

Chap. I Les matériaux céramiques

I.1. Définition et classification

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).

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.

I.2. Fabrication des céramiques silicatées

I.2.1 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.

a. 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.1. 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.

a.2 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.

Les étapes de formation des matières argileuses sont :

- Cristallisation du magma terrestre
- Granite (Roches composées de micas, de quartz de feldspaths)
- Dégradation par érosion mécanique et chimique
- Décomposition des feldspaths
- Kaolins : se trouve près de la roche mère (granite)
- Argiles : transport, broyage, intense mélange avec impuretés dépôts sédimentaires.

a.3. 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.

La structure des argiles a été étudiée et déterminée il y a de nombreuses années. Elles sont formées à partir d'éléments structuraux élémentaires, les tétraèdres de silice (SiO_4) et les octaèdres d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_6$), illustrés sur la Figure I.2 a et b respectivement [21]. Ces deux couches peuvent s'associer de différentes façons : on distingue les feuillets à deux couches (O, T), les feuillets à trois couches (T, O, T) et les feuillets à quatre couches (T, O, T, O). Les matières premières plastiques que l'on trouve à l'état naturel sont des silicates d'alumines, dont la structure bidimensionnelle justifie l'appellation des minéraux phylliteux. Cette morphologie particulière confère à la pâte argileuse des propriétés caractéristiques de plasticité, gonflement à l'eau, formation de colloïdes, etc. Le mécanisme de fixation de l'eau sur les particules élémentaires, appelées micelles, permet d'expliquer le phénomène de

gonflement des argiles imbibées d'eau, ainsi que le phénomène inverse appelé retrait lorsque les matières perdent l'eau au cours du séchage.

Des couches d'eau viennent souvent s'intercaler entre les feuillets, ce qui est à l'origine des propriétés plastiques des argiles. Cette caractéristique est notamment exploitée lors du moulage des céramiques traditionnelles au départ d'une pâte aqueuse (barbotine).

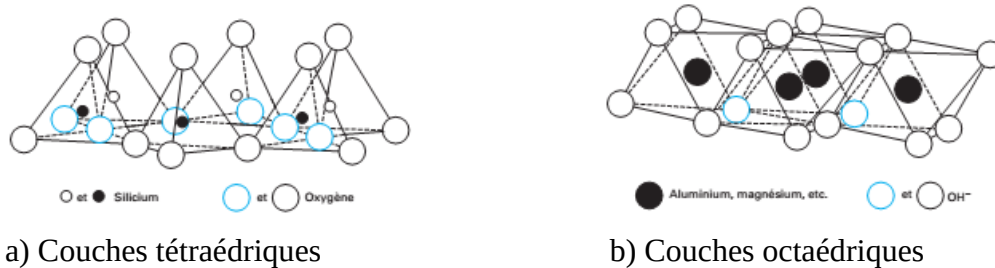


Figure I.1: Éléments structuraux de bases des argiles

b. 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.

La kaolinite présente un système cristallographique triclinique.

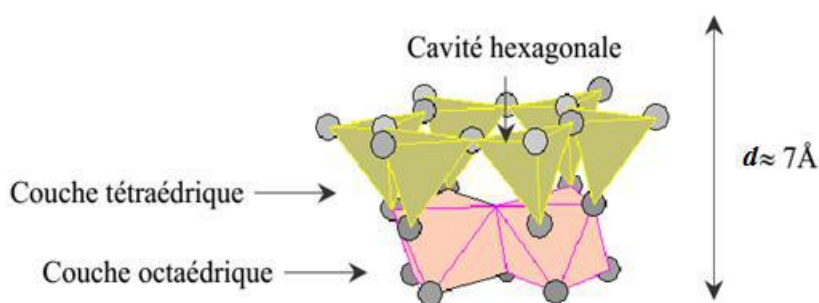


Figure I.2: Représentation schématique d'un feuillet de kaolinite (d : Distances interréticulaires)

I.2.2. 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.

