvrent le réseau et brisent la périodicité. Les unités sont alors arrangées au hasard en 3D, avec par conséquent un abaissement de la température de ramollissement et mise en œuvre plus facile du verre.

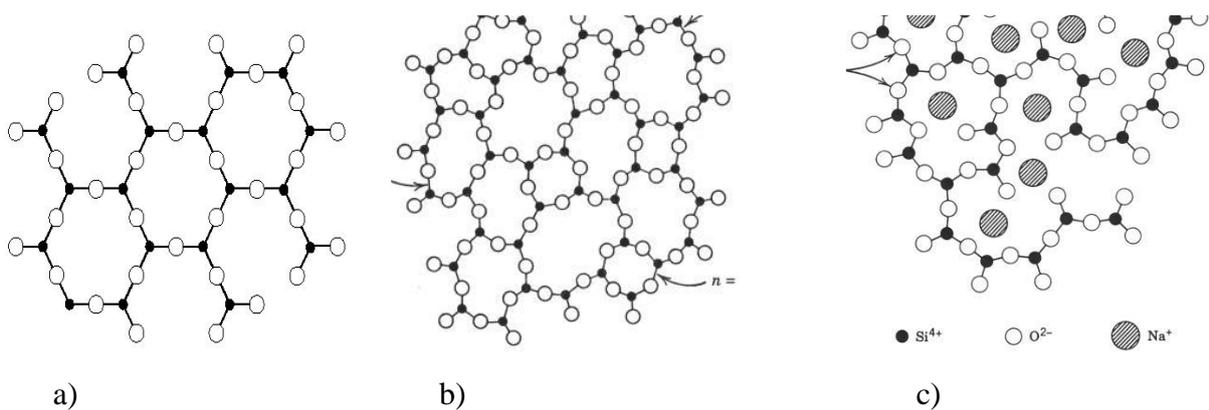


Fig.I.3 : Structure ordonnée à longue distance de la silice cristalline (a) et rupture de l'ordre à longue distance (mais conservation de l'ordre à courte distance) dans la silice vitreuse (b) et les verres silicatés (c).

I.4.1. Liaison dans SiO₂

Les liaisons entre atomes assurent la cohésion du matériau et en particulier sa déformabilité, sa conductivité (thermique, électrique...), ses propriétés magnétiques, sa fragilité, sa densité... La « taille » d'un atome ou d'un ion dépend du type de liaison concerné, à travers les positions relatives les plus probables de deux particules voisines (minimum d'énergie). Le rayon atomique augmente lorsque l'on descend le long d'une colonne de la classification périodique ; les anions sont d'une manière générale beaucoup plus « encombrants » que les cations, ce qui explique l'arrangement des solides ioniques à l'échelle atomique. On distingue ci-dessous les liaisons selon la nature de l'interaction concernée. C'est ainsi qu'il existe des roches qui sont de véritables verres. C'est bien sûr dans le domaine des roches volcaniques qu'on les trouve : le magma, ensemble d'aluminosilicates fondus, se refroidit trop vite. Ce sont des magmas très visqueux car riches en silice qui forment des verres volcaniques appelés obsidiennes.

Il existe deux types de liaisons :

- **Liaison primaire ou chimique (forte)**: seulement les couches d'électrons externes de l'atome sont impliquées. La condition couche vide/pleine est remplie (ionique, covalente, métallique)
- **Liaison secondaire ou physique (faible)** : plus faible que les liaisons primaires, influence les propriétés physiques du matériau (Van der Waals, hydrogène), Energies entre 4 et 40 kJ/mol

✓ **Les Silicates cristallins**

La liaison Si-O (distance Si-O : 1,66 Å) est très forte (fusion de SiO₂ à environ 1740°C) et très covalente. Elle rend l'entité (SiO₄)⁴⁻ très stable : même à l'état liquide, les silicates fondus restent fortement polymérisés. En conséquence, le tétraèdre SiO₄, base de l'architecture des silicates, est donc aussi une unité vibrationnelle bien individualisée.

Les **néosilicates** possèdent des tétraèdres (SiO₄) isolés, leur charge négative étant compensée par des cations isolés. Ce type de coordinence est appelé Q0.

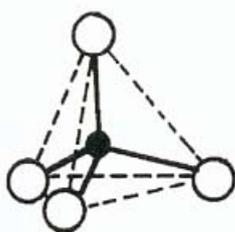


Fig. I.4 : Tétraèdre « isolé » (SiO₄)⁴⁻

✓ Les silicates amorphes

La très grande majorité des verres sont fabriqués en utilisant la silice SiO_2 comme formateur de réseau. Les tétraèdres $(\text{SiO}_4)^{4-}$ y sont connectés comme dans les silicates cristallins mais selon un réseau désordonné du fait du désordre angulaire et/ou de lacunes/substitutions : on a alors des structures amorphes (Zarzycki J., 1982). (voir Fig.I.2 (b))

I.4.2. Hypothèses structurales

Les diverses hypothèses sur la structure des verres ont adopté des points de vue similaires :

I.4.2.1. Hypothèses du réseau désordonné

L'hypothèse du réseau est parfaitement désordonnée de Zachariasen-Warren (voir Fig.I.3. a), postule l'existence d'une structure qui, pour des verres d'oxydes, suppose un enchaînement désordonné des chaînes des formateurs et une distribution aléatoire des cations modificateurs du réseau. En nul endroit il n'est possible de mettre en évidence un arrangement quasi-cristallin bien que des variations locales de composition soient admissibles. L'hypothèse sur l'ordre à moyenne distance du réseau désordonné est montrée dans la figure I.5 a).

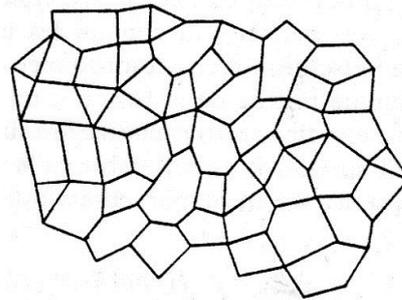


Fig.I.5 a). Hypothèses sur l'ordre à moyenne distance réseau désordonné

I.4.2.2. Hypothèses des cristallites

Dans l'hypothèse des cristallites, historiquement la plus ancienne, due à lebedev on considère que le verre est constitué par assemblage de microcristallites (voir la Figure. I.3.b), la taille suffisamment faible pour ne pas donner lieu à un spectre de diffraction aux raies nettes. Cependant un rapide calcul de l'élargissement des raies montre que, pour qu'il en soit ainsi, il faudrait que la taille de ces cristallites ne dépasse pas 7 \AA environ pour la silice.

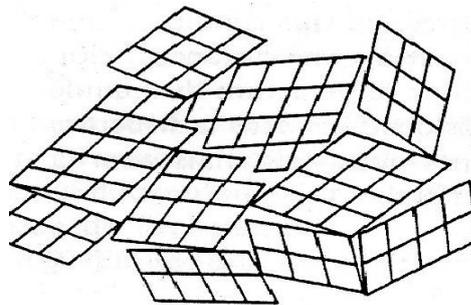


Figure I.5.b). Hypothèses sur l'ordre à moyenne distance cristallites

D'une manière générale toutes les tentatives d'explication de la structure des verres partent soit de l'un soit de l'autre de ces points de vue, qui, très certainement ne constituent que des positions extrêmes encadrant une vérité plus complexe et variable selon la nature du verre considéré. L'hypothèse des cristallites, qui a eu surtout des partisans en U.R.S.S., a été progressivement détrônée au profit de la théorie du réseau continu développée aux Etats-Unis et qui a dominé la plupart des interprétations au cours des dernières décennies. Il semble toutefois que l'affinement continu des méthodes d'investigation a relancé dans une certaine mesure l'aspect non aléatoire de la structure.

I.4.2.3. Autres hypothèses structurales

Porai-Koshits a proposé l'hypothèse d'une structure paracristalline (voir la **Figure. I.3.c**) dérivée du concept de paracristal ou cristal à maille déformée aléatoirement.

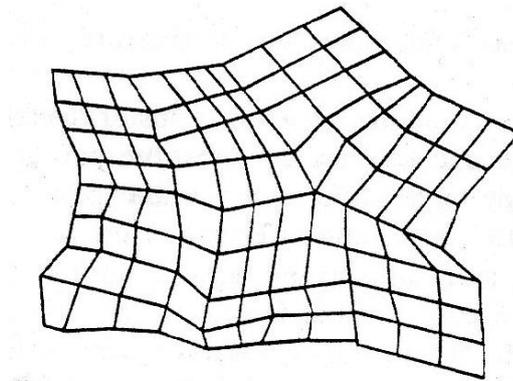


Fig.I.5 c). Hypothèses sur l'ordre à moyenne distance paracristal

D'une manière générale les modèles correspondants peuvent être rangés en deux classes : d'une part les modèles désordonnés dont les exemples les plus typiques sont l'empilage dense désordonné, valable pour les verres métalliques ainsi que le réseau continu désordonné, utilisé pour les verres à liaisons covalentes et d'autre part des modèles à ordre partiel : à base de microcristallites, amas polyédriques anticristallins ou à distributions désordonnée de dislocation.

I.5. Conditions de vitrification

De nombreuses tentatives ont été faites pour expliquer la formation ou la non formation des verres. On peut les ranger en deux classes : les unes partent de considérations structurales : géométrie des entités constituant le verre, forces de liaisons etc., les autres sont fondées sur des conditions cinétiques générales, qui négligent en première approche la structure.

Historiquement, les approches structurales ont été les premières à être développées et ont donné naissance aux divers « critères de vitrification »

I.5.1. Théories structurales

Théories fondées sur les concepts cristallographiques

Etant donné la grande diversité des substances formant des verres. Il est difficile de trouver des critères pouvant s'appliquer également à différents cas. A cause de leur importance pratique, les verres d'oxydes ont retenu tout particulièrement l'attention.

a. Critère de Goldschmidt (1926)

En cherchant les conditions de vitrification les oxydes simples de formule stœchiométrique A_mO_n , Goldschmidt a cru que le critère pouvait être le rapport r_c/r_a des rayons anioniques du cation et de l'oxygène ; pour les oxydes formant des verres, ce rapport doit être compris entre 0, 2 et 0, 4. Or d'après les considérations classiques de cristallographie, pour des structures ioniques le rapport r_c/r_a est en relation directe avec le nombre de coordination du cation central (voir **figure I.6**). L'intervalle proposé implique donc une coordination tétraédrique.

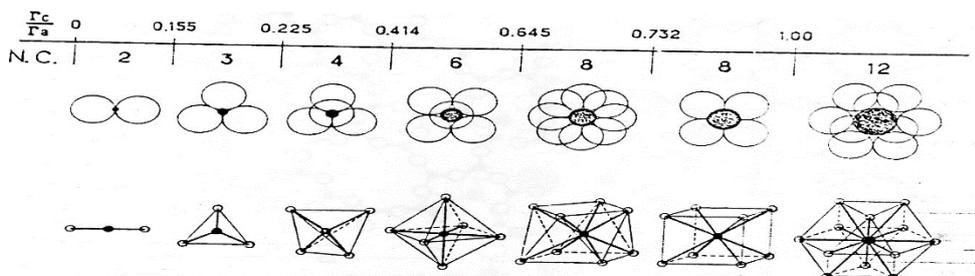


Fig.I.6. Domaines de stabilité des polyèdres de coordination de nombre de coordination N.C. suivant la valeur du rapport des rayons du cation et de l'anion.

b. Règles de Zachariasen(1932)

Un examen plus complet des différents cas montre que le critère de Goldschmidt est insuffisant : l'oxyde BeO par exemple qui pourtant satisfait au critère étant impossible à vitrifier. Zachariasen a repris le problème et, par un raisonnement empirique, a établi un ensemble de règles qui ont eu un retentissement considérable sur la recherche verrière.

Son analyse était fondée sur les considérations suivantes :

b.1. Les forces de liaisons interatomiques dans le verre et dans le cristal doivent être semblables, étant données les propriétés mécaniques voisines des deux types de solides.

b.2. Comme les cristaux, les verres doivent être formés par un réseau tridimensionnel étendu mais le caractère diffus des spectres de diffraction X montre que ce réseau n'est pas symétrique et périodique comme dans les cristaux (c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'ordre à longue distance).

On pourrait assimiler le réseau du verre à une molécule unique ou un système à maille élémentaire géante. Le désordre du réseau introduirait une distribution des forces de liaison ;

leur rupture progressive au chauffage expliquerait de plus un contenu énergétique supérieur à celui du cristal. La structure peut être analysée en terme de polyèdres de coordination des cations entourés d'un nombre variable d'oxygènes (**Figure.I.6**).

Zachariasen a cherché la manière dont doivent être joints les polyèdres pour bâtir un réseau désordonné apparenté à celui du cristal.

Dans le cas de différentes formes cristallines de la silice (quartz, cristobalite, tridymite...etc.), le réseau est bâti à l'aide de tétraèdres SiO_4 joints par les sommets ; dans le cas de la silice vitreuse, le réseau sera bâti à l'aide des mêmes unités SiO_4 jointes par les sommets mais l'orientation mutuelle des tétraèdres consécutifs doit être variable.

Zachariasen a montré qu'un oxyde formant un verre devrait satisfaire à l'ensemble de règles suivantes :

1. Le nombre d'oxygènes entourant un cation doit être petit (3 ou 4)
2. Aucun atome d'oxygène ne doit être lié à plus de 2 cations.
3. Les polyèdres de coordinance peuvent avoir des sommets communs mais ni arête ni face commune.
4. La formation d'un réseau tridimensionnel impose qu'au moins trois sommets du polyèdre soient reliés aux polyèdres voisins.

Zachariasen a ensuite passé en revue les possibilités de vitrification suivant la stœchiométrie de l'oxyde. Les oxydes de formule A_2O ou AO ne peuvent satisfaire aux règles précédentes et ne devraient donc pas former de verres.

Les règles 2, 3 et 4 sont satisfaites :

- ✓ Dans les oxydes A_2O_3 lorsque les oxygènes forment des triangles autour des atomes A.
- ✓ Pour les oxydes AO_2 et A_2O_5 les oxygènes forment des tétraèdres.
- ✓ Pour les oxydes AO_3 , A_2O_7 lorsqu'ils forment si les oxygènes forment des octaèdres.

Zachariasen a conclu que seuls les arrangements triangulaires et tétraédriques satisfont aux conditions de règle 1 qu'il a rendue plus spécifique. Il a abordé ensuite le problème de la formation d'un verre d'oxydes plus complexe obtenu en ajoutant aux oxydes du type précédent plusieurs autres oxydes alcalins, alcalinoterreux, etc. Il a modifié légèrement les règles précédentes pour les oxydes simples ; pour qu'un verre d'oxyde puisse se former, il faut :

- Que l'échantillon contient un pourcentage suffisant de cations entourés par des tétraèdres ou par des triangles d'oxygène.
- Que ces tétraèdres ou ces triangles n'aient de commun que les sommets.
- Que certains atomes d'oxygène ne soient simplement liés qu'à deux de ces cations et ne forment pas de nouvelles liaisons avec d'autres cations.

I.5.2. Théories cinétiques

a. Mécanisme de la cristallisation

La cristallisation d'une phase homogène, liquide ou verre, n'est pas une transformation qui se produit d'emblée dans tout le volume, elle débute et s'étend progressivement à partir de centres discrets disséminés dans la masse. On distingue classiquement les étapes suivantes :

- ❖ **Germination (nucléation) :** Dans cette étape se forme des amas pouvant servir du point de départ pour le développement de régions ordonnées. Ces amas ou embryons, qui se font et se défont au gré des fluctuations structurales produites pour l'agitation thermique ont des tailles diverses et constamment fluctuantes. La germination qui se produit d'une manière absolument aléatoire à travers tout le système est dite homogène. La condition nécessaire pour qu'il en soit ainsi est que tout élément de volume et de la phase parente doit être structuralement, chimiquement et énergétiquement identique à tout autre élément de volume. Ceci n'est évidemment possible que si le volume entier de la phase est chimiquement homogène et dépourvu d'imperfections structurales, sachant que ceci est difficilement réalisable dans la pratique.
- ❖ **Croissance cristalline :** L'embryon devenu germe augmente ensuite par addition successive des atomes prélevés à la phase liquide, ce qui conduit à la formation d'une particule cristalline qui croît avec une certaine vitesse aux dépens de la phase environnante.

c. Conditions cinétiques générales de vitrifications

Le nombre I de germes produits dans l'unité de volume par unité de temps c'est-à-dire la vitesse de germination et la vitesse u avec laquelle des particules produites croissent ensuite ou vitesse de croissance, dépendent toutes les deux de la température de la manière représentée schématiquement sur la **figure I.7** et qui sera précisée plus loin par le calcul. Pour qu'un liquide forme un verre il faut qu'on puisse le refroidir assez rapidement pour éviter la cristallisation.

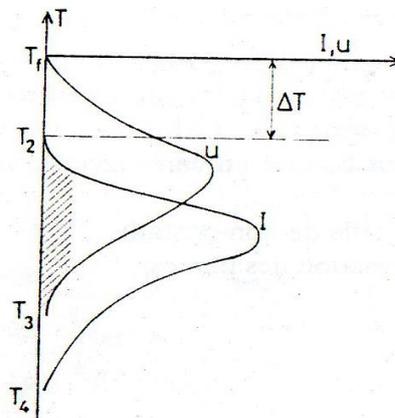


Fig.I.7. Variations de la vitesse de germination I et de la vitesse de croissance u , en fonction de la température

Au-dessus de la température de fusion T_f le liquide continue la phase stable. Lorsque le liquide entre en surfusion au-dessous de T_f la croissance peut théoriquement se produire entre T_f et T_3 . Cependant la formation des germes initiaux nécessaires avant que la croissance puisse progresser se produit, elle, entre T_2 et T_4 .

La région critique est donc comprise entre T_2 et T_3 les possibilités de cristallisation dépendront de la manière dont les courbes empiètent l'une sur l'autre et aussi des valeurs absolues des vitesses dans la région de recouvrement.

Si dans l'intervalle commun T_2T_3 , soit I soit u à la fois, sont trop faibles, la cristallisation pourra être indécélable et le système passera à l'état vitreux.

Si I et u sont tous les deux importants (fort recouvrement des courbes) la cristallisation totale ne pourra être évitée.

Si dans l'intervalle T_2T_3 I est faible mais u important, la cristallisation pourra conduire à un faible nombre de cristaux disséminés dans une phase vitreuse alors que si c'est I qui est élevé et u faible on aboutira à un matériau partiellement cristallin à grains très fins.

I.6. Généralités sur la séparation des phases amorphes

I.6.1. Phénomènes d'immiscibilité dans les verres

Certains verres peuvent être constitués de plusieurs phases non cristallines de compositions différentes et qui forment un ensemble hétérogène complexe. C'est là les résultats des phénomènes d'immiscibilité qui ont été surtout étudiés au cours de la dernière décennie.

L'immiscibilité dans les systèmes d'oxydes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ (borosilicates), est connue depuis longtemps. Greig a fait une étude détaillée de l'immiscibilité dans les silicates à l'état fondu, notamment dans les systèmes binaires SiO_2 -oxydes alcalinoterreux. Dans les verres opales, l'opalescence est également due à un phénomène de séparation de phase (certains verres opales peuvent contenir des phases cristallines).

Plus récemment, les phénomènes d'immiscibilité métastable ont fait l'objet de nombreuses études en relation avec la mise au point des processus de vitrocéramisation, la démixtion pouvant jouer un rôle de précurseur dans la cristallisation catalysés de ces verres.

Dans le cas des verres courant $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$, leur composition les place généralement en dehors des phénomènes liés à l'immiscibilité.

I.6.2. Phénomènes de murissement

Dans le cas d'une solution sursaturée qui subit une séparation des phases, on peut distinguer deux étapes principales de développement : la première au cours de laquelle le système demixe, soit par un mécanisme de nucléation et croissance, soit par un mécanisme spinodal, est suivie d'une deuxième au cours de laquelle se produit un réarrangement de la géométrie des phases.

C'est l'étape de coalescence ou de murissement au cours de laquelle le système tend à réduire son énergie interfaciale. Les particules, ou les domaines créés, ont alors atteint des dimensions appréciables et le degré de sursaturation de la matrice est tombé à un niveau très bas. On constate que les particules plus petites tendent à se redissoudre et les particules plus grandes croissent à leurs dépens. Les effets de fluctuations jouent un rôle négligeable dans cette étape. L'effet global est le grossissement des précipités (ou de la texture interconnectée) ce qui diminue l'interface totale, donc l'énergie superficielle, des phases en présence.

I.6.3. Méthodes expérimentales

a. Détermination des courbes de coexistence

Les phénomènes d'immiscibilité sont détectables par des procédés optiques ; lorsque la dimension des phases est de l'ordre du dixième de la longueur d'onde lumineuse, le liquide (ou verre) devient opalescent, puis opaque. Cependant, des verres apparemment transparents et homogènes peuvent contenir déjà des domaines séparés de quelque centaines d'angströms et, pour préciser leur état, il est nécessaire de recourir à ces caractérisations par microscopie électronique ou par des techniques de diffusion centrale de rayons X.

La méthode idéale consiste à analyser chimiquement chacune des phases séparées. Ceci peut être effectué systématiquement dans le cas où les deux phases présentent des différences de solubilité notables pour être isolées, mais n'est pas possible en générale.

b. Exemples des études sur les systèmes vitreux

L'étude classique de nucléation et croissance est celle de Hammel qui a étudié la cinétique de séparation de phases dans un verre de composition 76% SiO₂, 13% Na₂O, 11% CaO située près de la limite d'immiscibilité du côté des faibles teneurs en SiO₂. Dans cette région, la séparation des phases donne lieu à la formation de particules sphériques. Les distributions de leur taille ont été obtenues à partir des micrographies électroniques sur des échantillons traités pendant des temps variables à des températures situées au-dessous de la température de démixtion.

En connaissant le nombre et la taille des particules dans un intervalle de temps donné et leur vitesse de croissance, il a été possible en extrapolant, de déterminer le moment de leur formation, donc d'obtenir la vitesse de nucléation dans des conditions de régime permanent.

La **figure I.8** montre le nombre de germes en fonction du temps pour trois températures de traitement thermique. On voit que la variation linéaire est précédée d'une période transitoire et suivie d'une décroissance.

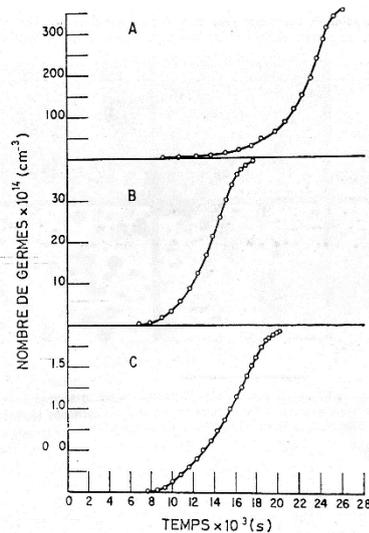


Fig.I.8. Nombre de germes en fonction du temps lors de la démixtion d'un verre du système 76 SiO_2 , $13 \text{ Na}_2\text{O}$, 11 CaO traité respectivement à : $601 \text{ }^\circ\text{C}$ (A), $610 \text{ }^\circ\text{C}$ (B) et $625 \text{ }^\circ\text{C}$ (C)

I.7. Propriétés rhéologiques

I.7.1. Introduction

La rhéologie est la science des phénomènes de déformation et d'écoulement des solides et des fluides sous l'action des forces mécaniques.

Le comportement rhéologique des verres est complexe : à températures inférieures à T_g , les verres se comportent comme des solides élastiques tandis qu'aux températures suffisamment élevées ils ont des propriétés des liquides visqueux.

Le passage d'un comportement à l'autre est continu ; contrairement aux solides cristallins on n'observe pas de fusion franche mais un phénomène de ramollissement progressif. Dans le domaine intermédiaire, particulièrement important pour les applications, les verres montrent un comportement viscoélastique

I.7.2. Notions de rhéologie

Solides-Définitions des déformations

La déformation d'un solide sous l'action d'une force est dite élastique si elle est complètement réversible, c'est-à-dire si le solide retrouve la forme primitive lorsque l'action de la force extérieure disparaît ; dans le cas contraire on dit qu'il y a eu déformation plastique ou fluage qui laisse une déformation permanente. Analytiquement, la déformation est définie comme la variation relative de la dimension, elle dépend de la force appliquée par unité de surface ou contrainte.

I.7.3 Viscosité

La viscosité peut être définie comme le frottement interne des liquides. Elle est mesurée en poise, le poise étant la viscosité dynamique d'un liquide opposant une résistance d'une dyne au glissement dans son plan d'une surface plane d'un centimètre carré, avec un gradient de vitesse d'un centimètre par seconde et par centimètre.

Elle est désignée, par la lettre grecque η . Son inverse, utilisé dans certains calculs, γ , est la fluidité. La viscosité est la caractéristique la plus importante des verres. Sa connaissance est indispensable à leur élaboration et à leur utilisation. Elle conditionne, en particulier, tous les procédés de façonnage. Quelques valeurs de viscosité exprimées en logarithme décimal et les températures correspondantes.

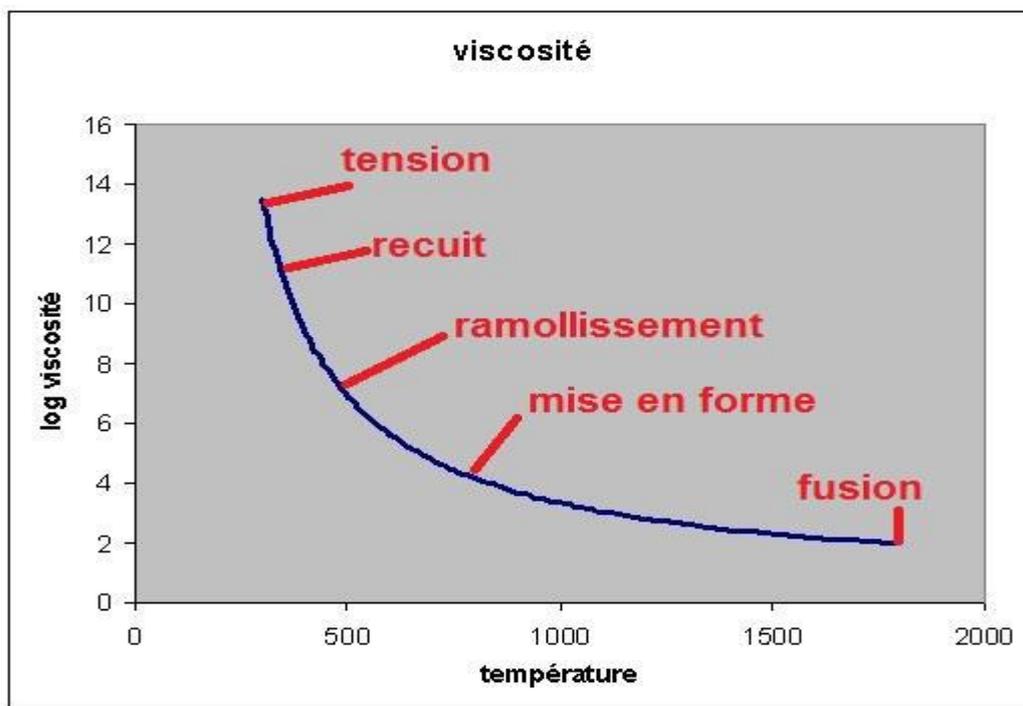


Fig. I.9. Variation de la viscosité en fonction de la température.

Le tableau I.1 résume les points fixes de viscosité.

La courbe viscosité-température (**Fig.I.9**) montre diverses températures remarquables :

- Température de fusion (viscosité de l'ordre de 10 Pa.s, c'est-à-dire $\log \eta \approx 1$): c'est la température à partir de laquelle le verre devenu liquide peut être affiné. La viscosité des verres Liquides est 10 à 100 fois plus grande que celles de l'eau et des métaux liquides.
- Température de mise en forme (10^2 à 10^4 Pa.s, $\log \eta \approx 2$ à 4): ce sont à ces températures que peuvent être effectuées les opérations de soufflage, de coulage, d'étirage..., comme on peut le constater dans les ateliers des souffleurs de verre.

- Température de ramollissement ($\log \eta \approx 7$): à cette température, le verre s'effondre sur lui-même sous l'effet de son seul poids.
- Température de recuit ($\log \eta \approx 12$): les contraintes résiduelles sont éliminées.
- Température de tension ($\log \eta \approx 13$): on peut refroidir le verre rapidement sans faire réapparaître les contraintes résiduelles éliminées lors du recuit.
- La température de transition vitreuse est toujours comprise entre les températures de recuit et de tension. Ces valeurs sont des ordres de grandeur : elles varient significativement selon les différents verres,

Points Fixes	$\log \eta$ (η en Pa.s)	Opération technique
Température de fusion	1	Fusion et affinage
Température de travail	3	Cueilage, moulage, étirage, laminage, soudure
Température de ramollissement	6,65	Soufflage (Littleton)
Température de ramollissement dilatométrique (point R)	10	Sortie de moule
Point de recuit	12	Début de recuisson
Point S (transition vitreuse)	12	
Point de contrainte	13,5	Fin de recuisson
Point I	15	

Tableau I.1 les points fixes de viscosité et opérations techniques

I.7.4. La tension superficielle

Au sein d'un liquide ou d'un solide isotrope, l'ensemble des forces de liaison auxquelles est soumis un atome ont une résultante nulle alors que celles qui agissent sur un atome situé à la surface libre ont une résultante f non nulle dirigée vers l'intérieur.

Par conséquent pour accroître l'aire de la surface libre il faut fournir un travail pour transférer les atomes de l'intérieur vers la surface, en s'opposant à la force f . On admet que si la surface libre d'un système thermodynamique augmente de dA , son énergie libre augmente de :

$$dW = \sigma \cdot dA.$$

Le facteur de proportionnalité σ entre le travail dépense et l'accroissement de la surface se nomme « énergie de surface » ou « tension superficielle » et s'exprime en $J.m^{-2}$.

I.8. Propriétés élastiques et viscoélastiques des verres

I.8.1. Propriétés élastiques

Le verre solide est un corps hookéen parfait ; la déformation est proportionnelle à la contrainte jusqu'au niveau où se produit la rupture ; Celle-ci survient brutalement sans être précédée par une phase de déformation plastique ; on dit qu'il y a fracture fragile.

Modules élastiques.

Le module d'élasticité (souvent appelé « module élastique ») est une grandeur intrinsèque d'un matériau, définie par le rapport de la contrainte à la déformation élastique provoquée par cette contrainte. La déformation est exprimée comme une grandeur sans dimension. L'unité pratique souvent utilisée du module est le MPa.

Le comportement élastique d'un matériau homogène isotrope et linéaire est caractérisé par deux modules (ou constantes) d'élasticité indépendants.

En ingénierie structurelle, le choix le plus courant est la paire module d'Young et coefficient de Poisson (E, ν) ; la paire équivalente (E, G) est aussi utilisée. Le module E (lié à la raideur) est souvent utilisé en acoustique.

Le module d'Young des verres est rarement obtenu par des essais directs de traction. La plupart du temps on utilise des mesures dynamiques à partir des vibrations longitudinales ou transversales d'éprouvettes prismatiques mises en résonance.

I.8.2. Fonctions viscoélastiques dans le domaine de transformation

Dans le cas des verres, le comportement viscoélastique prend toute son importance dans le domaine de transformation. Toutefois comme dans cette région le verre est susceptible de subir des réarrangements structuraux dus aux phénomènes de stabilisation, il convient pour séparer les phénomènes viscoélastiques d'opérer sur un verre stabilisé, faute de quoi il faudrait tenir compte de la variation de la viscosité avec le temps.

a. Viscoélasticité en fluage

L'essai de fluage ou de retard consiste à appliquer brutalement sur un matériau une contrainte (*stress*) maintenue ensuite constante sur une durée suffisamment longue. La déformation (*strain*) résultante, fonction du temps, est enregistrée :

- un solide parfaitement **élastique** (hookéen) se déforme instantanément ; la déformation élastique est réversible et indépendante du temps ;
- un fluide parfaitement **visqueux** (newtonien) se déforme progressivement et linéairement en fonction du temps ; la déformation visqueuse est irréversible ;

- un matériau macromoléculaire exhibe des propriétés mécaniques situées entre ces deux cas idéaux, c'est pourquoi il est nommé **viscoélastique** ; il possède une composante élastique et une composante visqueuse.

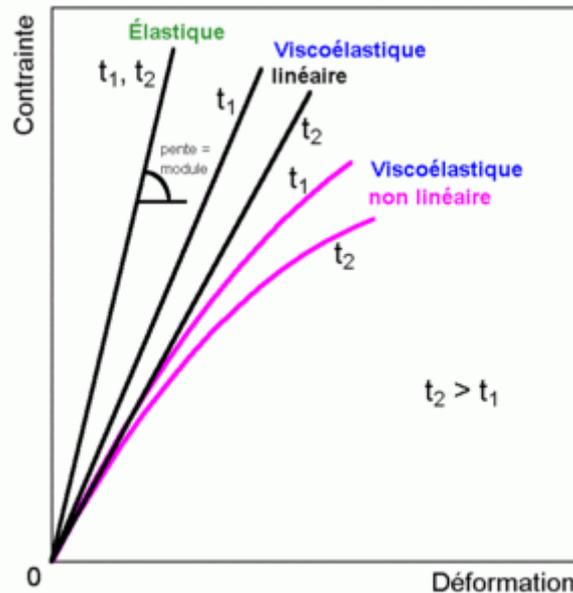


Fig. I.10 Comportement en contrainte-déformation de matériaux élastiques et viscoélastiques pour deux valeurs de la durée de sollicitation, t

I.9. Constituants chimiques du verre

En raison de sa structure amorphe, le verre est soumis à très peu de contraintes stœchiométriques. De ce fait, un verre peut inclure en son sein une très grande variété d'éléments et présenter des compositions très complexes.

Dans un verre d'oxydes, ces différents éléments sont sous une forme cationique, afin de former des oxydes avec l'anion oxygène O_2^- . Les cations intervenant dans la composition de verres peuvent être classés en trois catégories selon le rôle structural qu'ils jouent lors de la vitrification (formation du verre) :

- les formateurs de réseau,
- les non-formateurs de réseau (ou modificateurs de réseau),
- les intermédiaires.

Les critères structuraux de cette classification prennent en compte le nombre de coordination (nombre d'atomes d'oxygène auquel est lié le cation) et les forces de liaison. Zachariasen avait proposé des quatre conditions essentiels aux quels devait satisfaire la structure d'un verre d'oxyde AXOY .

1- Chaque cation A doit être entouré par de trois ou quatre oxygène forment ainsi un polyèdre (triangulaire ou tétraèdre).

Ces polyèdres ne peuvent être reliés que par des sommets et non par une arête ou une face.

Aucun oxygène échange à plus de deux cations A.

La formation d'un réseau tridimensionnel impose qu'au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres.

Les règles précédentes sont proposées pour les oxydes simples et lorsqu'on ajoute à ces oxydes des oxydes alcalin M_2O ou alcalino-terreux MO il faut que :

L'échantillon contient un pourcentage suffisant des cations entourés par des polyèdres d'oxygène (cations formateurs).

Certains atomes d'oxygène ne soient simplement liés qu'à deux de ces cations A et ne forment pas avec d'autres cations M.

A partir de ces conditions, **Zachariasen** définit trois catégories des oxydes.

➤ **Les oxydes formateurs de réseau:**

SiO_2 GeO_2 As_2O_3 P_2O_3 ces oxydes peuvent former des verres à eux tout seuls et ce par construction des tétraèdres reliés les uns aux autres par des oxygènes « **pontant** » avec des liaisons purement covalentes. (voir **fig.I.2.**(a) et b))

➤ **Les oxydes modificateurs de réseau :**

Les oxydes modificateurs de réseau sont essentiellement les oxydes alcalin (Li_2O , Na_2O et K_2O), et les alcalino-terreux (CaO , BaO) ces oxydes ne peuvent former verre à eux tout seuls. Leur introduction dans le réseau du verre a pour conséquence de dépolymériser le réseau vitreux en rompant des ponts pour former des entités.



L'oxygène, porteur d'une charge électronique excédentaire, n'établit plus la liaison entre tétraèdres voisins. C'est un oxygène « non pontant ». Le cation d'oxyde modificateur de réseau se logeant dans une cavité à proximité de liaisons rompues pour compenser la charge excédentaire (**Figure I.6**).

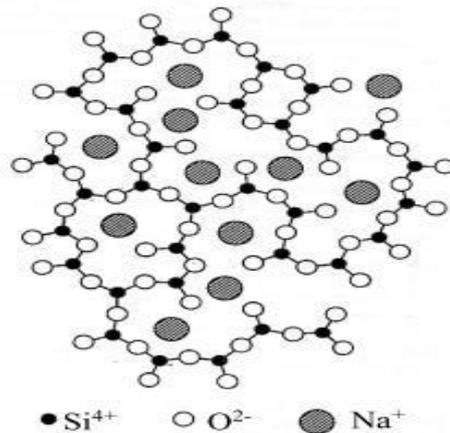


Fig. I.11. Représentation schématique plane d'un réseau désordonné (verre sodique) (Zachariasen-Warren).

➤ **Les oxydes intermédiaires de réseau :**

Les oxydes intermédiaires les plus connus sont les suivants : Al_2O_3 , Fe_2O_3 , PbO , TiO_2 , ZnO , MoO_3 , WO_3 . Suivant la composition du verre, ils se comportent, soit comme des formateurs de réseau par la présence des compensateurs de charge, soit comme des modificateurs en l'absence des compensateurs de charge (ils briseront les liaisons pontant pour former leurs polyèdres).

Aussi plusieurs critères ont été proposés ; ainsi pour Smekal qui a relié la faculté de la vitrification par la présence des liaisons mixte (ions covalents). Pour Stanworth, il a suggéré que la vitrification est en rapport avec le degré de covalence et finalement, pour Sun elle était corrélée à la force de liaison.

I.10. Classification des verres

I.10.1 Verres naturels

Des substances à l'état vitreux existent rarement dans la nature ce sont essentiellement les verres volcaniques ou la vitrification survient lorsque la lave fondue arrive à la surface de la croûte terrestre et y subit un brusque refroidissement. Parmi ces verres on peut citer par exemple les Obsidiennes et les Pechstein.

I.10.2 Verres artificiels

Bien que des substances très variées puissent former des verres, seul un nombre restreint de ceux-ci ont acquis une importance pratique. Dans ce qui suit, nous citons les principaux types de verres, leurs caractérisations principales et leurs domaines d'utilisation.

I.10.2.1. Verres d'oxydes

Les verres d'oxydes sont historiquement les plus anciens et industriellement les plus exploités. La plupart de verres sont constitués par des oxydes ou des mélanges d'oxydes tels que : SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 .

I.10.2.2. Verre de silice

Les verres de silice sont le plus important des verres. Ils sont des matériaux transparents composés de sable de silice (SiO_2) fondant à une température très élevée ($1750\text{-}2000\text{C}^\circ$), constitué par un assemblage désordonné de tétraèdre (SiO_4). Ce matériau possède une excellente transparence dans le domaine ultraviolet. De ce fait, il est très utilisé dans les lampes à vapeur de mercure. En revanche, dans le domaine d'IR, il absorbe certaines bandes puis il est totalement opaque à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ m. Les verres de silices possèdent aussi une bonne isolation thermique. Ainsi le coefficient de dilatation est de l'ordre de 10^{-7} (K^{-1}) qui lui confère une très bonne tenue au choc thermique.

Les qualités optiques de la silice, le rend susceptible de réaliser des dispositifs sous forme de guides d'onde ou de constituants de cœur de fibre optique pour les télécommunications. De nombreuses utilisations pour les synthèses chimiques : vaisselle, creusets, tubes,...

I.10.2.3. Verre sodocalcique

C'est un des matériaux de base de l'industrie moderne, il se compose de 70% mol de SiO_2 , 20% mol de Na_2O et de 10 (% mol.) de CaO . Il possède une bonne stabilité chimique et un coefficient de dilatation très élevé. Il est utilisé comme un verre plat et creux (des ampoules électriques et en bouteillerie).

I.10.2.4. Verres de borates

Les verres de borates sont constitués de l'anhydride borique B_2O_3 qu'il est passant systématiquement à l'état vitreux au refroidissement. A cause de son hygroscopicité (le verre de B_2O_3 est très soluble dans l'eau), le verre de borate n'est jamais utilisé seul dans la pratique mais entre la composition de nombreux verres industriels. Les verres de borates ont fait l'objet de nombreux travaux à cause de leur température d'élaboration moins élevée que celle des silicates.

Les boro-aluminates du système $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ possèdent une isolation électrique élevée qu'ils trouvent lieu dans les applications électrotechniques.

La famille de borosilicate du système $80\text{SiO}_2\text{-}15\text{B}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{O}$ est la plus adoptée dans les verres de Pyrex, Simax ou Vycor. Ces verres sont utilisés essentiellement en chimie pour la verrerie de laboratoires à cause de leur faible coefficient de dilatation thermique (voisin de $3 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$) et leur bonne résistance chimique.

I.10.2.5. Verres de phosphates

Les verres phosphatés se singularisent des silicates par leur faible température de fusion, leur grande transparence dans l'UV et leur faible transparence dans l'IR. Les verres de phosphates sont très performants surtout lorsqu'ils sont dopés aux ions de terres rares tels que Er^{3+} .

Ils s'avèrent être d'excellents candidats pour les applications à gain élevé (amplificateurs optiques compacts). Cependant, les verres phosphatés s'accompagnent d'une faible durabilité chimique. Pour pallier à cet inconvénient, il est possible de stabiliser la matrice phosphatée en modifiant sa composition. De séries de verres phosphatés ont été développés tel que le verre boro-phosphaté qui se trouve dans des applications majeures (scellement, revêtement) ainsi que le verre silico-phosphaté qui a été développé pour la technologie de conducteurs optiques (photonique).

I.10.2.6. Verres de Germinâtes

L'oxyde de germanium GeO_2 forme un verre iso-structural de la silice à base de tétraèdres GeO_4 . Du fait de son prix qui est très élevé, sa faible réfractivité et sa moindre résistance aux agents corrosifs, il est rarement utilisé dans les compositions verrières. Cependant son importance est surtout d'ordre fondamental lorsqu'on l'ajoute comme dopant dans le verre de silice pour augmenter l'indice de réfraction, ce qui en fait un élément de choix pour la réalisation du cœur des fibres optique pour la télécommunication à longue distance.

I.10.2.7. Verres d'oxydes lourds

Les verres d'oxydes lourds se composent essentiellement des oxydes : PbO , WO_3 , Sb_2O_3 , As_2O_3 , GeO_2 , TeO_3 . Ils forment des verres avec des indices de réfractions plus élevé et une transmission dans l'infrarouge plus étendue jusqu'à $8\mu\text{m}$. Ils sont utilisés dans la mise en œuvre des instruments optiques de précision (lentilles objectifs), ils jouent aussi le rôle de filtre (verre de protection) ou guide d'onde pour la transmission des signaux

I.10.2.8. Verres de Chalcogénures

On appelle un calogène les éléments S, Se, Te. Il peuvent former de verre eux-mêmes à eux tout seul ou avec l'association d'autres éléments du groupe IV (Ge, Si, Sn) et le groupe V (Sb, As). Ils forment des verres binaires tel que As_2S_3 , As_2Se_3 , GeS_2 ou ternaires tel que $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$, $\text{Sb}_2\text{S-Ag}_2\text{S}$, $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$. Dans un domaine de vitrification plus étendu. La plupart des verres chalcogénures sont opaques dans le domaine de visible et transparents dans l'infrarouge (jusqu'à $30\mu\text{m}$). Ils possèdent également une température de ramollissement entre $100\text{-}300\text{C}^\circ$ et une faible résistance chimique. De ce fait ils sont utilisés principalement au domaine d'optique infrarouge (lentilles, capteurs infrarouge, xérographie,...).

I.10.2.9. Verres d'Halogénures

C'est une grande famille de verres composés essentiellement des éléments halogènes tels que le chlore, le bromure, l'iodure ou le fluor. On connaît les verres chlorés comme: ZnCl_2 , BiCl_3 , CdCl_3 , ou d'autres verres halogénés comme: ZnBr_2 , PbI_2 . Tous ces verres sont transparents dans l'infrarouge alors que leur application reste hypothétique.

I.10.2.10. Verres de Fluorures

Les fluorures comme les oxydes peuvent former des verres en raison de leur rayon ionique de l'ion F⁻ très voisin de l'ion O²⁻ ($R_F = 1,285$; $R_{O^{2-}} = 1,35$). Les verres de BeF₃ et les fluorobérylates forment des verres iso structuraux de silicates. Par la suite les verres dits ABF (Aluminium Béryllium Fluor) issu du système BaF₂-CaF₂-AlF₃-BeF₂ ont été proposés.

La révolution des verres fluorés fut enclenchée depuis 1975 par la découverte de nouvelles séries de verres fluorés par les frères Michel et Marcel Poulain. Parmi ces verres on obtient essentiellement les fluorozirconates, les fluoroaluminates ainsi que les verres dérivés de ThF₄ UF₄ MnF₂ ScF₃. La plupart de ces verres possèdent une bonne transmission dans le visible jusqu'à 1µm dans l'infrarouge. Ces caractéristiques placent ces verres en tête de liste comme des sérieux candidats pour l'optique et la réalisation de matériaux pour les fibres optiques. Ils trouvent aussi des applications dans la chimie de dérivés fluorés.

Les verres fluorés typiques les plus connus sous le nom commerciales : Le ZBLAN: 53ZrF₄ + 20BaF₂ + 4LaF₃ + 3AlF₃ + 20NaF ou le ZBLA: 57ZrF₄ + 36BaF₂ + 4LaF₃ + 3AlF₃.

Ces verres se caractérisent par leur grande fenêtre optique (200-10000 nm).

I.10.2.11. Verres Organiques

Il existe des polymères vitreux comme les poly méthacrylates qui forment des verres sous l'appellation commerciale "Plexiglas" "Altuglas". Il y a des nombreux composants organiques qui conduisent à des verres tels que : le Salol et le Glycérol. Les verres organiques ont l'avantage de présenter un bon facteur de mérite au-dessus de 2µm. En revanche, ils sont à exclure pour des applications dans le domaine de télécommunications (1,5µm) du fait de leur absorption résiduelle et à leur basse température de transition vitreuse.