a. Dégraissants

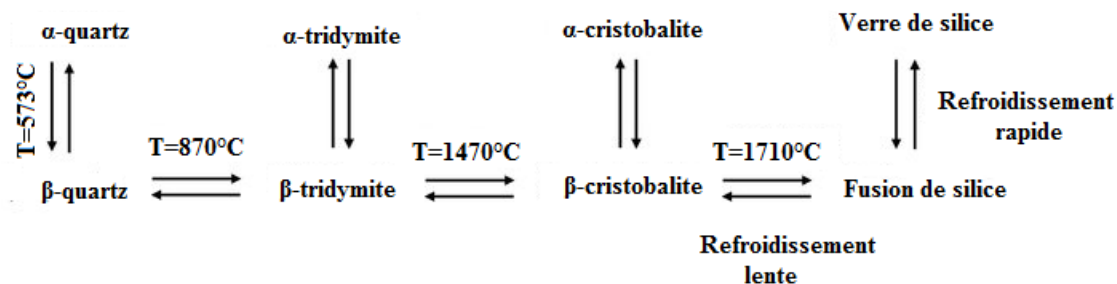
Ce sont essentiellement les argiles cuites (chamotte), la silice (quartz).

Le rôle des dégraissants est de :

- ☐ Diminuer la plasticité de la pâte
- ☐ Réduire le retrait de séchage et de facilité de façonnage de produits

a.1. Silice

La silice se trouve sous différents états : sable quartzeux, grès quartzeux, quartzites, quartz filoniens, galets silicieux et silex. Les transformations allotropiques se sont :



a.2 Chamottes

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

b. 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.

b.1 Les feldspaths

Ce sont des aluminosilicates alcalins ou alcalino-terreux comprenant de nombreuses variétés.

Les feldspaths plus fréquemment utilisés sont :

- ☐ **Feldspath potassique (orthose)** : de formule $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot K_2O$, fondant par excellence des produits céramiques vitrifiés. Son action en tant que fondant est lente et progressive, avec un long palier de vitrification. Il présente une fusion incongruente vers 1150 °C.
- ☐ **Feldspath sodique (albite)** : de formule $(Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot Na_2O)$, plus actif que l'orthose, présente cependant un palier de vitrification moins étendu. Il présente une fusion congruente vers 1100 °C.
- ☐ **Feldspath calcique (anorthite)** : de formule $(6SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot CaO)$ est caractérisé par un palier de vitrification très court et une température de fusion congruente élevée vers 1532 °C.

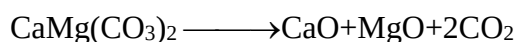
b.2 Dolomie

La dolomie est un minéral double de carbonates de calcium et de magnésium ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Son nom vient de celui du géologue et minéralogiste français. Deodrat de Dolomieu, qui l'a identifié au 18ème siècle. Théoriquement, le minéral contient 54.3% de CaCO_3 et 45.7% de MgCO_3 . La dolomie est formée soit par précipitation directe des solutions riches en magnésium, d'où la dolomie primaire, soit par imprégnation des roches calcaïques par des eaux très salines riches en magnésium, d'où la dolomie secondaire. La formation de la dolomie par précipitation sous conditions normales est rare, par suite on pense que la plus part des dépôts sont de type secondaire. La dolomie est souvent associée par des impuretés tels que : SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , Na_2O et SO_3 plus de traces de d'autres oxydes. Elle est souvent rose, incolore, blanche, jaune, grise ou marron.

La dolomie se présente en couche alternée de Ca^{2+} et de Mg^{2+} . Sa structure cristalline est rhomboédrique. Wiedemann et coll. ont étudié la décomposition thermique de la dolomie, ils ont trouvé que ce phénomène est complexe car ce minéral contient un carbonate double de Ca et de Mg. Cette décomposition thermique dépend de la pression partielle du CO_2 dans l'atmosphère. On trouve que [44] :

a) La pression partielle du CO_2 est faible (< 200 Torr)

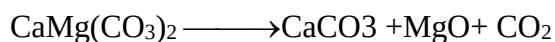
La décomposition s'effectue en une seule étape, suivant la réaction :



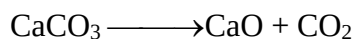
Pour une température comprise entre 600°C et 800°C la réaction est complète.

b) La pression partielle du CO_2 est élevée (> 200 Torr) la décomposition se déroule en deux étapes selon les réactions suivantes :

La décomposition de la première étape se produit par une formation de carbonate, oxyde de magnésium et dioxyde de carbone et à une température comprise entre 700°C et 800°C selon la réaction suivante.