I.10.2.12. Verres métalliques

Les premiers alliages métalliques amorphes furent obtenus en couches minces, mais le premier verre métallique obtenu par une hypertrempe de liquide fut décrite en 1960 et c'est un alliage Or-Silicium. Les verres métalliques se partagent en deux classes principales :

a) Alliage métal-métalloïde, où le métal est métal de transition : Au, Pd, Pt, Fe, Ni, Mn et le métalloïde : Si, Ge, P, B. On trouve par exemple Pd₈₀Si₂₀ et Ni₈₀P₂₀ et le verre commercial Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆.

b) Alliage métal-métal : On a Mg₆₅Cu₃₅, Au₅₅Cu₄₅, Sn₉₀Cu₁₀, Zr₇₂Co₂₈, Zr₅₀Cu₅₀, Ni₆₀Nb₄₀. On a également Pd₄₀Cu₃₀Ni₃₀P₂₀

Les verres métalliques ont fait l'objet de nombreuses recherches en raison des leurs propriétés mécaniques remarquables. L'une de ces propriétés le plus intéressantes est leur haute

résistance à la corrosion. C'est pour quoi ils peuvent être utilisés comme revêtement anticorrosion.

I.11. Fabrication du verre :

I.11.1. Fabrication industrielle « Float process », (1959)

Ce procédé mis au point par la firme anglaise Pilkington a provoqué une véritable révolution dans l'industrie du verre plat. Dans le procédé définitif on coule le verre en fusion directement sur le bain au moyen d'un déversoir. L'équilibre des forces de gravitation et de tension superficielle produit une feuille d'épaisseur uniforme, voisine de 6,5mm quelle que soit la largeur de la bande. Pour réduire l'épaisseur on est amené à exercer une traction en empêchant les bords de se rapprocher, par des dispositifs spéciaux, Le ruban de verre quitte le bain pour pénétrer dans un tunnel de recuisson (**Figure I.12**). L'avantage principal de ce procédé est de permettre d'atteindre d'emblée une qualité optique élevée.

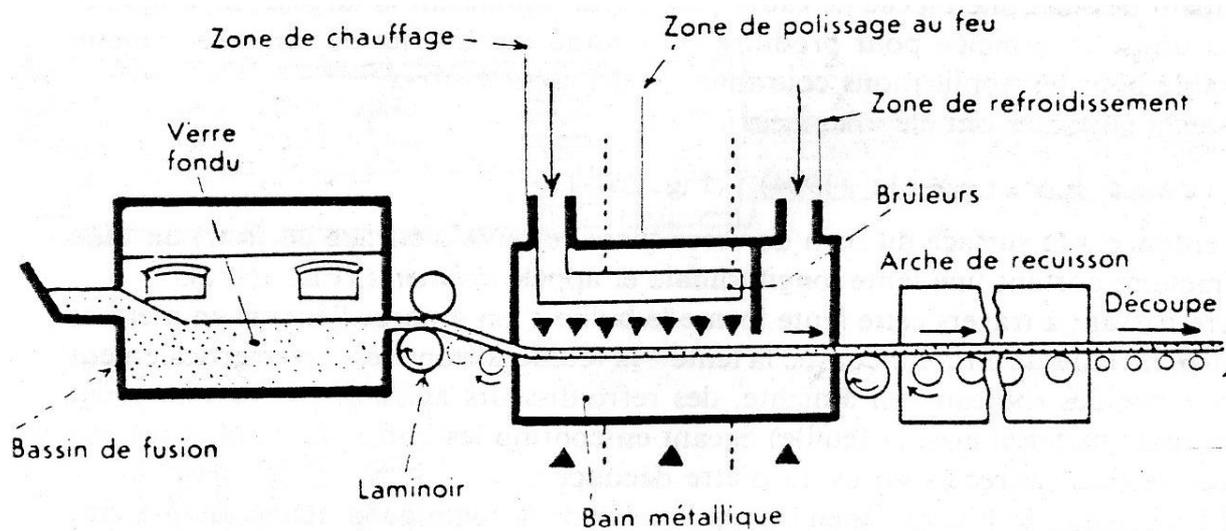


Fig.I.12. Procédé Float

I.11.1.1. La préparation des matières premières

Elle nécessite une grande rigueur car les composants doivent être mélangés pour devenir parfaitement homogènes jusque dans la plus petite proportion. Les matières premières, stockées en silos, s'écoulent vers un mélangeur qui mêle les composants uniformément. Le mélange se fait automatiquement grâce à l'informatique. Pour une préparation plus petite, les produits sont pesés et mélangés manuellement. Le mélange vitrifiable peut contenir, en plus de la préparation initiale, 30% de calcin. Le **calcin**, ou **groisil**, provient de verre recyclé de même composition ; il favorise la vitrification et l'homogénéité (économies d'énergie).

I.11.1.2. Fusion

La fusion (800° à 1400°C) :

La composition est chauffée progressivement à 1300-1400°C, dans des fours continus (fours à bassin). Les matières premières se transforment en verre fondu en provoquant des dégagements gazeux (CO₂) et la formation de bulles. Les silicates alcalins (contenus dans la soude et la potasse) et les silicates de calcium (contenus dans la chaux) contiennent des impuretés à l'état naturel. Toutes ces bulles seront éliminées lors de l'affinage.

La cuve est constituée de blocs réfractaires posés sans liant, l'étanchéité étant assurée par le verre se figeant dans les joints. La profondeur de la cuve est d'environ 1 à 1,5 mètre, la surface du bassin jusqu'à 400 m² et la contenance, pour un four float, de 1 500 à 2 500 t de verre (soit la production de 2 à 3 jours). La durée de vie du four est d'environ une dizaine d'années.

I.11.1.3. Affinage et homogénéisation

L'affinage (1450°C à 1530°C) :

Afin d'éliminer les bulles de gaz présentes dans le verre fondu, la température est élevée à 1450-1600°C pour diminuer sa viscosité.

Les oxydes forment un enchainement désordonné de polyèdres de coordinance 3 ou 4 reliés par leur sommet avec des atomes d'oxygènes ou la liaison M-O-M est une liaison ion-covalente, correspond aux oxydes que Zachariasen qui sont appelés *oxydes formateurs* : Be₂O₃, SiO₂, GeO₂, P₂O₅, As₂O₅, V₂O₅, qui conduisent par refroidissement à la formation d'un verre. Les cations d'aluminium et de béryllium n'ont pas les charges suffisantes pour créer un polyèdre stable avec les quatre oxygènes.

Pour le plus commun d'entre eux, SiO₂, ce verre présente une température d'élaboration très élevée d'environ 2000°C (la température de fusion de SiO₂ est de 1713°C mais le liquide obtenu étant très visqueux, il est nécessaire de porter la température à 2000°C. En raison de sa difficulté technique d'élaboration (température d'élaboration élevée et temps d'affinage important), les applications du verre de silice pur sont relativement restreintes (fibres optiques et pièces d'optiques pour l'ultraviolet et le proche infrarouge, ampoules de lampes halogènes, hublots de navettes spatiales...). Pour faciliter sa mise en œuvre (diminuer la température d'élaboration et la viscosité) et également modifier ses propriétés physiques, d'autres composés, *les oxydes modificateurs* de réseau, sont ajoutés à la silice. Les oxydes modificateurs de réseau ne sont pas limités aux verres de silice seulement, mais il peuvent se produire dans d'autres systèmes d'oxydes. Il existe des oxydes tel que Al₂O₃, PbO, ZnO, ZrO₂, TiO₂ ne peuvent pas former un verre lorsqu'ils sont seuls. Néanmoins, suivant la composition du verre,

ils peuvent jouer soit un rôle de formateur de réseau lorsqu'ils sont associés à des oxydes modificateurs ou soit un rôle de modificateur, on les appelle *oxydes intermédiaires*.

Le chauffage est prolongé jusqu'à ce que le verre soit assez fluide. On ajoute un agent d'affinage (le sulfate de sodium) au mélange visqueux pour faire grossir les bulles gazeuses. Elles peuvent alors remonter à la surface et disparaître. La surface du verre en fusion est recouverte de déchets que l'on racle avec des outils en fer. La matière doit être homogène et ne doit plus présenter de bulle. Une agitation mécanique ou l'insufflation d'air sont parfois utilisées pour homogénéiser.

I.11.1.4. Braise

Le conditionnement thermique (1530°C à 1000°C) :

La température diminue et les dernières bulles remontent à la surface. Appelée "braise" au XVIIIème siècle, cette phase consiste à abaisser la température du mélange pour lui donner une viscosité adaptée au façonnage. La viscosité du verre est augmentée en diminuant la température vers 1000°C -1200°C. Au cours de son élaboration le cheminement d'un verre dure plusieurs jours.

I.11.1.5. Mise en forme du verre

Trois principaux types de produits, en dehors du verre de table, de la cristallerie et du verre technique sont fabriqués :

- le verre plat, le verre creux (bouteilles, flacons...), et les fibres de verre.

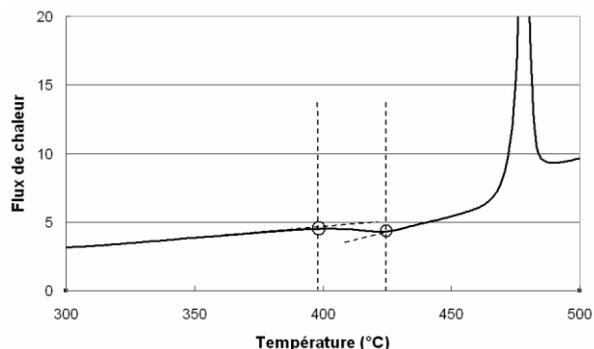
I.12.Exercice d'application sur les verres métalliques :

Analyse de l'ensemble du thermogramme obtenu au cours d'un chauffage à vitesse constante. Un échantillon de verre métallique massif est soumis à un chauffage continu (à 8°C/min), au cours duquel on analyse le flux de chaleur nécessaire à faire chauffer l'échantillon (calorimétrie différentielle à balayage). On obtient le thermogramme de la Figure ci-dessous.

1. Interpréter les pics de ce thermogramme ? Domaine de mise en forme du verre métallique massif.

Pour obtenir un verre métallique massif, on peut soit directement couler la pièce de la géométrie désirée (c'est-à-dire de faire de la fonderie), soit passé par une étape de mise en forme pour parvenir au produit final.

2. Quel domaine de température suggérez-vous pour mettre en forme un verre métallique sans changer radicalement sa microstructure ? On s'aidera ici la Figure.



Chap. II : Les céramiques

II.1. Historique

Il n'y a jamais eu l'âge de la céramique durant l'histoire de l'humanité, c'est pourtant une méthode de fabrication qui a des millénaires d'existence et elle ne s'est jamais démodée. La céramique connaît actuellement un spectaculaire renouveau qui fait d'elle l'un des secteurs clefs de l'industrie de pointe. Les premières fabrications céramiques remontent à la fin de l'époque néolithique (vases, jarres et coupes...).

La fabrication des objets, c'est à dire leur mise en forme à partir d'une argile plastique se fit d'abord entièrement à la main en partant d'un boudin de terre.

Pour confectionner un récipient rond, il apparaît plus efficace de faire tourner le bloc d'argile, d'où l'invention du tour de potier à l'époque des premières dynasties des pharaons d'Egypte, il y a quelques 5000 ans. Le façonnage par coulage apparaît dans les dernières années du XVIII^e siècle ; cette technique consiste à verser de la pâte à l'état fluide dans un moule en plâtre présentant en creux la forme de la pièce à obtenir. Au contact du plâtre, l'eau est absorbée par capillarité ; il se produit alors une filtration et la pâte se dépose sur la paroi absorbante en épousant toutes les sinuosités du plâtre. La fabrication des assiettes et des plats se fait aujourd'hui en série grâce au calibrage mécanique.

On trouve les premiers fours clos dès 4000 ans avant J.C., la cuisson y est plus élevée et régulière que dans les foyers à feu découvert. La poterie cesse d'être simplement utilitaire pour devenir un art en Afrique Noire et en Amérique Précolombienne. Au cours des trois derniers millénaires avant notre ère, sur les rives de la Mer Egée et dans le bassin oriental de la Méditerranée, les civilisations crétoises et mycéniennes produisent une magnifique poterie à décors géométrique, végétal ou animal.

Les Etrusques créent aux environs du VIII^e siècle avant J.C. une poterie rouge et décorée qui sera exportée vers tout le monde romain. Au Moyen-Age, l'art de la poterie, devenu universel, ne cesse de gagner en finesse. Mais il faut attendre le XVI^e siècle et Bernard Palissy pour que s'enrichisse considérablement la gamme colorée des poteries.

La Faïence viendrait de la ville de Faenza, en Emilie, célèbre, dès le XII^e siècle, pour la fabrication de sa vaisselle. Les ateliers de Delft, de Nevers ou de Moustiers au XVII^e et au XVIII^e siècle, assurent ensuite la suprématie de l'Europe dans ce domaine.

La Porcelaine, en revanche, reste longtemps l'apanage de l'Extrême-Orient, dès le V^e siècle, l'époque T'ang (618-907). Jusqu'à la fin du XVII^e siècle, c'est un article de luxe, une marchandise exotique que pour les amateurs européens importent à grands frais. Pour les potiers européens, ce fût un casse-tête-chinois.

A la fin du XVIème siècle, les Italiens obtiennent à partir de la terre pâle de Vicence une céramique blanchâtre et légèrement translucide, désignée sous le nom de "Porcelaine de Médicis".

Au début du XVIIIème siècle, Friderich Böttger, au service d'Auguste II le Fort, découvre enfin le secret de cet "or blanc", le Kaolin, cette argile blanche et friable résulte de l'altération du feldspath des granits.

Le Grès commence en Europe vers la fin du Moyen-Age et connaît un grand essor à partir du XVIème siècle.

N'oublions pas l'anglais Josiah Wedgwood (1730-1795) qui révolutionna la céramique par ses innovations techniques et passa de l'artisanat au monde industriel.

II.2. Introduction

Les matériaux céramiques sont des matériaux inorganiques non métalliques et très intéressants dans le domaine de la technologie.

Les matériaux céramiques présentent une caractéristique essentielle par rapport à d'autres matériaux les atomes ou constituants de leur réseau cristallin sont en général très solidement liés entre eux par des liaisons fortes. Dans la majorité des céramiques on trouve les oxydes (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2etc.), les liaisons de ces oxydes sont de type ionique.

Les céramistes disent par autodérision qu'ils pratiquent le plus vieux métier du monde : les poteries font partie des plus anciennes traces d'activité humaine. Historiquement, les céramiques, terres cuites, ont été utilisées :

- pour la facilité de mise en œuvre : façonnage de la terre glaise (poterie) et cuisson ;
- pour leur dureté, leur résistance à l'abrasion : carrelage et mosaïques de sol ;
- pour leur résistance mécanique en compression : briques ;
- pour leur résistance aux températures élevées : fours, pots de cuisson ;
- pour leur couleur : émaux ;
- pour leur résistance chimique : tuiles.

Leur usage a été limité par leur fragilité, leur faible résistance aux chocs (faible résilience, faible ténacité).

II.3. Définition et classification

Le mot céramique vient du grec est Kéramos qui signifie argile.

La société américaine ASTM (American Society for Testing and Materials) définit une céramique comme : un article ayant un corps vitrifié ou non, de structure cristalline ou partiellement cristalline, ou de verre, dont le corps est formé de substances essentiellement inorganiques et non métalliques, et qui est formé par une masse en fusion qui se solidifie en se refroidissant, ou qui est formé et porté à maturité, en même temps ou ultérieurement, par l'action de la chaleur

La céramique fait partie des arts du feu comme le travail du verre ou des métaux. Elle désigne l'ensemble des objets fabriqués en terre et qui ont subi une cuisson provoquant un changement irréversible de la matière (on passe de quelque chose de modelable à quelque chose de solide). Selon la qualité de la terre utilisée, selon la cuisson pratiquée ou encore selon le type de décoration, la céramique prendra le nom de faïence, de grès, de porcelaine, de biscuit ou encore de sigillée.

On peut classer les céramiques selon leur application :

- céramiques traditionnelles (dite silicatées), à usage alimentaire, pour le bâtiment ou l'ornementation : poterie, vaisselle, sanitaire, faïence, porcelaine, carrelage, briques, tuiles ;
- céramiques techniques ou industrielles :
 - céramiques électroniques (faibles courants), ou céramiques fonctionnelles :
 - céramiques diélectriques (isolantes),
 - céramiques piézoélectriques,
 - céramiques conductrices,
 - céramiques magnétiques,
 - céramiques supraconductrices,
 - pour applications électrotechniques (fortes puissances),
 - céramiques réfractaires, pour applications thermiques,
 - pour les applications mécaniques :
 - céramiques structurales,
 - pour l'usinage : abrasif (polissage), outils de coupe (plaquette de carbure),
 - supports de catalyseur, pour l'industrie chimique et les pots catalytiques,
 - pour les applications optiques : transparence, émission de lumière,
 - pour le nucléaire : combustible nucléaire.

II.4. Matières premières

II.4.1 Matières premières plastiques :

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 et mouler.

II.4.1.1. Argiles

L'argile, par la nature colloïdale de ses particules des silicates développe, en présence d'eau. Elle est formée d'un mélange de silicate, dits minéraux des argiles (kaolinite, montmorillonite), en outre, elle contient de constituants fins tels que : silice, calcaire, matériaux organiques. Les argiles sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés et la majorité des minéraux argileux appartiennent au groupe des silico-aluminates phylliteux. Ils sont organisés en couches planes, constituées d'unités structurales tétraédriques et octaédriques reliées par leurs sommets. Ce type de structure a très grande surface spécifique associée à des caractéristiques physico-chimiques très particulières, explique la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges de cations et d'anions dans le réseau ou adsorbés en surface.

➤ Fonctions

L'argile, par la nature colloïdale de ses particules de silicates, développe, en présence d'eau, des propriétés spécifiques permettant le façonnage par :

- ❖ coulage (comportement rhéologique des suspensions aqueuses, cohésion et plasticité des tessons formés) ;
- ❖ calibrage, étirage, pressage en pâte ;
- ❖ pressage unidirectionnel (cohésion des masses granulées à faible teneur en eau).

Il est souvent nécessaire de procéder à l'ajout de particules non colloïdales aux argiles (matériaux « dégraissants ») afin de maîtriser les propriétés du matériau lors du façonnage et du séchage.

a. Origine des argiles

Pour simplifier, on peut subdiviser les matériaux argileux en deux grands groupes :

- ✓ Argiles d'origine primaire : Elles sont produites par l'altération de minéraux (généralement des feldspaths restés en places) et contenant donc peu d'impuretés, peu d'eau et des parties de la roche mère non altérés.
- ✓ Argiles d'origine secondaire : leurs dépôts se sont formés à une certaine distance du lieu d'altération de la roche mère, par transport naturel. Dans ce cas, les impuretés sont plus nombreuses et les roches qui ont en leur origine par sédimentation peuvent contenir beaucoup d'espèces de minéraux ; kaolinite, micas, illites, muscovite, quartz, titane, chlorites, composés organiques.....etc.

Les argiles proviennent de la lente décomposition de nombreux minéraux silico-alumineux tels que : le feldspath, les micas.

On admet pour la décomposition du feldspath potassique :



Argile silice carbonate de potassium

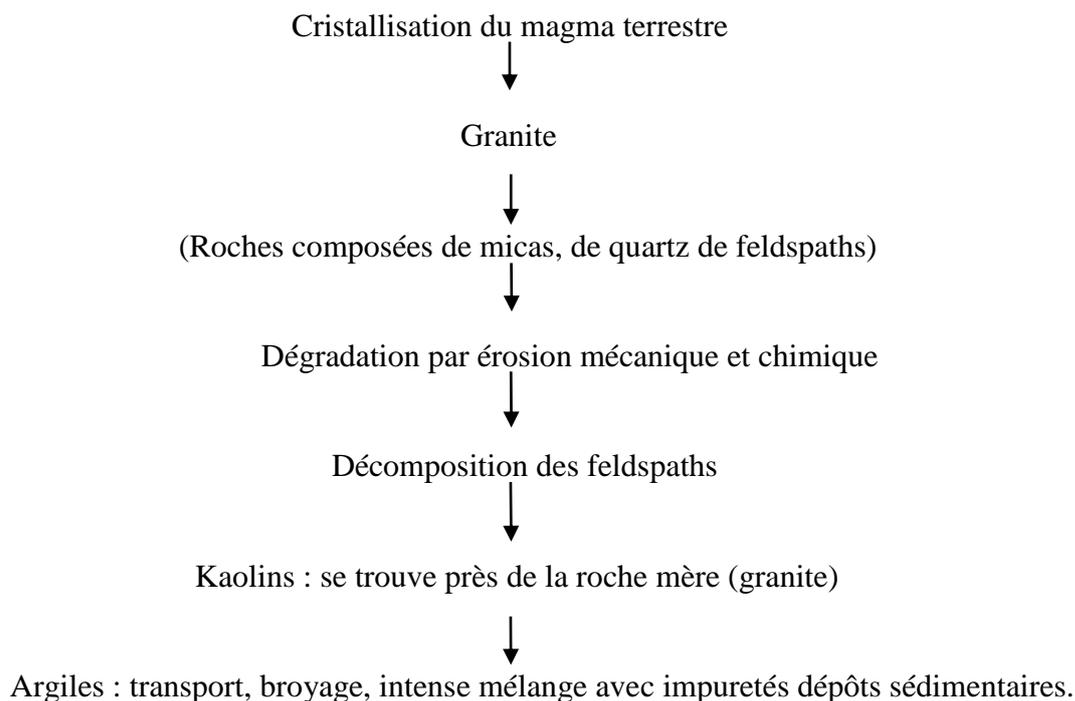
Remarque : La kaolinite forme la partie essentielle de la grande majorité des argiles.

b. Formation des argiles

Les argiles ont une origine géologique secondaire, elles ont été formées par la dégradation des roches ignées (volcaniques) dues à des phénomènes d'érosion et d'altération chimique sous l'action des agents atmosphériques.

La nature des produits argileux formés dépendra de la nature de la roche mère et des conditions climatiques et du drainage.

Le schéma ci dessous montre la formation des matières argileuses.



c. Structure des argiles

Les particules d'argile sont formées d'un empilement de feuillets qui sont constitués par l'association de deux unités structurales de base, ces feuillets sont formés par la juxtaposition des couches structurales tétraédriques (silice) et octaédriques (aluminium). Les couches

structurales sont à leur tour formées d'unités structurales de base par empilement d'ions ou d'hydroxydes en disposition hexagonale ou compacte.

II.4.1.2. Les kaolins

La phase principale constituant le kaolin est la kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Les kaolins ne se trouvent plus purs dans la nature mais le plus souvent on les trouve mélangés avec d'autres minéraux détritiques (quartz, micas, etc.).

Ce mot vient d'une ville chinoise, il est constitué de kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ils proviennent généralement de l'altération des feldspaths de roches granitiques.

On trouve deux types de gisement.

➤ **Gisement *in situ***

La roche est altérée sur place : Massif armoricain, Massif central.

➤ **Gisements sédimentaires**

Les éléments de l'altération se sont déposés au voisinage des massifs d'origine. Le plus souvent, le kaolin est associé aux autres matériaux détritiques dans des gisements de sables kaoliniques.

II.4.2 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.

II.4.2.1. Dégraissants

Ce sont essentiellement les argiles cuites (chamotte), la silice (quartz).

Le rôle des dégraissants est de :

- ❖ Diminuent la plasticité de la pâte ;
- ❖ Réduire le retrait de séchage et de facilité de façonnage de produits

a. Silice

La silice se trouve sous différents états : sable quartzueux, grès quartzueux, quartzites, quartz filoniens, galets silicieux et silex.

b. Chamottes

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

II.4.2.2. les fondants

Ce sont essentiellement alcalino-terreux, la fonction principale du fondant c'est de former une phase vitreuse seule ou en réagissant avec les autres compositions de la pâte. De cette façon la cohésion en cuit, la densification sont facilitées et la température de cuisson réduite. Les fondants sont très nombreux, mais en pratique on utilise généralement les 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.

a. Les feldspaths

Ce sont des aluminosilicates alcalins ou alcalino-terreux comprenant de nombreuses variétés. On y trouve, associés ou non, l'orthose (feldspath potassique), l'albite (feldspath sodique) et l'anorthite (feldspath calcique).

b. Dolomie

La dolomie, carbonate double de calcium et de magnésium, elle est utilisée dans le domaine de la céramique.

c. Craie, calcaire pur

Le minéral de ces roches est le carbonate de calcium ou calcite.

d. Talc

Son emploi permet d'abaisser la température de cuisson ou de régler le comportement dilatométrique.

II.5. Procédés de fabrication des produits céramiques silicatés

Les céramiques silicatées souvent dites traditionnelles, elles sont toutes à base d'argile humide, mise en forme par moulage, pressage.....etc, mais diffèrent entre elles par la qualité de ces argiles, la nature des autres matériaux incorporés à la pâte, le type de traitement de surface éventuellement appliqué et le processus de cuisson.

Le cycle de fabrication des produits céramiques comporte les opérations suivantes (**voir figure II.1**):

II.5.1. Préparation des pâtes céramiques

II.5.1.1. Extraction de la matière première

L'extraction de l'argile, du kaolin, des matières argileuses, du feldspath, du quartz et de la plupart des autres matières s'opère généralement dans des mines ou des carrières.

L'extraction peut se faire à la pelle mécanique, à l'excavateur, à l'aide des défonceuses, décapeuses, boteurs, pelle, chargeuses ...

La matière première extraite est acheminée à l'usine soit par camion, soit par voie ferrée, soit plus rarement, par transporteurs à câble, ou transporteur à bandes.

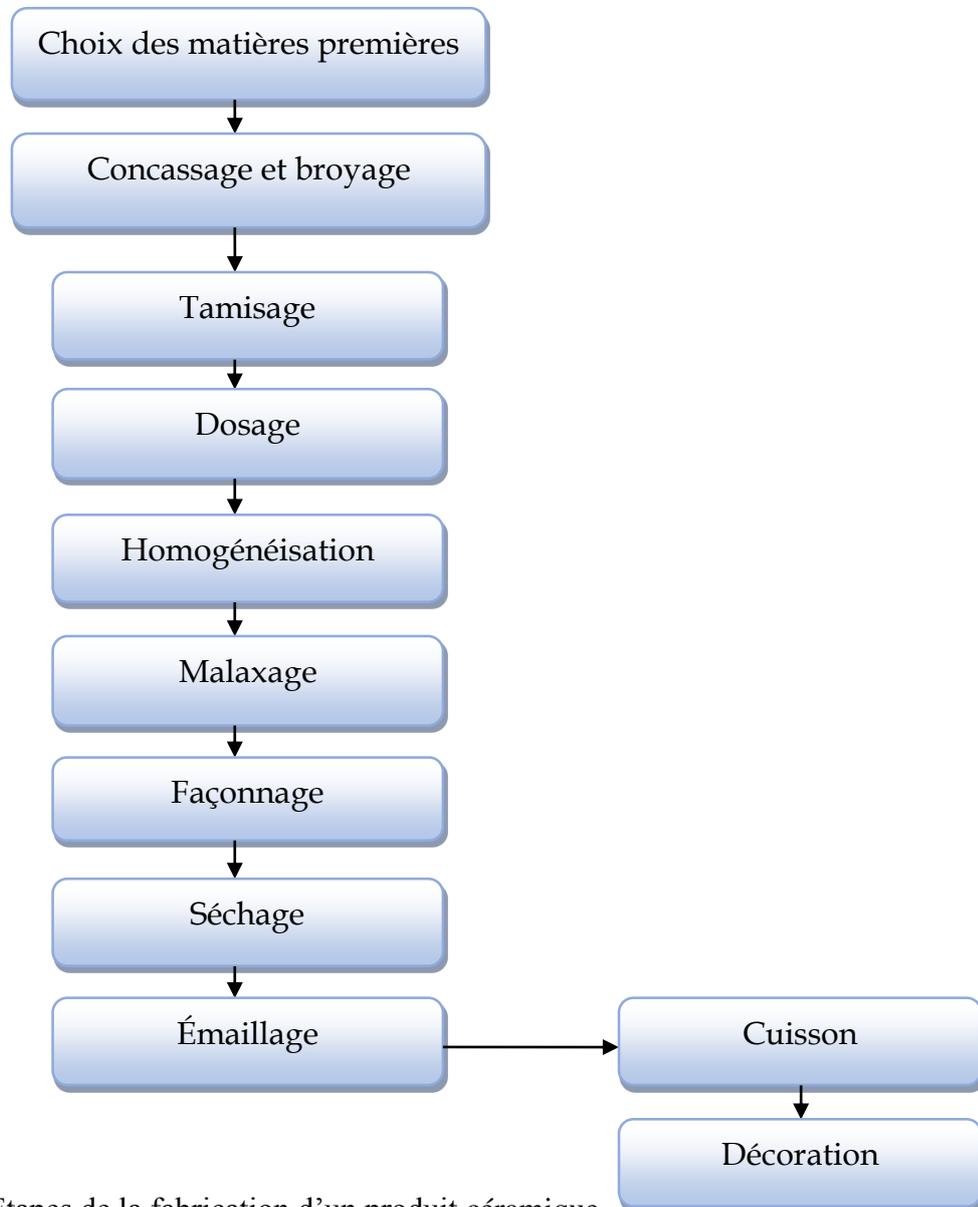


Figure II.2: Etapes de la fabrication d'un produit céramique

II.5.1.2. Concassage et broyage

Il est nécessaire de réduire les matières premières en poudre de façon à obtenir un mélange homogène, qui aura une bonne aptitude au coulage, au compactage, ou bien filage suivant le mode de moulage utilisé.

Le broyage des matières premières a pour but de faciliter :

- l'homogénéité : plus l'argile est divisée finement et répartie régulièrement dans la pâte, plus l'action liante, sera efficace ;
- La consistance de la composition en facilitant le dosage lorsqu'il s'agit de mélange ;
- Le choix de la granulation : plus le temps du broyage sera long, plus le grain sera fin.

II.5.1.3. Tamisage

Le tamisage des pâtes céramiques, soit à l'état sec, soit à l'état de barbotine a pour but : l'élimination des impuretés et des parcelles insuffisamment fines ; le contrôle de finesse du broyage, ce qui permet le dosage rigoureux de la pâte que l'on veut obtenir.

Selon l'utilisation, on distingue :

- Les cribles : ils sont seulement utilisés pour des tamisages grossiers ; ils sont généralement constitués de : tôles perforées ;
- Les tamis : ils sont formés de toiles métalliques en fil d'acier, ou de latino, et parfois de nylon ; pour faciliter l'écoulement de la matière à travers la maille, il faut donner un mouvement latéral, au tamis ; ceux-ci sont classés en fonction de la grosseur de la maille.

Mis à part les tamis à main, encore utilisé dans l'industrie :

- Les tamis à chocs : ce sont des appareils à secousses horizontales.
- Les tamis vibrants : ils agissent par des vibrations très raides mais de faible amplitude

II.5.1.4. Dosage

C'est l'opération qui permet de faire couler les matières premières selon un débit choisit et réglable effectuée par deux modes : dosage en volume et dosage en poids.

Le premier mode est plus ancien, il utilise les brouettes calibrées. L'inconvénient de ce mode est l'entassement des matières humides qui sera la cause des erreurs de dosage.

Le deuxième mode est le plus utilisé vu sa haute précision les balances sont les outils de dosage préférés pour ce mode.

II.5.1.5. L'homogénéisation

C'est une opération très importante dans le procédé de fabrication des produits céramiques. C'est l'opération qui précède le malaxage. Le but de cette opération est généralement l'homogénéisation de la pâte.

II.5.1.6. Malaxage

C'est une opération qui consiste à mélanger les matières dosées pour assurer une parfaite homogénéité, répartir l'humidité et chasser l'air qui réside dans la pâte, cet air peut créer des fissures et fentes, de plus sa présence diminue la plasticité de la pâte.

Le malaxage a pour effet :

- D'achever le mélange des composants de la pâte.

- D'améliorer l'homogénéisation dans les pâtes.
- De chasser l'air incorporé dans ces pâtes.
- De développer la plasticité de la pâte pour en faciliter le façonnage.
- De diminuer les accidents, au séchage.

II.5.2. Le façonnage

La barbotine est introduite (remplissage) dans un moule en plâtre, réplique en négative de la fourme à façonner. En aspirant l'eau de la barbotine grâce à son réseau de capillaires, le plâtre provoque la formation (prise) d'un dépôt (tesson). Deux procédés sont utilisés en association ou non selon le type des pièces :

❖ Le coulage dit en revidage :

La barbotine est coulée directement dans le moule. L'eau de la barbotine est progressivement absorbée par le plâtre des moules. Une croute de pâte se dépose alors sur les parois du moule

❖ Le coulage entre deux plâtres :

La barbotine est introduite dans un trou d'alimentation en forme d'entonnoir appelé « verse »

II.5.3. Le séchage

Le séchage consiste essentiellement à éliminer l'eau non combinée aux constituants de la matière première, par différents procédés (séchage par ventilation et par canalisation).

Le mécanisme de séchage doit être homogène dans toute la masse de la pièce autrement dit ralentir l'évaporation superficielle de l'eau en même temps l'accélération de cheminement d'eau à travers la pâte du cœur de la pièce vers la surface.

Il existe plusieurs types de séchoirs dans l'industrie de céramique à savoir :

- Séchoir pour matière première
- Séchoir à l'air libre
- Séchoir à produits mobiles
- Séchoir à produits fixes

II.5.4. La Cuisson

La cuisson est l'opération finale de la fabrication de produits céramiques, elle peut modifier les propriétés physiques et chimiques de la pâte.

Une cuisson conventionnelle est accomplie à environ deux tiers de la température de fusion des matériaux à pression atmosphérique. Les températures de cuisson sont comprises en générale entre 800 et 1500°C.

La cuisson s'effectue dans deux grands types de fours :

- Les fours à feu intermittent ;

II.5.5. Emaillage

II.5.1. Méthodes d'émaillage

Plusieurs méthodes peuvent être mises en œuvre dont le choix dépend de la taille et de la masse des pièces. Les principales techniques mises en œuvre sont : l'aspersion, le pistolage, le trempage, et le poudrage.

a. Emaillage par aspersion :

On peut émailler par aspersion par exemple des poteries ou des tuiles sur pièces crues, des carreaux de faïence sur tesson cuits poreux ou émailler sur cuite imperméable comme dans le cas de grosses pièces de vitreuse. La technique consiste à arroser les pièces, soit manuellement, soit mécaniquement en les faisant défiler à travers un arrosage de vernis tombant sous forme d'une mince lame liquide.

b. Emaillage par pistolage

Est une technique parmi les techniques les plus utilisées et se prête particulièrement bien à la mécanisation par robots. Le vernis en barbotine est finement pulvérisé et projeté sur la pièce à émailler par de l'air comprimé au moyen d'un pistolet analogue à ceux des peintres. On peut ainsi émailler des pièces qui ne peuvent pas être trempées.

c. Emaillage par trempage :

Dans ce cas, la pièce poreuse est plongée très rapidement dans une suspension aqueuse de glaçure ou de couverte. L'eau de cette suspension est absorbée par la pâte poreuse tandis qu'une couche mince de la composition vitrifiable se dépose à la surface de la pièce. L'épaisseur de la couche de vernis sur les pièces peut être modulée par la densité du bain, par la porosité des pièces et par la rapidité de l'opération de trempage. Le seul facteur sur lequel on peut jouer facilement en pratique est la densité du bain que l'on règle en fonction des autres facteurs régissant l'épaisseur de la couche de vernis.

d. Emaillage par poudrage :

L'émaillage par poudrage consiste à recouvrir la pièce à émailler par un enduit collant.

II.5.2. Séchage

Son but est d'éliminer l'eau (40 à 50 % de la masse des grenailles ayant servi de moyen de transport aux particules d'émail, afin d'obtenir un revêtement sec appelé **biscuit** avant l'entrée dans le four. À la cuisson, l'humidité qui reste dans le biscuit d'émail est vaporisée et peut produire le retraitage de l'émail. La vitesse à laquelle il est possible de sécher un émail dépend de la vitesse à laquelle la vapeur d'eau diffuse de l'intérieur de l'émail vers l'extérieur. Les pièces peuvent être séchées soit statiquement à l'air libre ou dans des étuves discontinues, soit dans des séchoirs continus.

II.5.3.Cuisson des glaçures

Après avoir été enduites de glaçure, les pièces sont séchées et mises à cuire. Au cours de cette opération de cuisson, la glaçure doit non seulement fondre, mais également se répartir uniformément sur toute la surface de la pièce et toutes les bulles de gaz doivent pouvoir s'échapper. Une glaçure doit cuire non seulement à une température déterminée, mais encore lorsqu'elle est en fusion, sa viscosité doit être telle que la glaçure uniformément toute une glaçure trop fluide de faire coller les pièces sur les supports d'enfournement, tandis qu'une glaçure insuffisamment fluide peut être une cause de pelage.

L'émail est appliqué par pulvérisation sur les surfaces poreuses des pièces. Cet émaillage est effectué à l'aide de pistolets de pulvérisation spécifique de façon soit manuelle soit automatisé à l'aide de robots adaptés. La robotisation de l'émaillage, qui assure une meilleure constante de qualité de la pose, ne trouve sa justification économique que dans le traitement de séries importantes. Il exige une parfaite maîtrise des caractéristiques rhéologiques des bains d'émaux (d'où, en particulier le maintien à des températures stables des bains). L'émail peut être blanc ou de couleur, opaque ou translucide et doit résister à l'action d'une solution d'acide citrique. Par contre, il ne résiste pas à celle de l'acide fluorhydrique et à ces composés.

II.5.4.Mécanisme de la formation de la couche intermédiaire

Les réactions chimiques entre la glaçure et le tesson déterminent la stabilité et l'adhérence de la glaçure au tesson cuit. La glaçure fondue peut dissoudre certains constituants du tesson puisqu'en tant que liquide elle est plus mobile et plus riche en fondants. Pour ce faire, le pouvoir dissolvant du liquide doit être particulièrement grand, mais pas trop élevé pour éviter la « corrosion » du tesson. Cela se régule par des teneurs mesurées de SiO_2 et Al_2O_3 dans la glaçure.

L'intercouche doit être se former correctement, surtout dans les cas de basses températures de cuisson et d'un tesson poreux et manquant de fermeté

La formation correcte de l'intercouche est possible dans les conditions suivantes :

- glaçures présentant une bonne mouillabilité (faible tension superficielle), « riche en PbO ou en B_2O_3 »
- glaçures fondues peu visqueuses,
- glaçures basiques, c.-à-d. à faible teneur en SiO_2 , pour des tessons « acides », (riche en quartz),
- glaçures « acides » pour des tessons calcaires,

- un bon pouvoir dissolvant de la glaçure fondue du fait d'une très forte teneur en oxydes alcalins, en oxyde de plomb et de bore,
- une longue durée de cuisson et un maintien suffisamment long de la température de cuisson optimale.

Les réactions suivantes ne sont généralement pas souhaitées :

- formation accrue de bulles dans la glaçure, ce qui se produit le plus souvent en cas de « sur-cuisson »,
- une glaçure basique mate absorbe une quantité trop importante de SiO_2 du tesson, ce qui la rend brillante au lieu de mate (cas observé pour des émaillages trop minces),
- une glaçure transparente incolore dissout trop fortement un engobe,
- une glaçure de couleur claire absorbe une quantité trop importante d'oxyde de fer d'un tesson chauffé au rouge, et se colore trop.

II.5.6. Décoration

Le colorant est obtenue grâce à des oxydes métalliques, chaque oxyde donne une ou plusieurs couleurs après cuisson, les oxydes de base sont le cobalt qui produit le bleu, le cuivre qui peut se transformer en vert, le fer qui peut donner du jaune ou du rouge, le manganèse qui donne le brun ; ou le pourpre est obtenu par le chlorure d'or. Le décor est appliqué par deux méthodes : la première est appelée déco de grand feu, la seconde est appelée déco de petit feu.

II.6. Exemple d'un procédé de fabrication des pièces céramiques sanitaires

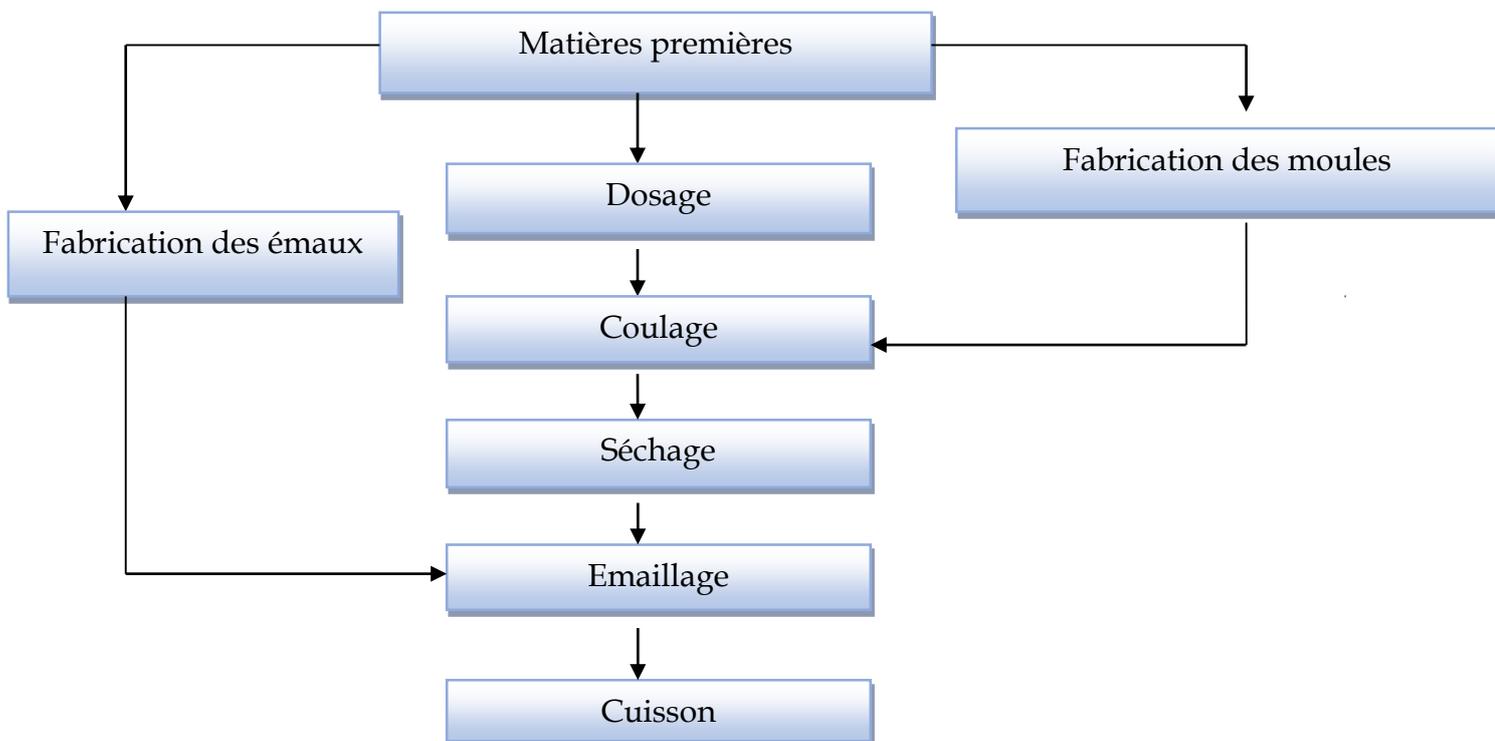


Figure II.2 : fabrication des pièces céramiques sanitaires

II.7. Calcul des propriétés des émaux

II.7.1. Introduction

Les glaçures céramiques présentent des propriétés différentes sous leurs différents états, poudre, suspension, couche sèche, liquide fondu ou couche de verre solidifiée. Le céramiste peut modifier ces propriétés par le choix des matériaux, le mode de préparation, le protocole d'application, les conditions de cuisson et de refroidissement, ainsi que par le support de la glaçure (le tesson).

II.7.2 Calcul de l'acidité «A»

L'acidité c'est le rapport de la valence acide sur la valence basique.

Avec :

Valence acides= (% mol SiO_2 + % mol TiO_2 + % mol ZrO_2) + 3× (% mol B_2O_3 + % mol P_2O_5).

Valence basiques= (Somme% mol RO + Somme% mol R_2O) +3× (% mol Al_2O_3 + % mol Fe_2O_3).

$$\text{On pose: } \left\{ \begin{array}{l} (\% \text{ mol } \text{SiO}_2 + \% \text{ mol } \text{TiO}_2 + \% \text{ mol } \text{ZrO}_2) = \mathbf{X} \\ (\% \text{ mol } \text{B}_2\text{O}_3 + \% \text{ mol } \text{P}_2\text{O}_5) = \mathbf{Y} \\ \sum (\% \text{ mol } \text{RO} + \% \text{ mol } \text{R}_2\text{O}) = \mathbf{1} \\ (\% \text{ mol } \text{Al}_2\text{O}_3 + \% \text{ mol } \text{Fe}_2\text{O}_3) = \mathbf{Z} \end{array} \right.$$

Donc l'acidité devient : $\mathbf{A} = \frac{\mathbf{X} + 3\mathbf{Y}}{\mathbf{1} + 3\mathbf{Z}}$

II.7.3. Calcul de la tension superficielle de la glaçure

C'est la force qui tend à rapprocher les molécules de la surface d'un liquide sur une longueur égale à l'unité. Elle est généralement mesurée en **dyn /cm**

$$\mathbf{G} = g_1\mathbf{P}_1 + g_2\mathbf{P}_2 + g_3\mathbf{P}_3 + \dots + g_n\mathbf{P}_n = \sum g_i\mathbf{P}_i$$

Avec :

g_i : facteur propres des oxydes ; \mathbf{P}_i : le pourcentage molaire.

Les coefficients de la tension superficielle des oxydes sont rassemblés dans le tableau suivant :

Oxydes	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂	TiO ₂	ZnO	ZrO ₂
g(dyn/cm)	5.8	5.1	4.3	5.2	0.1	2.9	2.9	0.0	4.5	3.5

Tableau II.1 : Facteurs propres de la tension superficielle de chaque oxyde.

II.7.4. Calcul du coefficient de dilatation thermique « α »

Il caractérise la capacité d'allongement des dimensions de la matière pour une augmentation de température donnée.

Le coefficient de dilatation thermique « α » est calculé par la formule suivante :

$$\alpha = \alpha_1 P_1 + \alpha_2 P_2 + \alpha_3 P_3 + \dots + \alpha_n P_n = \sum \alpha_i P_i$$

α : Le coefficient de dilatation thermique ; α_i : représente un facteur propre de chaque oxyde ;
P : Le pourcentage molaire des différents oxydes.

Les coefficients de dilatation thermique des oxydes céramiques sont résumés dans le tableau suivant :

Oxydes	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂	TiO ₂	ZnO	ZrO ₂
(α_i) $\times 10^{-7}$ °C ⁻¹	-0.3	1.3	0.55	0.6	4.65	3.95	0.38	0.3	0.5	-0.6

Tableau II.2 : Facteurs propres de coefficient de dilatation thermique des oxydes.