La décomposition du carbonate dans la deuxième étape se produit par une formation d'oxyde de calcium et dioxyde de carbone à une température comprise entre 900°C et 960°C selon la réaction suivante:



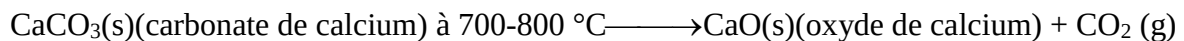
En résumé, le gaz carbonique s'échappe en deux étapes lorsque la dolomie est portée aux températures voulues.

La dolomie est décomposée à une température supérieure à 900°C et elle est composée essentiellement d'oxyde de calcium et oxyde de magnésium qui sont faiblement cristallisés et fortement réactifs.

b.3.Calcite ou calcaire

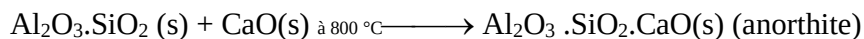
Produits très réfractaires seuls, ce sont des fondants très énergiques à haute température une fois liés à la silice et à l'alumine des argiles.

Le carbonate de calcium de formule CaCO_3 se dissocie en CaO et CO_2 selon la réaction



La réaction entraîne donc un dégagement gazeux consécutif à la décomposition de la calcite.

Ce dégagement gazeux se faisant au sein d'un matériau poreux et fragile, il peut être également préjudiciable à la cuisson. CaO est réfractaire mais peut se combiner avec la silice et l'alumine pour former des silicoaluminates fusibles selon la réaction:



b.4 Talc

Le talc est une espèce minérale composée de silicate de magnésium doublement hydroxylé de formule $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Il est utilisé dans le monde entier dans de nombreuses applications industrielles. Son emploi permet d'abaisser la température de cuisson ou de régler le comportement dilatométrique.

I.3. Procédé de fabrication de céramiques silicatées

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**

I.1): Le cycle de fabrication des produits céramiques comporte les opérations suivantes :

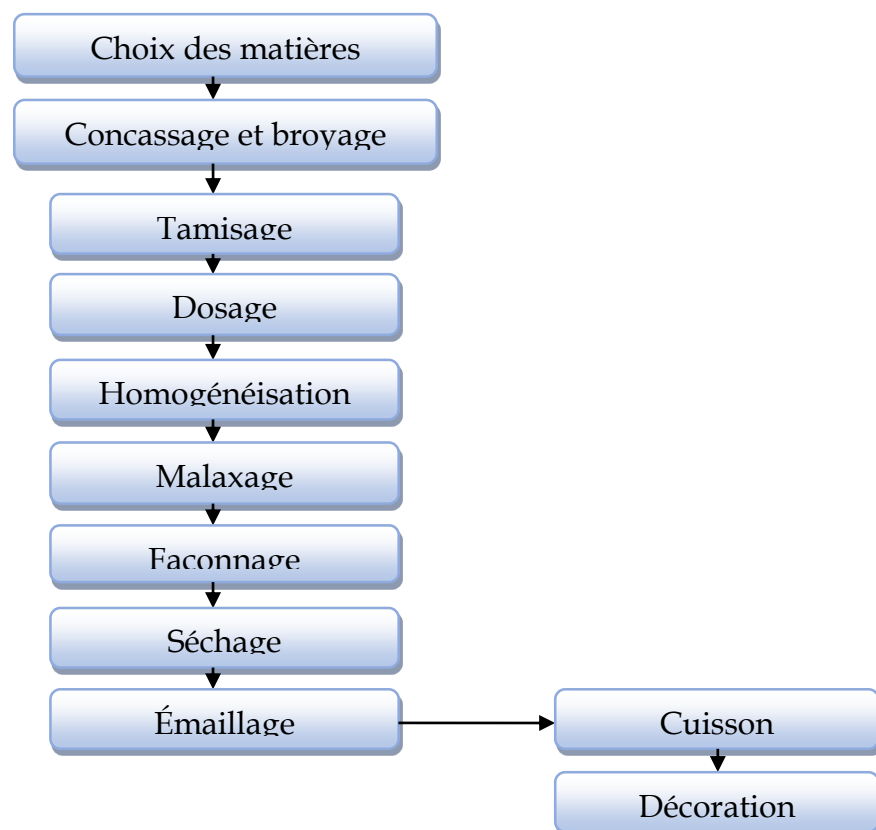


Figure I.1: Etapes de la fabrication d'un produit céramique

I.3.1. 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.