II.7.5. Détermination de la température de fusion (T_f)

A partir de la détermination de l'indice de fusibilité on peut déterminer la température de fusion de l'émail.

❖ Calcul la fusibilité

$$F = \frac{a_1 n_1 + a_2 n_2 + \dots + a_i n_i}{b_1 m_1 + b_2 m_2 + \dots + b_i m_i}$$

Avec :

α_i : coefficient de fusibilité des oxydes fusible ; b_i : coefficient de fusibilité des oxydes difficilement fusible ; n et m sont les teneurs des oxydes correspondants.

Oxydes	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂	ZnO
Coefficient de fusibilité	1.2	0.8	0.8	0.6	1	1	1	1

Tableau. II.3 : Coefficients de fusibilité de chaque oxyde.

II.7.6. Formule de Seger (Formules stœchiométriques)

a. Définition et principe

La formule stœchiométrique est basée sur la théorie de Seger, chimiste allemand qui a établi la série de cônes gyroscopiques portant son nom. La principale utilisation de la formule Seger tient à ce qu'elle représente un instrument de contrôle simple pour aligner entre eux les rapports molaires des trois groupes d'oxydes et à l'intérieur d'un même groupe. Elle joue aussi un rôle important dans l'interprétation des phénomènes de cuisson des pâtes et des glaçures. Il est donc important de pouvoir écrire une formule de pâte « universelle », dite aussi formule unitaire. Elle est exprimée par le nombre de molécules de chacun des composés chimiques contenus dans la pâte. Aussi, elle est déterminée Par le calcul à partir de la composition chimique. Dans la représentation des compositions des glaçures par la formule de « Seger », les oxydes sont réunis en trois groupes selon leur valence.

Par convention, une formule est divisée en trois groupes :

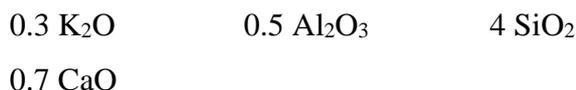
Le premier groupe d'oxydes, à gauche dans la formule de « Seger », est constitué des oxydes basiques : la somme de leurs fractions molaires est toujours égale à 1 (condition de Seger). Le deuxième groupe d'oxydes est constitué des oxydes amphotères, et le troisième groupe est constitué des oxydes acides.

Pour un ion métallique quelconque, noté R, on peut généraliser la formule selon 3 groupes :



$\sum(RO + R_2O)$ est toujours égale à 1, toute formule est ainsi normalisée ; R_2O_3 est généralement Al_2O_3 ; RO_2 essentiellement SiO_2

A titre d'exemple, mentionnons la formule unitaire d'un émail simple, bien fusible, à base de feldspath, déterminée par **Herman Seger** (1902) :



b. Exemple d'application la formule de Seger dans notre recherche

Nous avons utilisé la formule de Seger dans un travail de recherche publié dans le Journal « Journal of the European Ceramic Society 35 (2015) ». La formule de Seger de nos échantillons est résumé dans le **tableau II.3**

Echant.	Oxydes bas.	Oxydes inter.	Oxydes acides
G1	0.128 Na ₂ O		
	0.007 K ₂ O	0.199 Al ₂ O ₃	2.203 SiO ₂
	0.602 CaO	0.003 Fe ₂ O ₃	0.002 TiO ₂
	0.164 MgO		0.164 ZrO ₂
	0.099 ZnO		
G2	0.130 Na ₂ O		
	0.007 K ₂ O	0.201 Al ₂ O ₃	2.242 SiO ₂
	0.610 CaO	0.003 Fe ₂ O ₃	0.002 TiO ₂
	0.166 MgO		0.172 ZrO ₂
	0.086 ZnO		
G3	0.132 Na ₂ O		
	0.007 K ₂ O	0.204 Al ₂ O ₃	2.281 SiO ₂
	0.619 CaO	0.003 Fe ₂ O ₃	0.002 TiO ₂
	0.168 MgO		0.181 ZrO ₂
	0.073 ZnO		
G4	0.157 Na ₂ O		
	0.009 K ₂ O	0.269 Al ₂ O ₃	2.862 SiO ₂
	0.527 CaO	0.006 Fe ₂ O ₃	0.002 TiO ₂
	0.168 MgO		0.193 ZrO ₂
	0.139 ZnO		
G5, G6, G7 and G8	0.127 Na ₂ O		
	0.007 K ₂ O	0.196 Al ₂ O ₃	2.166 SiO ₂
	0.593 CaO	0.003 Fe ₂ O ₃	0.001 TiO ₂
	0.161 MgO		0.156 ZrO ₂
	0.112 ZnO		
G9	0.239 Na ₂ O		
	0.013 K ₂ O	0.409 Al ₂ O ₃	4.236 SiO ₂
	0.379 CaO	0.010 Fe ₂ O ₃	0.003 TiO ₂
	0.322 MgO		0.263 ZrO ₂
	0.047 ZnO		
Gref	0.127 Na ₂ O		
	0.009 K ₂ O	0.222 Al ₂ O ₃	2.148 SiO ₂
	0.603 CaO	0.003 Fe ₂ O ₃	0.002 TiO ₂
	0.179 MgO		0.105 ZrO ₂
	0.082 ZnO		

Tableau II.3. La formule de Seger de nos échantillons

II.7.6.1. Exercices d'application la formule de Seger

➤ Exercice 1

Soit l'analyse chimique d'une glaçure exprimée en % massique :

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	PbO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	B ₂ O ₃	P.F	Σ
% massique	53,0	11,28	0,32	16,39	5,5	2,93	2,17	4,21	3,31	99,11
Masse M g/mol	60,1	102	159,7	223,2	56,1	94,2	62	69,7		

Sachant que cette glaçure contient les minéraux suivants :

- K₂O.Al₂O₃.6SiO₂
- Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O
- Na₂O.2B₂O₃.10H₂O
- CaCO₃
- Pb₃O₄ (pouvez utiliser comme PbO)
- SiO₂
- Na₂CO₃

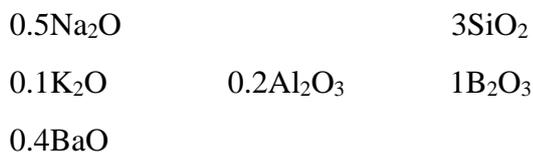
Questions :

1. Trouver la formule de SEGER de cette glaçure ?
2. Donner la recette de cette glaçure en % massique

➤ Exercice 2

A partir de la formule molaire de la glaçure suivante, calculer la composition pondérale et la recette pondérale, sachant que la recette est composée de Na₂O.2B₂O₃, K₂O.Al₂O₃.6SiO₂, Kaolinite, BaCO₃ et SiO₂

La formule molaire est:



Données: Les masses molaires des oxydes en g/mol : $M_{\text{SiO}_2}=60,1$; $M_{\text{Al}_2\text{O}_3}=101,9$; $M_{\text{Na}_2\text{O}}=62$; $M_{\text{H}_2\text{O}}=18,0$; $M_{\text{CO}_2}=44$

$M_{\text{K}_2\text{O}}=94,2$; $M_{\text{BaO}}=153,4$; $M_{\text{B}_2\text{O}_3}=69,6$

II.7.7. Correction de glaçures suivant le principe de la croix

Une autre approche dans la recherche sur les émaux est basée sur le principe de la croix (méthode de Daniel de Montmollin).

La relation alumine-silice (1/10) est d'importance dans l'élaboration d'une glaçure et l'application de cette méthode permet de visualiser cette relation afin de faire la correction de la glaçure.

Exemple d'application :

Soit la formule molaire de Seger :



On applique la méthode de la croix, en agissant sur Al_2O_3 ou SiO_2 :

-Augmenter et diminuez la valeur molaire d' Al_2O_3 , par exemple par tranche de 0.05mole.

-Augmentez et diminuez la valeur molaire de SiO_2 , par exemple par tranche de 0.5mole

	+0.5 $\text{SiO}_2=8.5$	
-0.05 $\text{Al}_2\text{O}_3=0.75$	0.8 Al_2O_3 8.0 SiO_2	+0.05 $\text{Al}_2\text{O}_3=0.85$
	-0.5 $\text{SiO}_2=7.5$	

Remarque :

La correction de glaçures doit se faire obligatoirement sur un seul oxyde à la fois, afin d'obtenir un renseignement sur la modification apportée.

Chap. III. Les liants

III.1. Historique

Pendant la préhistoire et au début de l'antiquité, l'argile a été utilisée comme liant pour maçonner les pierres lors de la construction des pyramides. Les égyptiens ont utilisé un plâtre obtenu par cuisson d'un gypse, plus tard, les grecs, puis les romains ont servi de la chaux produite par la cuisson du calcaire, elle était utilisée dans leurs constructions.

A partir du premier siècle avant J.C., ils améliorent le liant en y ajoutant des pouzzolanes, particules très fines d'origines naturelles, comme les cendres volcaniques, ou artificielles, comme la poussière des briques broyées, ce liant fut utilisé sans grandes modifications jusqu'à 1756, puis l'anglais **Smeaton** a mélangé des chaux hydrauliques et des pouzzolanes il obtient donc le premier liant artificiel.

En 1824 l'anglais **Joseph Aspdin** qui 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. Le nom Portland dû à la similarité de couleur et de la dureté avec la pierre de Portland (sud de l'Angleterre), est à l'heure actuelle toujours employé le nom Portland dans l'industrie cimenterie.

III.2. Introduction

On appelle liants minéraux des poudres finement broyées qui, mélangées à l'eau, forment une pâte plastique et qui, sous l'influence des processus physiques et chimiques, passent à l'état pierreux. Cette propriété des liants est utilisée pour en préparer des mortiers, des bétons, des matériaux et des éléments en pierre artificielle non cuits.

Il existe deux sortes des liants :

- Aériens : plâtre, ciment antiacide, la chaux aérienne et les liants magnésiens.
- Hydrauliques : le ciment portland et ces variétés, les liants pouzzolano-métallurgiques, les ciments alumineux, la chaux hydraulique et le ciment romain.

III.3 Gypse-Plâtre

III.3.1 Historique

Le plâtre est connu depuis longtemps et parmi les matériaux de construction dont l'obtention exige une certaine transformation faisant appel à l'intervention de l'homme, il est généralement considéré comme l'un des plus anciens avec la chaux et la terre cuite.

Déjà à la préhistoire, l'homme s'est aperçu que les pierres blanches constituant le foyer du feu s'effritaient à cause de la chaleur.

C'est d'ailleurs avec une technique analogue que le plâtre est encore fabriqué aujourd'hui artisanalement pour des usages locaux dans certains pays du Moyen-Orient (Syrie, Irak...).

De récentes découvertes archéologiques ont montré que l'emploi du plâtre remontait au 8^e millénaire avant Jésus-Christ (fouilles en Syrie et en Turquie). Des enduits en plâtre et chaux servirent de support à des fresques décoratives, à réaliser des sols et même à fabriquer des récipients. On a également retrouvé dans les fouilles de Jéricho (6^e millénaire avant J.C.) des traces d'emploi de plâtre en moulage et en modelage.

Il est bien connu que la grande pyramide, élevée par Chéops, roi d'Égypte, continue à porter l'un des plus anciens témoignages de l'emploi du plâtre en construction.

Toutefois, le philosophe Théophraste qui vécut aux IV^e et III^e siècles avant J.C, cite l'existence de plâtrières à chypre, en Phénicien et en Syrie. Il indique que le plâtre est utilisé comme enduits, pour l'ornementation, les fresques et les bas-reliefs et la statuaire.

Moins connues et peut être moins évoluées que celles qui nous ont été transmises par les Grecs et les Romains, les applications du plâtre ont également existé depuis longtemps dans les différentes autres contrées du globe. Ainsi, en Afrique, c'est avec un plâtre très résistant que les Berbères ont construit les barrages et les canaux.

Cependant, à ces époques le plâtre fut couramment employé en région parisienne pour fabriquer des sarcophages décorés.

Mais, à partir du XII^e siècle et pendant toute la fin du Moyen Age, la construction en maçonnerie et les enduits utilisant le plâtre connaissent un regain de faveur. Le plâtre à stuc est déjà connu. Le plâtre à plancher également.

Au XVIII^e siècle, l'utilisation du plâtre dans la construction est généralisée.

A cette époque, la fabrication du plâtre reste encore empirique et rudimentaire. Mais Lavoisier, dès 1768, présente à l'Académie des sciences la 1^{ère} étude scientifique des phénomènes qui sont à la base de la préparation du plâtre.

Puis au siècle suivant, les travaux de plusieurs auteurs et particulièrement ceux de Vant'Hoff et surtout de le Chatelier permettent d'aborder une explication scientifique de la déshydratation du gypse.

Pour le scientifique, le plâtre peut apparaître en première approche comme un matériau simple mais il sera vite convaincu de sa complexité dès qu'il aura commencé à l'étudier.

Pour l'homme de bâtiment c'est un matériau familier qu'il rencontre quotidiennement mais dont il ne connaît pas toujours les multiples aspects et les multiples possibilités d'application.

C'est pourquoi il nous a paru intéressant de rassembler dans un seul volume sous une forme facilement accessible un ensemble de connaissances.

II.3.2. Introduction et définition du gypse

Le sulfate de calcium existe naturellement sous deux formes stables, l'une anhydre, appelée anhydrite naturelle (CaSO_4), l'autre à son niveau d'hydratation le plus haut, dihydratée, appelée gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Chacune de ces formes se présente sous de multiples aspects. Liés à leurs conditions de formation et à leur pureté.

Le gypse est une roche sédimentaire appelée pierre à plâtre, et appelé aussi dihydratée, désigne l'espèce minérale naturelle de formule $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Cette même formule s'applique en outre à la phase artificielle que constitue le gypse cuit et réhydraté, obtenu à partir des produits de cuisson mis en présence d'eau, ainsi qu'au gypse synthétique. Ces derniers, appelés également gypses chimiques ou résiduaux, sont des sous-produits résultant de la fabrication de l'acide phosphorique (phosphogypses), de l'acide fluorhydrique (fluorogypses) de l'acide borique (borogypses) ou d'autres produits (organogypses, titanogypses, sulfogypses, sodogypses, gypse salin, etc...).

Le gypse exploité dans l'industrie plâtrière se présente essentiellement sous l'aspect d'une roche parfois assez compacte, ou à grains fins, bien souvent sans particularités cristallines apparentes. Il est rarement pur et se trouve mélangé à des impuretés en nombre et en proportions variables d'une carrière à l'autre. Il s'agit essentiellement de calcaire, d'argile, de silice, de dolomie, d'anhydrite naturelle, etc...

Le gypse issu de la réhydratation du plâtre se présente sous forme de cristaux en général bien définis, en aiguilles plus ou moins allongées et en mâcles. Il est caractérisé par une porosité importante due au séchage de l'eau excédentaire utilisée nécessairement lors du gâchage.

II.3.3. Propriétés physiques et chimiques du gypse

II.3.3.1. Propriétés physiques

a. Densité : $2,32 \text{ g/cm}^3$ ($2,30$ calculée par un densimètre). Lorsque le gypse est présente sous forme poudreuse, la densité du sol est faible car le gypse a un faible poids spécifique, aussi la porosité est élevée, alors que les croûtes gypseuses sont dures et présentent une faible porosité.

b. Dureté dans l'échelle de Mohs : 1,5 à 2 suivant l'orientation des faces cristallines.

c. Couleur : de couleur blanche s'il est pur, incolore et limpide s'il est très pur comme l'albâtre, mais souvent coloré par des impuretés (sable, argile, CaCO_3 , bitume même) du jaune au rouge, parfois grisâtre ou brunâtre.

II.3.3.2. Propriétés chimiques

Formule chimique : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou sulfate de calcium dihydraté.

a. La solubilité du gypse : le gypse est peu soluble dans l'eau, sa solubilité s'exprime en grammes de sulfate de calcium dans **1000g** d'eau pure ; la solubilité du gypse passe par un maximum de **2,1g** à **38°C**, pour retomber à **1,69g** à **100°C**. La solubilité devient très faible aux températures supérieures à **107°C** par suite de la formation de l'hémihydrate [$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$].

- La solubilité du gypse est sensiblement plus forte dans l'eau salée (chargée de NaCl et MgCl : 10g/l).

- L'eau contenant du gypse dissout est appelée : **eau séléniteuse**, le savon ne mousse pas dans l'eau séléniteuse.

b. Structure cristalline : sa structure cristalline est lamellaire, cristallisée dans le système **monoclinique**. Formé de couche double, constituées de deux lamelles de groupement anioniques (SO_4^{2-}) étroitement liées aux cations Ca^{2+} . Les sites entre les couches doubles sont occupés par des molécules de **H₂O**, ce qui permet de comprendre le clivage caractéristique du gypse. Chaque ion Ca^{2+} est entouré de **6** atomes d'oxygène appartenant au groupement [SO_4^{2-}] et à deux molécules d'eau. Chaque molécule d'eau liée l'ion Ca^{2+} et à l'ion oxygène dans cette même double couche et à un autre ion oxygène dans la couche voisine.

III.3.4. La fabrication du plâtre

Les opérations de fabrication du plâtre s'effectuent dans des unités qui produisent en continu, alors que les opérations d'extraction du gypse, que ce soit à ciel ouvert ou en galeries souterraines ne s'effectuent en général que pendant la durée d'un poste de travail par jour.

Il est donc nécessaire de relier un processus discontinu à un processus continu de fabrication, c'est le but des opérations de préparation du gypse.

III.3.4.1 Stockage

La première opération de la préparation c'est le stockage. Peut avoir deux buts :

- a.** L'homogénéisation de façon à fournir à la plâtrière un produit d'une régularité suffisante (peu de variations dans la composition chimique).

b. Et pour que la matière première ne fasse jamais défaut quand la carrière ne fournit pas de gypse. Le stockage peut s'effectuer sur le site même de la carrière ou en tout autre lieu, soit en tout-venant de la carrière, soit en produit déjà concassé.

Il existe différents types d'organisation du stockage, depuis le simple silo jusqu'au parc d'homogénéisation. Un des systèmes les plus utilisés est le dépôt du gypse concassé sur une aire rectangulaire ou circulaire.

III.3.4.2 concassage

Le concassage a pour but de réduire le gypse extrait de la carrière en produit plus fin. Généralement, après un concassage, le gypse devient donc transportable sur des bandes par exemple, et peut être envoyé en usine pour le traitement ultérieur.

Il est important de connaître les caractéristiques du matériau à traiter avant de choisir un type de concasseur. Le concasseur peut, dans certains cas être accompagné d'un crible pour trier les éléments qui sont déjà suffisamment fins et ne pas surcharger l'appareil.

Dans le cas où le gypse est particulièrement tendre, on peut coupler le concasseur avec un criblage, de façon que le refus du crible soit recyclé vers le concasseur. On peut, dans ce cas, faire parfois l'économie d'un poste de concassage secondaire.

Tous ces postes, fonctionnent en général indépendamment de l'usine et ont pour but de fournir à la plâtrière, la matière première dont elle a besoin.

La suite des opérations s'effectue dans l'atelier de cuisson et fait partie intégrante de la chaîne de fabrication des plâtres.

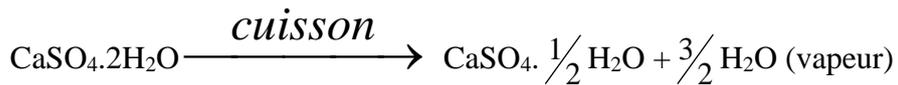
III.3.4.3 Reprise au stock, concassage secondaire et criblage, séchage, broyage

Le produit qui entre dans l'atelier de fabrication des plâtres doit subir divers traitements. Dans le cas où le concassage a conduit à une granulométrie à 25mm, il sera nécessaire de prévoir un concassage secondaire. Ce dernier peut être couplé avec un poste de criblage de façon à obtenir une garantie sur la taille maximale des grains de gypse.

Les concasseurs secondaires existants sont de types divers en général à percussion, à marteaux fixes ou oscillants, à battoirs.

III.3.4.4. Cuisson du gypse

Bien que la déshydratation plus ou moins complète du gypse soit toujours la base de la fabrication des plâtres, il est connu que suivant les conditions dans lesquelles s'opère cette déshydratation, les caractéristiques des plâtres obtenus seront différentes, et la réaction de formation du plâtre est :



La cuisson est effectuée par deux méthodes :

a. Cuisson effectuée en milieu aqueux (voie humide) :

A une température supérieure à **100°C**, soit en autoclave sous pression (**2 à 12** atmosphères), soit dans une solution saline concentrée. Ce procédé est utilisé pour obtenir le **semi hydrate α**, qui est compact ($d=2.76$) cristallin, faiblement soluble dans l'eau avec laquelle il donne des produits fluides, il fait l'objet d'une faible production (**plâtre dentaire**) et possède de fortes résistances mécaniques.

b. Cuisson par voie sèche :

Elle est pratiquée pour obtenir la plus grande partie du plâtre (plâtre courant de construction, de moulage ou de préfabrication).

Elle permet d'obtenir le **semi hydrate β**, grâce à des températures variant entre **110°C à 180°C** dans des fours discontinus à chauffage indirect.

Il est composé de **94%** de **Ca SO₄** et **6%** de **H₂O** de cristallisation.

Le semi-hydrate **β** est floconneux ($d=2,62$), à fissures écailleuses. Est plus soluble dans l'eau avec laquelle il forme des mélanges épais mais peu résistants. Il demande une quantité d'eau de gâchage importante (70% au lieu de 35% pour la variété **α**, à finesse égale) et par conséquent son temps de prise est plus long que le plâtre **α**.

c. Traitement à différentes températures :

Entre **170 et 250°C** : on obtient un plâtre à prise rapide, l'anhydrite **CaSO₄ soluble**, instable parce que très avide d'eau. C'est un produit qui active la prise du plâtre (on en ajoute dans le plâtre à mouler).

Entre **250 et 600°C**: on obtient un plâtre inutilisable seul : le surcuit ou anhydrite **insoluble (CaSO₄II)** obtenu est un anhydrite à prise lente ; on l'appelle encore plâtre hydraulique qu'on prépare dans les fours à surcuit vers **500°C**. Il est indispensable dans les plâtres de construction, où il peut représenter jusqu'à 30% environ.

Entre **600 et 900°C**: on obtient un produit inerte, le plâtre cuit à mort, incapable de faire sa prise.

Vers **1100°C**: le produit obtenu retrouve sa faculté de prise : c'est l'anhydrite **soluble (CaSO₄III)** à prise très lente (5 heures à 20 jours) qu'on peut accélérer à l'aide d'accélérateurs mais d'un durcissement élevé, appelé encore plâtre à plancher des allemands,

Vers **1350 °C**: l'anhydrite fond et se dissocie.

- A la sortie du four, les divers produits obtenus par les deux modes de cuisson, semi-hydrate et surcuit se présentent sous forme d'une poudre nommé **plâtre**.

d. Traitement de plâtre après cuisson :

Il est assez rare que le plâtre soit directement utilisable sans traitement après la sortie du four. Les opérations effectuées sur le plâtre sont destinées à préparer les différentes catégories de plâtres, plâtres à mouler, plâtre de construction ou de préfabrication. Elles sont essentiellement des opérations de refroidissement, de broyage, de mélange et de silotage.