I.3.2.. 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

I.3.3. 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.

I.3.4. 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.

I.3.5. 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.

I.3.6. 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 »

I.3.7. 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 coeur 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

I.3.8. 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 ;
- Les fours à feu continu fixe ou fours tunnels ;

L'action de la chaleur sur les pâtes céramiques résulte les changements suivants :

Pertes de masses ; variations de longueur ; transformations du réseau cristallin.

➤ **Départ de l'eau** : eau éliminée au séchage, eau interstitielle ou eau libre: qui remplit les espaces libres entre les particules et dans les pores ; son départ (100-200°C) entraîne un retrait

□ **Eau d'humidité ou eau d'adsorption**: eau adsorbée mécaniquement par la surface du minéral ; son départ (vers 300°C) ne détruit pas la structure cristalline et donne lieu à des phénomènes réversibles.

□ **Eau zéolithique**: eau qui reste autour de chaque particule (elle est surtout insérée entre les feuillets des argiles) par l'effet des forces de Vander Waals; son départ ne détruit pas la structure cristalline, donne lieu à des phénomènes réversibles et ne provoque pas de retrait.

□ **Eau éliminée à la cuisson (eau de constitution** : Cette eau résulte de la libération des hydroxyles appartenant au réseau. Son départ (vers 560°C) détruit la structure cristalline du minéral. Il donne lieu à un phénomène irréversible.

□ **Transformations physico-chimiques** :

450°C–800°C: Décomposition Matières argileuses: départ de l'eau de constitution ; il reste la métakaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), Décomposition des calcaires, dolomie, sulfate de calcium...Matières organiques: elles brûlent entre 450°C et 800°C (donne CO_2)

□ **600°C-1000°C: Recomposition**

Formation de aluminosilicates de fer silicates et aluminosilicates de magnésium

800°C 1000°C

Matière argileuse —→ silimanite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) —→ mullite

573°C 870°C

quartz β —→ quartz α —→ tridymite

□ **Fusions et cristallisations** : 750°C–800°C: Débuts de fusions «locales», vont permettre aux cristaux de se "souder" pour former le tesson, en laissant une porosité ouverte résiduelle.

□ **1000°C–1300°C**: augmentation des processus de fusion

□ **Cristallisations**: Au sein des feldspaths en fusion et des matières argileuses, il se forme des cristaux de mullite.

I.4. Emailage

I.4.1. Méthodes d'emailage

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

a. Emailage 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 cuit imperméable comme dans le cas de grosse 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.

I.4.2. 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'email, 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'email est vaporisée et peut produire le retrait de l'email. La vitesse à laquelle il est possible de sécher un email dépend de la vitesse à laquelle la vapeur d'eau diffuse de l'intérieur de l'email vers l'extérieur. Les pièces peuvent être séchées soit statiquement à l'air libre ou dans des étuves discontinues, soit dans des séchoirs continus.

I.4.3. 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'email 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.4.4.Mécanisme de la formation de la couche intermédiaire

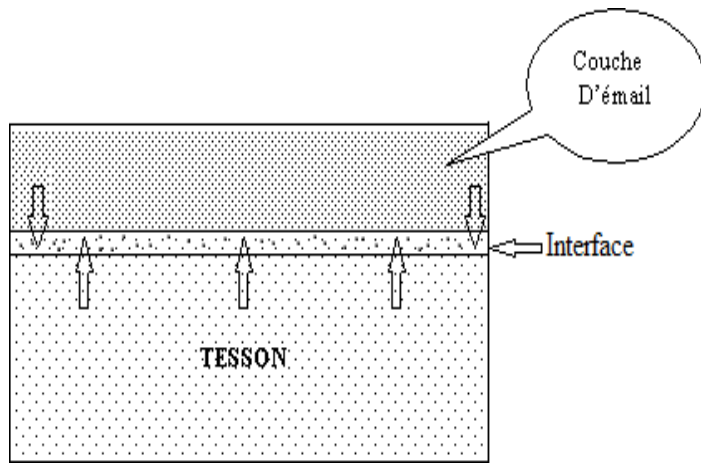
Les réactions chimiques entre la glaçure et le tesson déterminent la stabilité et l'adhérence de la glaçure au tesson cuit. La glaçure fondue peut dissoudre certains constituants du tesson puisqu'en tant que liquide elle est plus mobile et plus riche en fondants. Pour ce faire, le pouvoir dissolvant 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.