III.3.4.5. Refroidissement

Cette opération est importante si l'on considère que certains produits tels que des surcuits préparés dans des fours à une température voisine de 500°C. On peut, pour réaliser ce refroidissement utiliser plusieurs techniques :

▪ Utilisation d'un refroidisseur :

Après cuisson, le plâtre est introduit dans un refroidisseur qui peut être un échangeur à tubes avec circulation d'air. L'air chaud récupéré peut être recyclé vers le foyer du four.

III.3.4.6. Broyage et mélange

Après refroidissement, le plâtre subit à un dernier broyage pour le mettre en conformité avec les caractéristiques granulométriques de sa catégorie.

Le broyage peut être couplé avec un poste de criblage, ce qui permet de ne broyer que le refus du crible, d'où une économie intéressante d'énergie électrique et un parfait contrôle du seuil granulométrique.

Les produits à caractéristiques d'emplois modifiés sont préparés par mélange du plâtre de base avec des produits d'addition dans des lignes de mélange. L'addition des ajouts peut se faire avant broyage.

III.3.4.6. Stockage

Après toutes ces opérations, le plâtre est stocké dans des silos avant d'être livré à la clientèle.

III.3.4.7. Conditionnement

a. Ensachage

Le plâtre est, pour sa grande majorité livré en sacs de 40Kg. Les sacs sont en papier Kraft avec plusieurs plis dont l'un peut être étanche pour améliorer la conservation du produit. Ces sacs sont remplis par des ensacheuses.

Après ensachage, le plâtre est livré à la clientèle directement sur camion où il peut être déposé sur palettes.

b. Livraison en vrac

Pour l'alimentation d'unités de préfabrication indépendantes de l'usine de fabrication du plâtre, il est souvent intéressant d'alimenter ces usines au moyen de camions citernes ou de Wagons-citernes.

III.3.5. propriétés des plâtres

❖ La densité:

❖ Sa densité varie avec la granularité du produit, soit de 0,65 à 1,65 (plâtre à modeler) et son poids spécifique est 2,757, il est **cinq** fois plus soluble que le gypse, mais la solubilité diminue avec l'élévation de la température : ainsi à 107°C il a seulement la solubilité du gypse.

❖ Le Durcissement

Le durcissement est progressif et la résistance continue à croître entre **2 heures** et **7 jours** après le gâchage. Elle double du 1^{er} au 7^{me} jour.

❖ Isolation thermique

Parmi les matériaux traditionnels du bâtiment, le plâtre est un de ceux ayant les meilleures caractéristiques en matière d'isolation thermique.

Il est nécessaire de rappeler que la « capacité isolante » du matériau est d'autant meilleure que le coefficient de conductivité thermique λ est faible. On constate que le plâtre occupe une position très favorable avec un pouvoir isolant de trois à quatre fois celui de la terre cuite.

❖ C'est un rempart contre l'incendie :

Il est ignifuge et, en outre, du fait que le plâtre durci renferme encore **20%** d'eau de constitution : la déshydratation nécessite énormément de calories, et durant l'élimination de cette eau le plâtre demeure à la température de **140°C** environ, et de ce fait s'oppose à la propagation du feu.

10mm d'enduit confèrent une protection de **30min** à **800°C**.

30mm d'enduit confèrent une protection de **40min** à **1100°C**.

D'où l'intérêt d'enrober de plâtre les charpentes bois, métalliques, et en béton armé.

❖ C'est un régulateur du degré hygrométrique (anticondensation) :

Le plâtre fini demeure poreux : il peut absorber ou restituer la vapeur d'eau à condition que le revêtement de peinture ne soit pas imperméable. Le plâtre est désigné pour réaliser les hottes de cuisine, le plafond des salles d'eau.

II.3.6 L'utilisation du gypse et plâtre

✓ **Plâtre et produits en plâtre (45%)** : La fabrication du plâtre et des produits en plâtre absorbe la plus grande partie de la production française de gypse naturel. Le phosphogypse est également utilisé depuis quelques années pour la fabrication de plâtres destinés à la préfabrication.

✓ **Ciment (45%)** : Les ciments portlands actuels sont constitués uniquement de clinker finement broyé additionné d'environ **4 à 5%** de gypse destiné à régulariser la prise.

c. Amendement et correction des sols (4%) : Les effets du gypse sur les sols sont bien connus, ils sont de différentes natures : correction des sols salins ou alcalins, apport de calcium et de soufre. Mais leur emploi tomba quelque peu en désuétude avec l'apparition d'engrais plus élaborés.

✓ **Acide sulfurique et sulfate d'ammonium (4%)** : Les sulfates de calcium peuvent être utilisés comme matière première pour la fabrication de nombreux produits, tels que : Sulfure de calcium, soufre, acide sulfurique, et sulfate d'ammonium.

✓ **Autres usages (2%)** :

-Charges : Le caractère neutre et inerte du gypse ainsi que sa blancheur et sa capacité à être broyé finement en font un matériau qui peut s'utiliser comme charge pour certaines fabrications :

-Dans les peintures,

-Dans les papiers pour boucher les pores et donner un fini,

-Dans certains tissus,

-Dans les poudres insecticides.

✓ **Industries alimentaires**

Le gypse est toujours utilisé et depuis longtemps pour :

-La purification des eaux de brasserie.

-Réduire la teneur en tartre et de contrôler la clarté des vins.

-Préparation de nourritures pour le bétail.

✓ **Enduit très haute dureté (T.H.D)** :

Les fabricants ont proposé des plâtres spéciaux permettant l'obtention des enduits de très haute dureté. Pour atteindre ce but, la meilleure solution consiste à fournir au plâtrier un plâtre qui ne peut se gâcher qu'avec peu d'eau. Ces enduits sont essentiellement désignés aux locaux publics à grande circulation (couloirs, salles de classe, etc...) ou aux salles d'eau.

✓ **Enduit spécial feu :**

Le plâtre est un matériau particulièrement adapté à la protection contre l'incendie. Compte tenu de cette caractéristique extrêmement intéressante vis-à-vis du feu, les fabricants de plâtre ont proposé à leur clientèle des produits particulièrement adaptés à la fonction de protection contre l'incendie.

✓ **Plâtre pour préfabrication**

Les différents éléments préfabriqués en plâtre, pour cloisons ou plafonds, sont produits en usines fixes à partir d'un mélange de plâtre et d'eau comprenant éventuellement des ajouts. Ils sont séchés avant livraison. On distingue les éléments suivants :

✓ **Eléments à faces lisses pour parois verticales :**

- **Carreaux de plâtre :**

Les carreaux de plâtre sont des éléments de construction de petites dimensions (3 ou 4 par m²) destiné à la réalisation de cloisons de distribution et de doublage des murs.

Ils ont une forme parallélépipédique mince et comportent sur leurs tranches latérales des gorges ou rainures et tenons destinés à faciliter la mise en œuvre et améliorer la résistance des joints. Leur assemblage se fait au moyen d'une colle spéciale à base de plâtre.

- **Eléments de hauteur d'étage :**

Il s'agit de panneaux en plâtre, pur ou incorporant un autre matériau ce sont des éléments de cloisons sèches non porteuses apparemment lisses, de la hauteur de l'étage, ils sont confectionnés dans des moules horizontaux ou verticaux.

- **Plaques de parement en plâtre pour revêtements (murs et Plafonds), cloisons ou doublage :**

Elles sont constituées d'un cœur en plâtre enrobé à la fabrication des feuilles de carton spécial. Il existe des éléments spéciaux pour doublage constitués d'une plaque de parement assemblée avec une plaque d'isolant.

- **Cloisons constituées de plaques de parement :**

Les plaques peuvent être assemblées en usine pour former des panneaux de hauteur d'étage comportant deux plaques de parement assemblées sur une âme (réseau de carton, matériau isolant...).

✓ **plâtres de moulage :**

On appelle élément en staff, tout élément constitué de plâtre et d'une armature fibreuse, destiné à la finition et à la décoration. Ces éléments concernent : les plaques pour plafonds lisses ou décoratives, les corniches, rosaces ou toute moulure plus ou moins complexe.

Le plâtre à mouler pour staff est un semihydrate β pur de manière à présenter des temps de prise relativement courts et surtout de très bonnes caractéristiques mécaniques dès sa fin de prise.

✓ **Plâtre pour mères de moules**

Pour fabriquer les moules de coulage dont nous venons de parler, on utilise un moule lui aussi en plâtre. Cette « **mère de moules** » sera donc à l'origine de tous les moules de coulage. Il lui faudra donc présenter de très bonnes caractéristiques mécaniques pour subir sans se dégrader les nombreux moulages qu'elle devra réaliser. C'est un mélange de semihydrates α et β .

✓ **Plâtre pour l'art dentaire**

La prise d'empreintes en bouche à l'aide de plâtre est actuellement pratiquement abandonnée : des résines synthétiques souples sont plus faciles d'emploi. Par contre, pour réaliser l'appareil désiré le prothésiste travaille toujours sur les moules en plâtre. Il utilise la plupart des plâtres de moulage :

- Plâtres de moulage normaux.
- Plâtres durs ou extra-durs pour les injections ou les reproductions de mâchoire.
- Plâtres du type plâtre pour fonderie pour couler certaines prothèses.

III.4. Etude thermodynamique des différentes phases du système $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

III.4.1. les propriétés thermodynamiques

Les caractéristiques thermodynamiques des phases du système $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ et des réactions entre ces phases ont été établies pour la première fois par MM. Kelly, Southard et Anderson en 1941, à partir de la connaissance des chaleurs spécifiques, des valeurs d'entropies et des chaleurs d'hydratation.

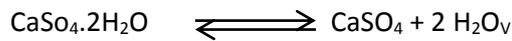
Ces autres ont déterminé par le calcul des enthalpies et l'enthalpie libres de réaction concernant différents équilibres, réels ou hypothétiques, mettant en jeu les diverses phases du système $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, c'est-à-dire :

- Gypse et semihydrate (α et β) :





- Gypse et anhydrite insoluble



a. Equilibre dihydrate-semihydrate:

À partir du tableau ci-dessous (tableau III.1) :

produit	$C_p (T) (\text{Cal/mol} \cdot ^\circ\text{K})$	$S_{298,1} (\text{Cal/mol} \cdot ^\circ\text{K})$	$\Delta H_{hydrat} (\text{Cal/mol})$	$\Delta H_{vap,298,1} (\text{Cal/mol})$
CaSO ₄	14,10 + 0,033T	25,5 ± 0,4		
CaSO ₄ ·2H ₂ O	21,84 + 0,076T	46,4 ± 0,4		
CaSO ₄ · $\frac{1}{2}$ H ₂ O α	16,95 + 0,039T	31,2 ± 0,6	- 4100	
	11,48 + 0,061T		- 4600	
CaSO ₄ · $\frac{1}{2}$ H ₂ O β	7,45 + 0,002T	32,1 ± 0,6		10499
H ₂ O _{vap}		45,13		

Tableau III.1 : les données thermodynamiques.

Considérons donc l'équilibre :



La variation de chaleur spécifique ΔC_p de la réaction est :

$$\Delta C_p = \frac{3}{2} C_{p(\text{H}_2\text{O})vap} + C_{p(\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}\alpha)} - C_{p(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}$$

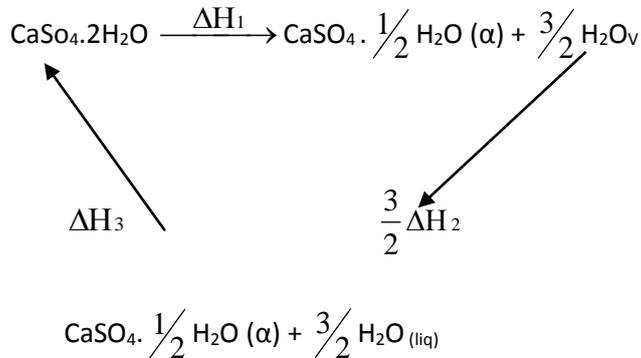
$$\Delta C_p = 6,29 - 0,034T$$

D'après la loi de Kirchhoff on trouve :

$$\Delta H = \Delta H_0 + 6,29T - 0,017T^2$$

ΔH_0 : Est la constante d'intégration

On calcule ΔH_0 en utilisant les valeurs expérimentales des chaleurs d'hydratation du semihydrate α et de condensation de l'eau, en appliquant le principe de l'état final et de l'état initial à 298°K.



On connaît ΔH_3 (Chaleur d'hydratation du semihydrate α à 298°K).

ΔH_2 (Chaleur de condensation de l'eau).

$$\sum \Delta H_i = 0$$

$$\Delta H_1 + \frac{3}{2} \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0$$

$$\text{D'où : } \Delta H_1 = -\frac{3}{2} \Delta H_2 - \Delta H_3 = -\frac{3}{2} (-10499) - (-4100).$$

$$\Delta H_1 = 19,8485 \text{ KCal / mol} = 19850 \text{ Cal / mol}.$$

En substituant cette valeur dans l'expression de ΔH , en faisant $T=298^\circ\text{K}$ donc on obtient :

$$\Delta H = \Delta H_0 + 6,29T - 0,017T^2 \Rightarrow \Delta H_0 = \Delta H - 6,29T + 0,017T^2$$

$$\Rightarrow \Delta H_0 = 19850 - 6,29(298) + 0,017(298)^2.$$

$$\Delta H_0 = 19486 \text{ Cal / mol}.$$

$$\text{D'où : } \Delta H = 19486 + 6,29T - 0,017T^2.$$

D'après la relation de Gibbs-Helmholtz, on sait que :

$$\frac{\delta}{\delta T} \left(\frac{\Delta G^0}{T} \right) = -\frac{\Delta H}{T^2}.$$

$$\frac{\delta}{\delta T} \left(\frac{\Delta G^0}{T} \right) = - \frac{(19486 + 6,29T - 0,017T^2)}{T^2}.$$

$$\frac{\Delta G^0}{T} = \int - \frac{19486}{T^2} dT - \int \frac{6,29}{T} dT + \int 0,017 dT.$$

$$\Delta G^0 = 19486 - 6,29T \ln T + 0,017T^2 + IT.$$

Il faut calculer la constante d'intégration I :

On sait que : $\Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S$.

$$\text{D'où : } \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G^0}{T}.$$

En remplaçant ΔH et ΔG^0 par leurs expressions, on obtient :

$$\Delta S = \frac{6,29T + 19486 - 0,017T^2 - 19486 + 6,29T \ln T - 0,017T^2 - IT}{T}.$$

$$\Delta S = 6,29 + 6,29 \ln T - 0,034T.$$

$$\ln T = 2,303 \log T \Rightarrow \Delta S = 6,29 + 14,49 \log T - 0,034T - I$$

On sait d'autre part que pour $T=298^\circ\text{K}$, on a :

$$\Delta S = S_{CaSO_4, \frac{1}{2}H_2O} + \frac{3}{2} S_{H_2O(vap)} - S_{CaSO_4, 2H_2O}.$$

$$\Delta S = 31,2 + \frac{3}{2} \cdot 45,13 - 46,4.$$

$$\text{Donc : } \Delta S = 52,5 \text{ Cal / } ^\circ\text{k.mol}.$$

Ce qui permet d'atteindre la valeur de I :

On remplace la valeur de ΔS dans l'équation et on trouve :

$$I = -\Delta S + 6,29 + 14,49 \log T - 0,034T.$$

$$I = -52,5 + 6,29 + 14,49 \log 298 - 0,034 \cdot 298.$$

$$\text{D'où : } I = -20,50;$$

On obtient ainsi l'expression de ΔG :

$$\Delta G^0 = 19486 - 14,49T \log T + 0,017T^2 - 20,50T .$$

$$\Delta H = 19485 + 6,29T - 0,017T^2 .$$

D'après la relation précédente on peut calculer la température de transformation du gypse en plâtre α graphiquement :

On trace la courbe: $\Delta G_T^0 = f(T)$.

$$\Delta G^0 = 19486 - 14,49T \log T + 0,017T^2 - 20,50T .$$

T (°K)	300	320	340	360	380	400
ΔG_T^0 (Cal/mol)	4097,95	3050,92	2009,61	974,5	-54,00	-1075,53

Tableau II.2 : Les valeurs de l'enthalpie et la température.

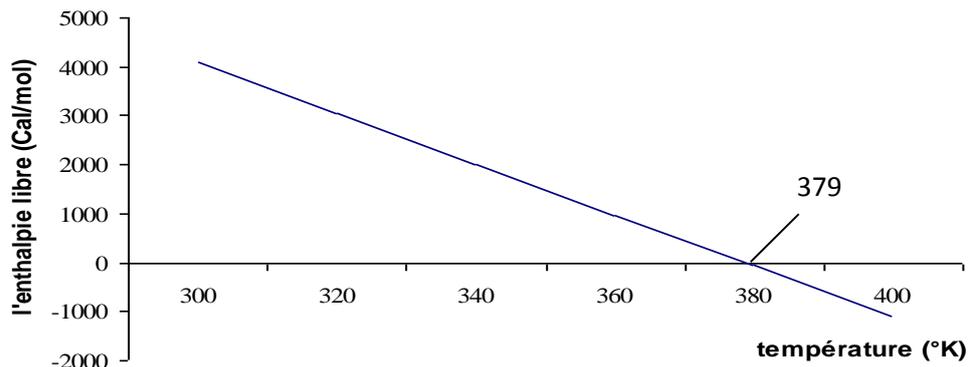


Fig.III.1 La variation de l'enthalpie libre en fonction de la température pour le plâtre α .

A partir de la courbe on trouve : $T=379^{\circ}\text{k} = 106^{\circ}\text{C}$ pour $\Delta G^0 = 0$

Donc :

$$\Delta H_T = 19486 + 6,29T - 0,017T^2 .$$

$$= 19428,013 \text{ Cal/mol} .$$

ΔH_T : représente la quantité de chaleur absorbé par la déshydratation du gypse et leur transformation en plâtre α .

Un calcul similaire permet d'atteindre les valeurs de ΔH et ΔG^0 dans le cas de la transformation du gypse en semihydrate β .



$$\Delta H_{298,1} = 20640 \text{ Cal / mol.}$$

$$\Delta H = 20640 + 0,815T - 0,006T^2.$$

$$\Delta G^0 = 20640 - 1,89T \log T + 0,006T^2 - 51,48T.$$

D'après la relation précédente on peut calculer la température de transformation du gypse en plâtre β graphiquement :

On trace la courbe: $\Delta G_T^0 = f(T)$.

T (°K)	300	350	400	450	500
ΔG_T^0 (Cal/mol)	1100,47	555,539	-55,615	-713,037	-1401,24

Tableau III.3. Les valeurs de l'enthalpie et la température.

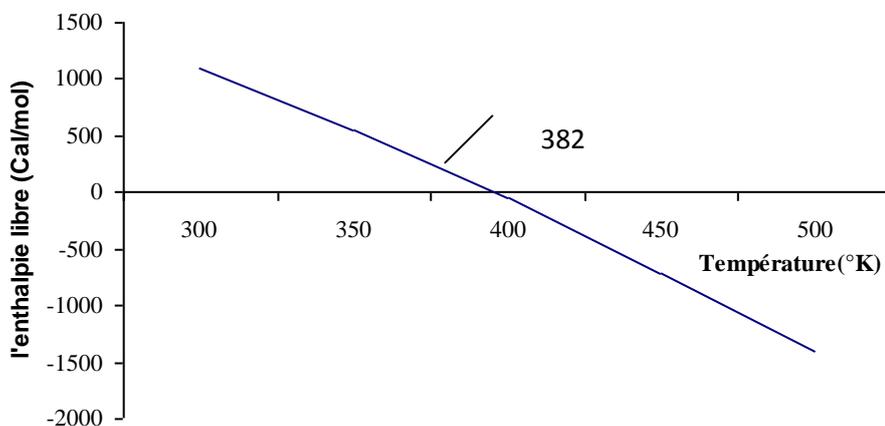


Fig.III.2 La variation de l'enthalpie libre en fonction de la température (plâtre β).

A partir de la courbe on trouve : $T=382^\circ\text{K}=109^\circ\text{C}$, Donc : $\Delta H_T = 20640 + 0,815T - 0,006T^2$
 $=20075,786 \text{ Cal/mol.}$

ΔH_T : Représente la quantité de chaleur absorbée lors de la transformation du gypse en semi-hydrate β .

III.5. Diagramme d'existence des différentes phases

Les différentes phases du système $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ décrites précédemment existent à l'état stable dans un domaine propre de température et de pression de vapeur d'eau. Le diagramme de la figure III.3 représente de façon schématique les domaines d'existence des produits de déshydratation du gypse en phase vapeur, caractérisés par le couple température – pression. Il n'a de valeur qu'à l'équilibre et ne considère pas la notion de cinétique de réaction qui est un élément important pour l'industriel.

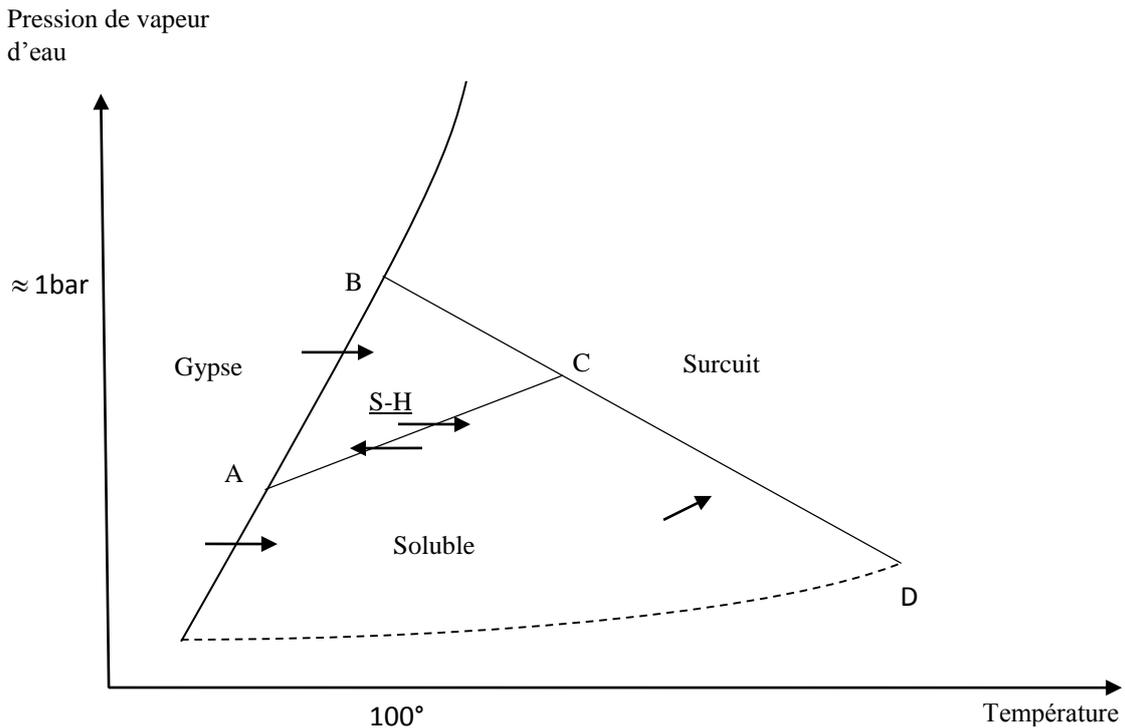


Fig.III.3. Diagramme d'équilibre des phases du sulfate de calcium

III.5.1. Contribution à l'étude de gypse de Redjas (Mila) utilisant l'ATD/TG

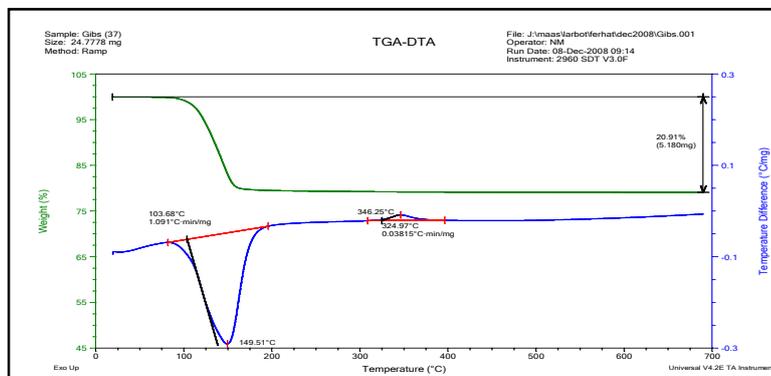


Fig.III.4. Courbes ATD/TG du gypse traité à 700°C

L'analyse Thermique différentielle (ATD) montre deux principaux pics à 149,51°C et à 346,25°C, sachant que la calcination du gypse est effectuée jusqu'au 700°C.