Le mécanisme de la formation de la couche intermédiaire est montré dans le schéma suivant :



I.4.6. 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 décor de grand feu, la seconde est appelée décor de petit feu.

II.5. Exemple d'un procédé de fabrication des pièces céramiques sanitaires

Le cycle de fabrication des produits céramiques sanitaires comporte les opérations suivantes :

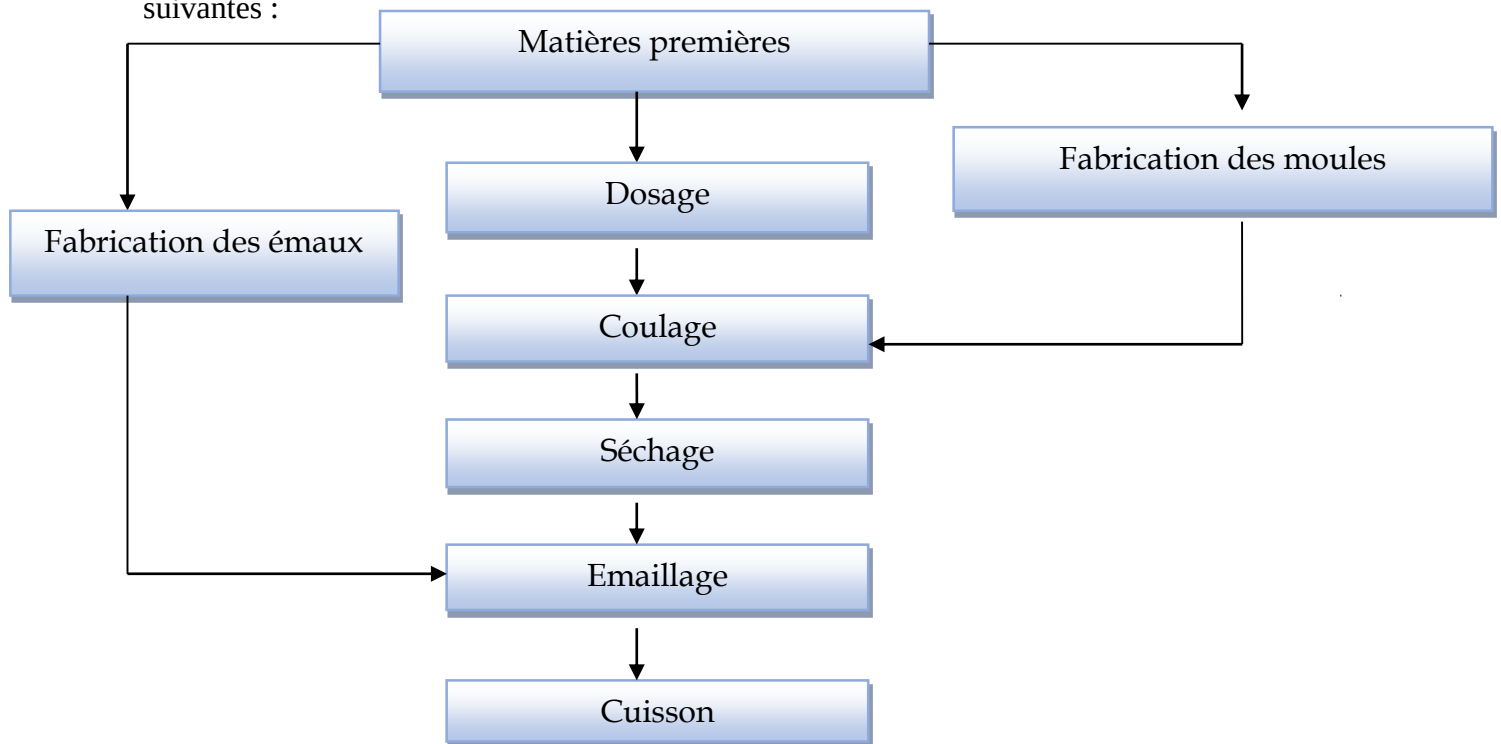


Figure I.2 : fabrication des pièces sanitaires

Chap.II. Les réfractaires

II.1 Introduction :

Les matériaux de conception des réfractaires sont la combinaison des carbures, des oxydes ou des nitrures avec des matériaux céramiques réfractaires. Les plus utilisés dans la production des réfractaires sont les oxydes ajoutés des matériaux céramiques réfractaires, qui sont utilisés comme des charges (substances que l'on ajoute au liant pour lui donner du corps).