Le début de la réaction de transformation gypse en plâtre est à 103.68°C et la cristallisation du plâtre à 149,51°C la réaction est une déshydratation partielle.

A 346,25°C, le gypse se transforme en anhydre suivant la réaction : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ donne $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (vapeur) déshydratation complète.

III.6. La chaux

III. 6.1. Définition

La chaux s'obtient par cuisson jusqu'à l'élimination du gaz carbonique des roches calcio-magnésique, craie, calcaire, calcaire dolomitique et marneux, dolomite et craie marneux. On peut aboutir à différentes sortes de chaux selon la constitution chimique de la roche d'origine et sa pureté. Ainsi, un calcaire pur donne une chaux dite aérienne qui est calcique si elle est essentiellement composée d'oxyde de calcium, ou magnésienne (ou encore dolomitique) si elle contient en outre de l'oxyde de magnésium. Ces chaux peuvent être vives ou, une fois hydratées, éteintes. La chaux aérienne calcique éteinte est parfois appelée chaux grasse. La chaux aérienne peut se présenter sous différentes formes : roche ou poudre pour la chaux vive, poudre, suspension dans l'eau (lait de chaux) ou pâte pour la chaux hydratée.

III. 6.2. Les différentes variétés de la chaux

Selon la nature du calcaire cuit, on obtiendra des chaux calciques (CL), soit des chaux hydrauliques (NHL).

III. 6.2.1. Chaux aérienne (CL) :

Elles sont ainsi nommées parce qu'elles font prise au contact du gaz carbonique (CO_2). Cette carbonatation est également nommée «durcissement aérien» ou auto durcissement issues de calcaire pur (très peu siliceux), ce sont les chaux les moins utilisées.

La chaux aérienne est subdivisée lui-même en plusieurs types :

III. 6.2.2. Chaux éteinte

La chaux aérienne possède cette particularité qui la diffère des autres liants, de pouvoir se transformer en poudre non seulement par broyage mais également par extinction, c'est-à-dire par l'action de l'eau sur les morceaux de la chaux avec dégagement d'une quantité importante de chaleur suivant la réaction :



Théoriquement l'extinction de la chaux exige 32% d'eau de la masse de CaO. Cette opération est liée à la température ; si la température augmente l'extinction s'effectue vite.

III. 6.2.3. Chaux grasse

On parle de chaux grasse du fait des propriétés de plasticité et d'onctuosité des mortiers dans sa composition.

III.6.2.4. Chaux hydrauliques (NHL)

Elles sont nommées «hydrauliques» parce qu'elles contiennent des composés (silicates complexes qui ont pour propriété de faire prise et de durcir au contact de l'eau. Les chaux hydrauliques naturelles ont une prise hydraulique qui se poursuit par un durcissement aérien. Elles sont également obtenues par la calcination de calcaire plus ou moins argileux ou siliceux (impur). Ce sont les chaux les plus utilisées.

III.6.2. Procédé de fabrication de la chaux

Le procédé de fabrication de la chaux consiste à brûler des carbonates de calcium ou de magnésium à une température comprise entre 900 et 1000 °C, celle-ci étant suffisamment élevée pour libérer le dioxyde de carbone et obtenir l'oxyde de calcium. Certains procédés impliquent des températures de calcination nettement plus élevées, comme la production de dolomie surcuite. L'oxyde de calcium obtenu en sortie du four est généralement concassé, broyé et/ou criblé avant d'être transporté vers un silo de stockage. De là, la chaux calcinée est soit livrée à l'utilisateur final pour servir sous la forme de chaux vive, soit transférée vers une station d'hydratation où elle entre en réaction avec de l'eau afin de produire de la chaux hydratée ou éteinte. Pour l'essentiel, les procédés de la chaux passent par les étapes fondamentales suivantes, illustrées à la **Figure III.5** :

- extraction du calcaire,
- stockage et préparation du calcaire,
- stockage et préparation des combustibles,
- cuisson du calcaire,
- broyage de la chaux vive,
- hydratation et extinction de la chaux vive,
- stockage,
- manutention et transport.

II.6.2.1.Extraction du calcaire

La matière première pour la fabrication de la chaux est le calcaire (pierre à chaux) ou, dans une moindre mesure, la dolomie ou le calcaire dolomitique. Ces deux derniers matériaux sont un mélange de carbonate de calcium et d'une part de carbonate de magnésium pouvant atteindre 44 %. Si les dépôts de calcaires sont relativement abondants dans bien des pays, ils sont relativement peu nombreux à être exploitables commercialement.

La matière première, calcaire très pur ou dolomie, est extraite, concassée, parfois lavée. Elle est ensuite criblée et transportée jusqu'au four. L'extraction du calcaire s'effectue normalement dans des carrières à ciel ouvert, généralement contiguës à l'usine à chaux. Cependant, dans certains cas, l'extraction est réalisée par dragage marin, voire exploitation souterraine. En général, le procédé d'extraction comprend les étapes suivantes :

- retrait des terrains de couverture (terre, argile et roche meuble recouvrant le dépôt),
- abattage de la roche par tirs de mines,
- chargement et transport de la roche extraite vers la station de concassage et de criblage.

II.6.2.2.Préparation et stockage du calcaire

Le calcaire est concassé au gabarit approprié : normalement entre 5 et 200 mm selon le four utilisé. Les concasseurs primaires reçoivent des moellons pouvant atteindre un mètre de diamètre et les ramènent à une taille de 100 à 250mm. Les pierres en sortie des concasseurs primaires sont acheminées, par des installations de transport (convoyeurs à bandes), jusqu'à des tamis vibrants qui séparent et recyclent les gros morceaux, tandis que le matériau qui traverse les cribles sert à alimenter le four ou peut être déversé dans des concasseurs secondaires situés en aval de la chaîne. Les concasseurs secondaires produisent des galets de 10 à 50 mm qui, après criblage, sont transférés, via des convoyeurs à bandes ou des élévateurs à godets, vers des silos de stockage du calcaire ou des compartiments de stockage avant d'être chargés dans le séchoir ou le four à chaux.

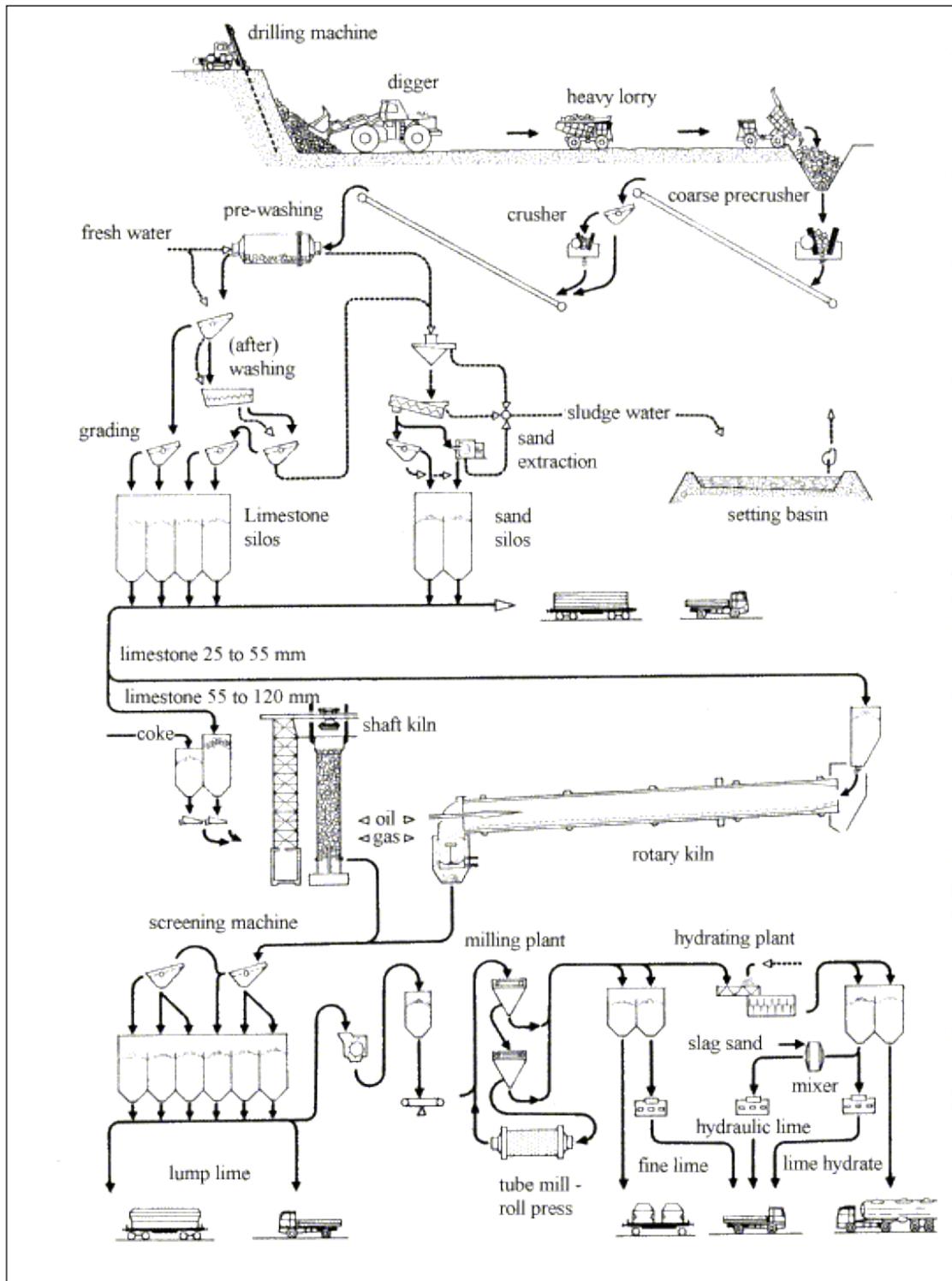


Figure III.5. Vue générale du procédé de fabrication de la chaux

En fonction de la nature de la roche (dureté, schistosité, taille, etc.), on utilise différents types de concasseurs primaires, tels que des concasseurs rotatifs, à mâchoires ou à percussion. Comme la charge du four n'a pas besoin d'être très fine, les concasseurs à mâchoires et à

percussion servent souvent de concasseurs secondaires, de même que les broyeurs à marteaux. Les stations de concassage sont parfois implantées sur le site de la carrière et sont mobiles. La répartition par taille des particules doit être compatible avec les caractéristiques du four.

On utilise parfois le lavage pour éliminer les impuretés naturelles telles que la silice, l'argile et les très fines particules de calcaire. Cette opération favorise le processus de chauffe, car elle libère de l'espace entre les pierres pour la circulation de l'air comburant, ce qui réduit le volume de l'excédent d'air et économise l'énergie thermique. Par ailleurs, des techniques d'empilage du calcaire, pour un nettoyage plus efficace, ont été mises au point.

Les calcaires de différentes granulométries sont triés et stockés en silos ou entassés à l'extérieur. En général, les qualités fines sont entreposées dans des silos étanches ou des stockages souterrains.

Dans un nombre très restreint d'installations (par exemple, lorsque le carbonate de calcium se présente sous la forme de boues ou de gâteau de filtre), il faut sécher le matériau d'alimentation. Pour ce faire, on utilise généralement l'excédent de chaleur provenant des gaz d'exhaure du four.

Pour la calcination de la chaux. La plupart des fours peuvent fonctionner avec plusieurs combustibles, mais certains de ces derniers sont incompatibles avec certains fours. Les combustibles ont une influence considérable sur l'utilisation de chaleur, la production et la qualité du produit. Certains impliquent un garnissage réfractaire spécial du four.

III.6.3. Les propriétés de la chaux

III.6.3.1. Propriétés chimiques

- a- structure cristalline :** la chaux cristallise dans le système cubique.
- b- base chimique :** la chaux est un corps basique, elle réagit avec les acides pour former des sels neutres.
- c- La solubilité :** la chaux en faible quantité est dissoute dans l'eau, la solubilité du chaux est proportionnelle à la température.
- d- La réactivité :** Dans le cas de chaux vive, la réactivité dépend de la température de calcination et de la composition du calcaire en cause.

III.6.3.2. Propriétés physiques

- a- **masse volumique apparente** : la masse volumique d'un liant en poudre tient compte des vides laissés entre les grains, elle prend des valeurs de 800 -1000 kg/m³ pour la chaux vive et de 700 – 1000 kg/m³ pour la chaux hydraulique.
- b- **résistance –vitesse de prise** : elle est généralement calculée au bout de 28 jours. La chaux aérienne à une vitesse de prise faible

III.6.3.3 Les principales applications de la chaux

➤ L'agriculture

Les chaux grasses et magnésiennes sont utilisées dans les secteurs agricoles et forestiers, tant pour corriger l'acidité et améliorer la structure du sol que pour apporter des éléments nutritifs (calcium, magnésium...).

➤ La chimie

La chaux est principalement recherchée pour son caractère neutralisant (base forte) dans l'industrie chimique en général. Elle est notamment utilisée dans la pétrochimie, la cosmétique, la pharmacie, l'alimentation du bétail, la tannerie...

➤ La construction

Les mortiers à maçonner et les enduits de façades sont des usages historiques de la chaux en bâtiment, toujours d'actualité. Elle entre également dans la composition des bétons cellulaires, des briques silico-calcaires et d'autres matériaux de construction innovants.

➤ L'industrie du verre

L'apport de composants calciques et magnésiens stabilise le verre et renforce sa résistance aux agressions naturelles ou chimiques.

➤ La sidérurgie

La chaux vive est employée dans les procédés d'élaboration de l'acier (fours électriques et convertisseurs sidérurgiques) où elle contribue à la formation du «laitier» qui collecte de nombreuses impuretés. Selon le procédé, il faut de 40 à 100 kg de chaux pour produire 1 tonne d'acier pur.

➤ Les métaux non ferreux

La chaux est utilisée dans les procédés d'élaboration et de purification de l'aluminium, du zinc, du cuivre, du plomb, de l'or, de l'argent, de l'uranium...

➤ **La papeterie**

La chaux intervient dans la fabrication de pâte à papier et surtout, dans l'élaboration de carbonate de calcium précipité (PCC), pigment aux qualités physiques et de blancheur exceptionnelles, qui permet la production de papiers de grande qualité.

➤ **Les réfractaires**

La chaux magnésienne calcinée entre dans la composition des briques réfractaires utilisées pour les fours industriels (cimenterie, sidérurgie par exemple).

➤ **Traitement de l'eau**

La chaux intervient à plusieurs stades dans le traitement des eaux de consommation, industrielles ou usées (correction de la dureté des eaux potables, floculation des matières organiques, précipitation des phosphates et des sels de métaux lourds des eaux industrielles, effet bactéricide par élévation du pH).

➤ **Traitement des gaz**

La chaux neutralise les gaz polluants comme le chlore ou le dioxyde de soufre. Mêlée à d'autres composants, elle capture les métaux lourds, dioxines et furanes.

➤ **Traitement des boues**

La chaux rend la déshydratation des boues organiques ou minérales plus aisée en augmentant leur siccité tout en améliorant leur structure (manutention et stockage facilités). En outre, elle permet la stabilisation des boues de stations d'épuration (lutte contre les odeurs) et leur hygiénisation, favorisant ainsi leur valorisation agricole.

➤ **Traitement des déchets**

Les propriétés physico-chimiques de la chaux, mobilisées notamment pour précipiter les métaux lourds et réduire les teneurs en hydrocarbures des déchets pollués, permettent de valoriser ces matériaux. La chaux favorise aussi le recyclage de certains déchets organiques sous forme d'amendement organo-minéral.

➤ **Traitement des sols**

la chaux (pulvérulente ou sous forme de lait de chaux) est utilisée pour améliorer et stabiliser les sols. Cette technique est appliquée en remblais, parties supérieures des terrassements, couches de formes et assises de chaussées.

III.7. Le ciment portland

III.7.1. Introduction

Historiquement, le ciment a été inventé par les Romains en mélangeant la chaux et la pouzzolane. Les chercheurs ont longtemps été intrigués par la composition d'une roche naturelle présente à Portland, en Angleterre, dont les remarquables propriétés hydrauliques (faculté de durcir en présence d'eau) laissaient entrevoir, si sa production pouvait être maîtrisée, des développements considérables pour les bâtisseurs. La première tentative de fabrication de la chaux et la première utilisation du nom ciment date de 1756.

Les premières travaux sur les véritables ciments remontent à 1796 et sont dus à l'anglais PARKE il prit un brevet pour la fabrication d'un ciment romain qui était un véritable ciment prompt.

L'étude de l'équilibre des phases à haute température entre la chaux d'une part, la silice, l'alumine et l'oxyde de fer d'autre part, a permis de fixer avec précision les compositions chimiques et les températures de cuisson permettant d'obtenir des ciments de caractéristiques bien définies. La technologie s'est développée sur ces résultats, les usines modernes automatisées sont capables de produire 3000 tonnes par jour avec un effectif de l'ordre de 100 personnes.

III.7.2. Définition du ciment

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. La norme française NF P15 _310 définit le ciment comme suite (le ciment est poudre minérale qui forme avec l'eau une pâte faisant prise puis durcit progressivement même à l'abri de l'air).

III.7.3. Procèdes de fabrication de ciment

III.7.3.1 Préparation du mélange

a. Extraction de la matière

Les matières premières sont extraites de la carrière généralement à ciel ouvert. Le calcaire est extrait par abattage en grande quantité au moyen d'explosifs. L'argile est extraite à l'aide de pelles mécaniques est un mélange d'argile brune est d'argile rouge le transport de toutes ces matières ce fait par camions jusqu'au concasseur.

b. Concassage :

Le concassage est une opération destinée à la réduction des grands agrégats qui sont obtenus pendant l'extraction. Le concassage est réalisé par un concasseur à battoirs qui est placé juste près de la carrière, ce concasseur est constitué de deux rotors ou sont montés des battoirs.

Ce concasseur comporte aussi une chaudière pour chauffer les écrans de chocs et les parois du concasseur. Ce concasseur comporte aussi une chaudière pour chauffer les écrans de chocs et les parois du concasseur afin d'éviter le colmatage.

c. Pré homogénéisation

L'élaboration du cru nécessite le mélange de plusieurs matières premières. Ce mélange s'effectue tout d'abord au niveau de la pré homogénéisation.

Au niveau de la pré homogénéisation, le mélange est stocké de telle sorte qu'à la reprise, une première homogénéisation s'opère.

d. Préparation du cru

On utilise trois constituants en général; la préparation du cru qui sont le calcaire, l'argile brune, l'argile rouge pour la fabrication du ciment CPJ42.5(MP).

Après le concassage de ces trois constituants de base en carrière en respectant les teneurs de ces composants données par le laboratoire suivant les analyses suivant des échantillons.

Ces constituants sont acheminés vers l'usine par des transporteurs couverts, puis ce mélange est stocké dans un hall de pré homogénéisation formant deux tas l'un en constituant l'autre en reprise une seconde correction est prévue juste au niveau du broyeur cru. Cette correction se fait par ajout de calcaire et minerai de fer.

Après correction du cru, le mélange est acheminé à l'aide de transporteurs à bandes vers un concasseur sécheur qui réduira la granulométrie de 0 à 7mm.

e. Broyage de cru

Le broyage du cru est réalisé en cascade par un concasseur sécheur et par un broyeur mono chambre travaillant en circuit fermé avec un séparateur dynamique. Le séchage de la matière s'effectue par les gaz des exhausteurs du four. Le séparateur dynamique a pour but la sélection granulométrique.

La quasi-totalité des gaz est utilisée pour le séchage du cru, un apport de calories peut être fourni par un foyer auxiliaire au niveau du concasseur lorsque l'humidité d'entrée est supérieure ou égale à 6.5 %.

Les gaz en provenance du broyage sont ensuite dépoussiérés au moyen de deux filtres. Les gaz épurés sont ensuite rejetés à l'atmosphère par les ventilateurs de tirage final.

f. Homogénéisation

La capacité de stockage de chaque silos 10000 tonnes chaque silo est équipé de deux sorties latérales pouvant assurer la totalité du débit de farine vers le four. Il est donc possible de fonctionner avec un ou deux silos en parallèle.

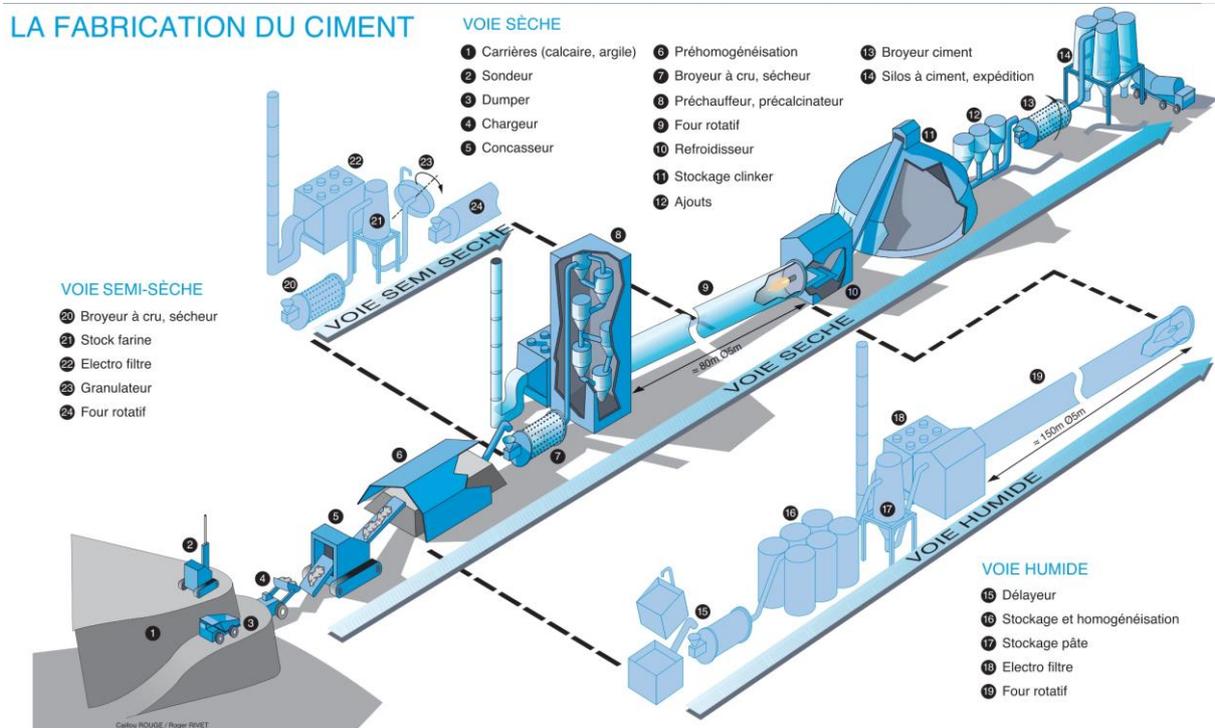


Fig.III.6. Procédé de fabrication du ciment Portland

III.7.3.2. Cuisson du mélange pour obtention du clinker

✚ Pré chauffeur cyclones

L'échangeur de chaleur est constitué de plusieurs étages de cyclones ayant pour rôle essentiel, le dépoussiérage des gaz qu'il ait transmis de leurs calories à la poussière lors d'un bref séjour dans la gaine de gaz.

Les différentes étapes régissent la formation du clinker :

✚ Séchage de la matière ;

Le séchage de la matière c'est l'évaporation de l'eau qui aura lieu lorsque celle atteinte 100°C

✚ Dégagement de l'eau des combinaisons des argiles (150°C-400°C)

Cette opération est la déshydratation, et c'est l'extraction de l'eau de combinaisons des argiles elle a bien en fusion.

✚ Décarbonatation de $MgCO_3$ (400°C-500°C)

La décarbonatation est le dégagement de CO_2 c'est la premier opération chimique proprement dite du processus de cuisson.

Le carbonate de magnésium se décompte en magnésie et en gaz carbonique qui se dégage et s'incorpore aux gaz de four.

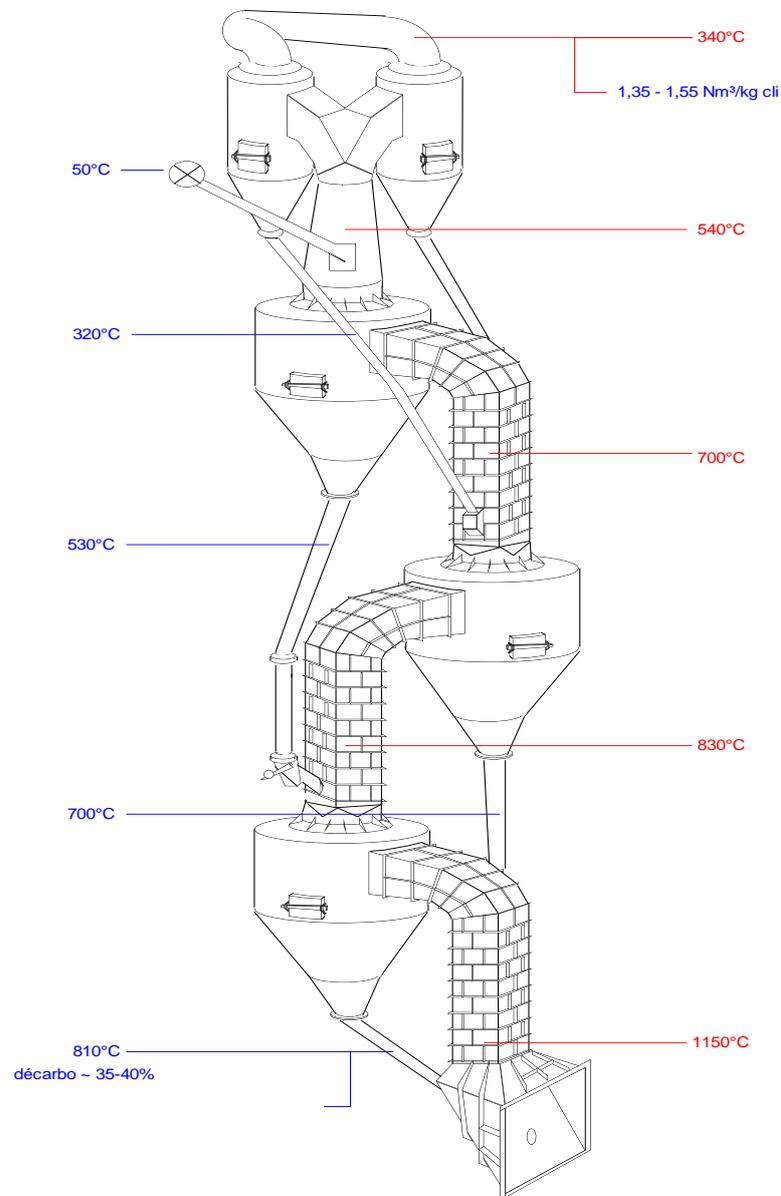


Fig.III.7. Pré chauffeur cyclones

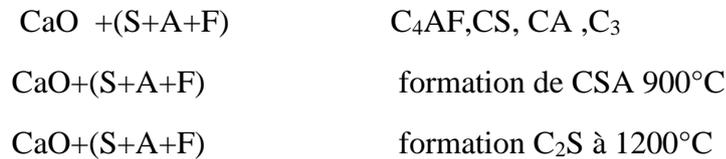
✚ Décarbonation de CaCO_3 (700°C-900°C)

Le calcaire se décompose vers 900°C, et se dégage la chaux dans la matière.

✚ Combinaison de la chaux et de l'argile

La matière se compose alors d'élément. Hydratées (S+A+F) et de la chaux vive libre par dissociation du calcaire.

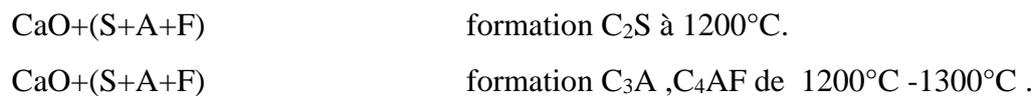
Les réactions sont d'abord plus lentes, car il y a peu de contact entre les particules solides, puis s'accroissent à haut car il apparaît un liquide comprenant l'oxyde de fer appelé fondant. C'est le liquide qui permet l'agglomération en boules de clinker, ces réactions s'accompagnent d'un dégagement de chaleur (exothermique) qui conduit finalement à la constitution des principaux constituants du clinker



Clinkerisation

Au de la température 1200°C .les matières C,S,A,F vont commencer a ce combiner pour former après passage par des diverses phase intermédiaire.

Les réactions de clinkerisation seront complètes aux environ de 1450°C (pour le C_3S en particulier)



Vers 1260° C apparition du premier liquide.

1450°C formation progressive de C_3S .

Refroidisseur du clinker

L'échangeur aval est le dernier maillant de l'atelier de cuisson .il est situé après le four

Le clinker de four rotatif a une température élevée (voisine de 1000°C) et les calories ainsi emportées sont récupérées dans un appareil appelé (refroidisseur grière).

Le refroidissement du clinker est obtenu à l'aide d'un courant d'air frais qui constitue après réchauffage au contact du clinker l'air secondaire de combustion.

L'efficacité de refroidisseur est d'autant plus grande que l'échange est mieux assure entre air et clinker.

Stockage de clinker

Le clinker sortant du refroidisseur et les poussières sont récupérés par la chaîne tarisse sont regroupé dans la boîte de chute puis orientés vers l'un ou l'autre des transporteurs a godets .Enfin, le clinker est envoyé à l'atelier de broyage.

Broyage

Il est réalisé en continu dans des broyeurs alimentés à partir des stocks de clinker et des différents constituants et ajouts. Le broyage a pour objectif, d'une part de réduire les granulés de clinker en poudre, d'autre part de procéder à l'ajout du gypse (dont le rôle est de réguler le phénomène de prise), ainsi qu'à celui des éventuels autres constituants (laitier, cendres...), ce qui permet d'obtenir les différents types de ciments normalisés.

Stockage, ensachage et expédition

A la sortie du broyeur, le ciment est transporté vers des silos de stockage, pour être soit ensaché soit expédié en vrac. L'ensachage, qui dans les pays industrialisés ne représente qu'environ 30% de la production de ciment, s'effectue dans des sacs en papier kraft à l'aide de machines capables de remplir de 2000 à 4000 sacs par heure.

La livraison en vrac est assurée par camions, wagons ou péniches.

III.7.3.3. Proportions des matières premières et composition potentielle des ciments

Le clinker est caractérisé par la teneur en oxyde et par sa composition minéralogique. Bogue a élaboré une méthode de calcul permettant de déterminer, sur la base d'une analyse chimique, la composition minéralogique du clinker.

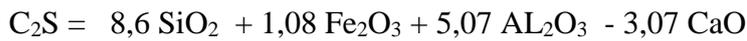
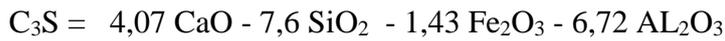
Le calcul consiste à construire chaque type minéralogique à partir de la teneur en oxyde qui lui est spécifique. En se basant sur certaines hypothèses, Bogue a développé une méthode qui permet de connaître la composition potentielle en minéraux principaux C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF d'un clinker, ou d'un ciment à partir de sa composition chimique.

Les hypothèses de départ de Bogue sont les suivantes:

- Toutes les réactions dans le four sont complètes.
- Tout le fer se combine avec l'alumine pour former le C_4AF .
- Toute l'alumine se combine avec la chaux et avec le fer pour former le C_3A et le C_4AF .
- Toute la chaux se combine avec le fer, l'alumine et la silice pour former le C_4AF , le C_3A , le C_2S et le C_3S .
- La chaux combinée est la différence entre la chaux totale et la chaux libre.
- La substitution élémentaire dans les phases cristallines est négligée.
- Dans le cas des ciments, on considère que tout le SO_3 provient du gypse.

Equations de Bogue





III.7.4. Hydratation de ciment portland :

III.7.4.1. Théorie de la prise et du durcissement :

-**Le début de prise** : correspond à l'augmentation brusque de la viscosité de la pâte de ciment et à une élévation de sa température.

-**La fin de prise** : correspond à la transformation régulière et progressive de la pâte de ciment en un bloc rigide. C'est le début du durcissement.

III.7.4.2. La théorie moderne

On peut admettre qu'il se produit à la fois de très fins cristaux qui précipitent peu à peu en une masse colloïdale.

La structure cristalline se développe ensuite en donnant naissance à un réseau de fines aiguilles enchevêtrées qui permettent à la pâte d'acquérir sa cohésion et sa dureté.

Pour comprendre les réactions qui se passent lors de l'hydratation du ciment, et faire un lien avec sa prise et le développement des résistances, il faut connaître :

- l'effet de l'hydratation de chaque phase du ciment sur la chaleur d'hydratation ;
- les raisons des variations considérables du dégagement de chaleur dans le temps ;
- le processus d'agglomération des produits d'hydratation pour remplir les espaces ;
- la nature des liens entre les produits d'hydratation dans la pâte durcie.

III.7.4.3. Hydratation des phases du ciment

Les réactions d'hydratation de toutes les phases de ciment Portland se passent en même temps et contribuent avec une intensité différente au dégagement de chaleur du ciment.

	J/g
C ₃ S	500
β-C ₂ S	250
C ₃ A	1340
C ₄ AF	420
CaOlibre	1150
MgOlibre	840
Ciments Portland ordinaires	375-525
Ciments résistant aux sulfates et de hauts fourneaux	355-440
Ciments Pouzzolanique	315-420
Ciments alumineux	545-585

Tableau III.4. Chaleur d'hydratation

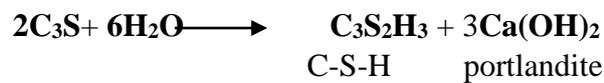
a. Hydratation du silicate tricalcique C₃S :

Le C₃S est la phase la plus importante du ciment. La chaleur dégagée par cette phase est l'une des plus élevée.

La majeure partie de son hydratation se passe dans les 28 premiers jours. La réaction complète peut prendre jusqu'à une année.

➤ Produits d'hydratation du C₃S:

L'hydratation des silicates conduit à 2 types d'hydrates :



Les C-S-H : peu cristallisés ("gel") et liants, ce sont les hydrates les plus importants.

➤ Silicate de calcium hydraté (C-S-H) :

La formule du C-S-H, donnée dans l'équation (C₃S₂H₃) est approximative, car le produit est très peu cristallin, et il existe plusieurs variétés de C-S-H.

Le C-S-H est le produit d'hydratation qui développe la résistance de la pâte de ciment.

Une partie des ions (SO₄)²⁻ provenant du gypse utilisé dans le ciment rentre dans la structure du C-S-H et permet d'améliorer sa résistance.

➤ Hydroxyde de calcium ou portlandite (Ca(OH)₂)

La portlandite participe aux résistances à très jeune âge.

La **figure III.8** : montre la cinétique d'hydratation de C₃S, et C₂S.

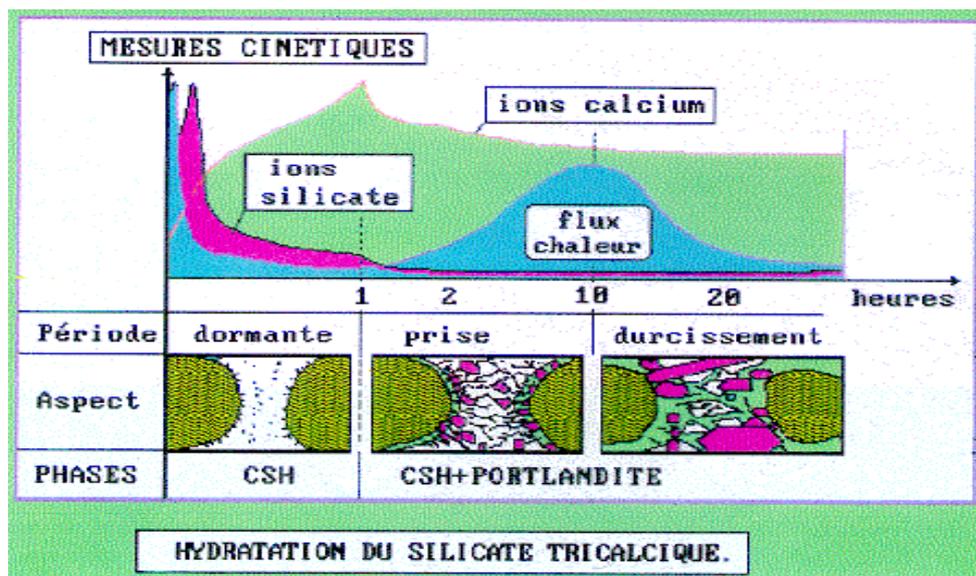


Figure.III.8 la cinétique d'hydratation de C₃S, et C₂S

➤ **b. Hydratation du silicate bicalcique C₂S :**



C-S-H + portlandite

➤ **Produits d'hydratation:**

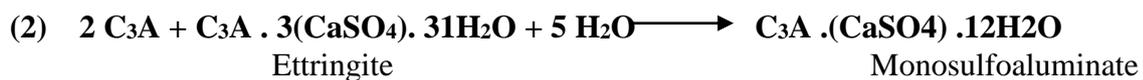
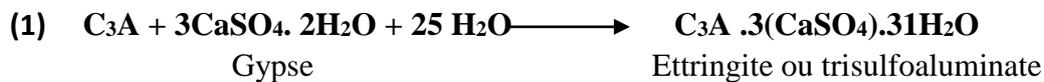
Le silicate de calcium hydraté (C-S-H) et l'hydroxyde de calcium ou portlandite Ca(OH)₂.

La formule du C-S-H donnée dans l'équation (C₃S₂H₃) est approximative. La quantité de CH produite dans ce cas est plus faible d'un tiers que dans le cas du C₃S. La vitesse d'hydratation de β-C₂S est beaucoup plus faible que celle du C₃S.

La faible quantité de Ca(OH)₂ va favoriser le développement de meilleures résistances que dans le cas du C₃S. Le β-C₂S va surtout participer au développement des résistances après 28 jours. Comme c'est dans le cas du C₃S, une partie des ions SO₄²⁻ provenant du gypse utilisé dans le ciment rentre dans la structure du C-S-H et permet d'améliorer sa résistance

c. Hydratation de l'aluminate tricalcique C₃A :

L'hydratation des aluminates, du C₃A en particulier, obéit à la séquence de réactions suivantes, dans l'ordre 1, 2, 3 :



L'effet régulateur de prise du gypse est lié au fait que :

(2) ne démarre que quand tout le gypse est consommé dans (1)

(3) ne démarre que quand l'ettringite est consommée dans (2)

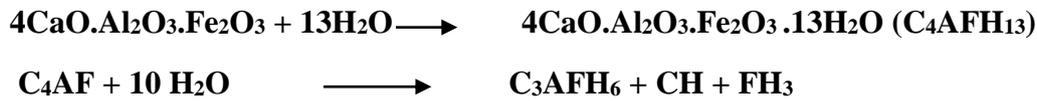
➤ **Mécanisme d'hydratation du C₃A :**

La formation de l'ettringite diminue l'hydratation du C₃A en formant une barrière de diffusion ("période dormante") autour du C₃A, de façon analogue à celle qui est formée autour des grains de C₃S par le C-S-H.

Cette barrière une fois brisée lors de la formation du monosulfoaluminate, permet au C_3A de réagir plus rapidement. Par ailleurs si la teneur en C_3A est supérieure à celle qui est nécessaire à la formation de l'ettringite, alors il y a la formation du C_4AH_{13} .

d. Hydratation des aluminoferrites de calcium

L'hydratation de C_4AF se déroule suivant la réaction :



Parmi ces produits d'hydratation on décèle la présence de C_2AH_8 .

A la température supérieure à $30-35^\circ C$, on a la formation des solution solide cubiques de C_3AH_6 et $C_3A.FH_6$ et la température comprise entre $15-35^\circ C$, on a l'existence simultanée des solution cubique et hexagonale.

e. Hydratation des autres phases du clinker

CaO et MgO libre s'hydratent en donnant la portlandite $Ca(OH)_2$ et la brucite $Mg(OH)_2$, ces oxydes dans le clinker s'hydratent très lentement ce qui est à l'origine de la variation volumique de la pierre durcie dans les échéances ultérieures (10ans) de durcissement.

La phase amorphe du clinker (verre de clinker) s'hydrate activement en donnant les solutions solides suivantes : $3CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3.6H_2O$ et les hydro-granates avec la formule générale $3CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3 \times SiO_2 (6-2) H_2O$.

III.7.4.4. Propriétés techniques du ciment Portland.

Si le ciment seul n'est pas utilisé comme matériau de construction, c'est tout simplement en raison d'une de ses propriétés liée à l'hydratation.

a. Résistance à la compression

C'est la propriété la plus fréquemment utilisée pour définir la qualité du béton car elle est aisément mesurable par l'essai simple d'écrasement. La résistance à la compression est calculée par la formule : $R=F/S$

Avec : F c'est la force ; S c'est la surface

b. Les mouvements hydrauliques

Quels que soient l'âge et l'état hygrométrique d'une pâte de ciment, tout départ d'eau induit une contraction appelée retrait, toute entrée d'eau conduit inversement à un gonflement.

c. Comportement à l'eau

Ce comportement se présente sous trois aspects, souvent confondus, et qu'il convient pourtant de dissocier. Les trois aspects sont : l'absorption d'eau ; la capillarité et la perméabilité sous charge d'eau.

d. Les mouvements thermiques

Le coefficient de dilatation thermique du béton varie entre 8.10^{-6} à 12.10^{-6} . Ces mouvements sont bien plus importants que le retrait hydraulique.

III.8. Ciment blanc

III.8.1. Définition et matières premières

Le ciment blanc est un ciment Portland contenant un minimum d'oxyde de fer ou d'autres oxydes colorants ou la craie a une pureté minéralogique de 98%, la silice provient de l'argile pure (kaolin très pur). Tout au long de la fabrication, toutes les précautions sont prises pour que le clinker blanc ne soit pas pollué par des matériaux qui viendraient altérer la couleur.

Remarque

La production du ciment blanc est similaire à la production du ciment Portland le fait que les broyeurs utilisent des boulets de céramique très résistants à l'abrasion afin d'éviter toute pollution lors de la mouture. Il faut refroidir le clinker dans l'eau à la sortie du four c'est la trempe qui évite les phénomènes d'oxydation.

La température de cuisson du ciment blanc est variée entre 1700°C et 1750°C

III.9. Ciments spéciaux

III.9.1. Ciment alumineux

Le ciment alumineux est un liant hydraulique obtenu à partir d'un mélange de bauxites et de la chaux. Les ciments alumineux, en comparaison avec les autres liants sont très résistants à l'action des hautes températures ce qui permet de les utiliser à la confection de bétons résistants à la chaleur.

III.10. Exercices d'applications sur le calcul du mélange

Exercice N°1

Pour la préparation du cru de la fabrication du ciment, on utilise 3 matières différentes Calcaire, Argile et Minerai de Fer.

On donne leur composition chimique:

Analyse Chimique	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P.F	Σ
Calcaire	56,0	0,90	0,14	0,93	42,03	100
Argile	7,5	68,55	12,7	3,95	7,3	100
Minerai de fer	0,84	11,6	1,89	84,9	0,77	100

Sachant que : $LSF_m=0,93$; $MH_m=2,2$

Calculer:

1. Les proportions de matières dans le mélange.
2. La composition chimique du mélange et du clinker.
3. La composition minéralogique du clinker.
- 4.

Exercice N°2

Pour élaborer le clinker Portland, on propose la recette suivante :

- ❖ Carbonate de calcium ($CaCO_3$)
- ❖ Kaolinite ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)
- ❖ Silice (SiO_2)
- ❖ Oxyde de fer (Fe_2O_3)

Sachant que : $LSF_m=0,92$; $MS_m=2,0$ et $MAF_m=1,3$

Calculer:

- 1- Les proportions massiques dans la recette.
- 2- La composition chimique du mélange.
- 3- La composition chimique du clinker.
- 4- La composition minéralogique du clinker.

Données: Les masses molaires des oxydes en g/mol : $M_{CaO}=56,08$; $M_{SiO_2}=60,08$; $M_{Al_2O_3}=101,96$; $M_{H_2O}=18,0$; $M_{CO_2}=44,0$; $M_{Fe_2O_3}=159,69$; $M_{MgO}=40,3$

Références bibliographiques

1. J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, Ed. Masson, Paris, France, (1982).
2. A.Komar Matériaux et éléments de construction, Ed. Mir, Moscow, (1978).
3. J.A.Jouene, Traité de céramiques et matériaux minéraux, Ed. Septima, Paris, (1990).
4. G.Aliprendi, Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Ed. Septima, Paris, (1979).
5. J.R. Taylor, A.C. Bull, Ceramic Glaze Technology. Pergamon Press: Oxford, 1986.
6. A.A. Appen, The chemistry of glass (in Russian). Khimiya: Leningrad, (1974).
7. A.I. Avgystinik, Ceramic. Leningrad: strouizdat, (1975).
8. Singer F, Singer SS. Industrial Ceramics. Chapman and Hall: London, (1979).
9. Amorós JL, Blasco A, Carceller JV, Sainz V. Acordo Esmalte-suporte (II): Expansão Térmica de Suporte Esmaltes Cerâmicos. Cerâm Ind 1997, 2(1/2) 8–16.
10. Yalçın N, Sevinç V. Utilization of bauxite waste in ceramic glazes. Ceram Int 2000 (26) 485–493.
11. Pamelee CW. Ceramic glazes. Cahners Books Division of Cahners Publishing, Company:New York, (1987).
12. Daniel de Montmollin, pratique des émaux de grès ; France, (1997).
13. K.Boudeghdegh, V. Diella, A. Bernasconi, A. Roula and Y. Amirouche, JECS, 2015, 35 (13) 3735–3741