Les réfractaires sont des matériaux céramiques industriels utilisés dans la construction des fours et d'autres appareils de traitement à haute température. Ils sont notamment utilisés dans les cokeries, les hauts fourneaux, les fours d'usines chimiques et de raffineries, les fours des industries verrières et céramiques, les fours élaborant les matériaux réfractaires eux même. Les matériaux réfractaires sont en général des produits des substances silico-alumineux, à haute teneur en alumine et basique (haute teneur en magnésie).

Suivant la nature de ses applications, l'évolution de la composition peut se faire en direction soit de la silice pure, soit de l'alumine pure, soit de la magnésie pure. Ces matériaux se présentent généralement sous forme des briques. On peut les utiliser aussi comme ciment réfractaire pour constituer les différentes parois des fours qui adhèrent et font prise aux parois. Le creuset de fusion aussi est l'un des produits réfractaires.

II.2 Qu'est-ce qu'un réfractaire ?

Les matériaux réfractaires font partie de la grande famille des céramiques. Cette dernière englobe non seulement les réfractaires, mais aussi la terre cuite, la porcelaine, la faïence, les verres, les réfractaires spéciaux, les composés magnétiques ferroélectriques, etc. Leurs principales propriétés sont :

- ✓ La dureté,
- ✓ La fragilité,
- ✓ Un comportement réfractaire,
- ✓ Une relative inertie chimique,
- ✓ Une faible conductivité thermique et électrique en général.

Dans le domaine des hautes températures, certains alliages métalliques réfractaires peuvent être employés, mais leur usage reste limité en dessous de 1200°C. Au-delà, seuls les matériaux réfractaires résistent thermiquement et mécaniquement.

II.3 Définition d'un produit réfractaire :

Etymologiquement, « réfractaire » vient du latin « refractarius », refringer : briser, résister, refuser de se soumettre. Pour un matériau, sa signification est « qui résiste à de hautes température ».

Selon la norme [Norme AFNOR NF B 40-001], un produit naturel ou artificiel est considéré comme réfractaire lorsque sa résistance pyroscopique définie est supérieure à la température de 1500°C représenté par le cône pyroscopique correspondant.

Selon I.S.O: R 836-68 ; un réfractaire, matière réfractaire ou produit réfractaire, est constitué de matières et produits non métalliques (n'excluant pas ceux contenant un constituant métallique) dont la résistance pyroscopique est équivalente à 1500°C au minimum.

La résistance pyroscopique indique jusqu'à quelle température on peut utiliser le matériau sans difficultés. La fusion du réfractaire aura lieu à une température beaucoup plus élevée, mais en dessous de cette température, il peut y avoir des déformations (fluage) et un retrait supplémentaire. La résistance pyroscopique tient compte de ces phénomènes. Autrement dit, elle caractérise l'aptitude à la tenue au feu des réfractaires.

II.4 Composition chimique et macroscopique :

Ces produits réfractaires sont des céramiques fortement hétérogènes, toujours polyphasées, comportant un squelette plus ou moins grossier (agrégats pouvant atteindre des tailles de quelques millimètres) lié par une matrice de granulométrie fine (schématiquement constituée d'une liaison et d'additifs).

S'ajoute à ces différents constituants une phase supplémentaire constituée par la porosité importante (ouverte et fermée) de la céramique qui contribue largement à fixer les propriétés du matériau (voir figure 1)..Pour les réfractaires dits isolants, la porosité est importante (> 50 %) pour des applications d'isolation thermique alors que pour les réfractaires dits denses, sa valeur est réduite (10 à 20 %) afin d'améliorer certaines propriétés mécaniques ainsi que le comportement face à des phénomènes de corrosion.

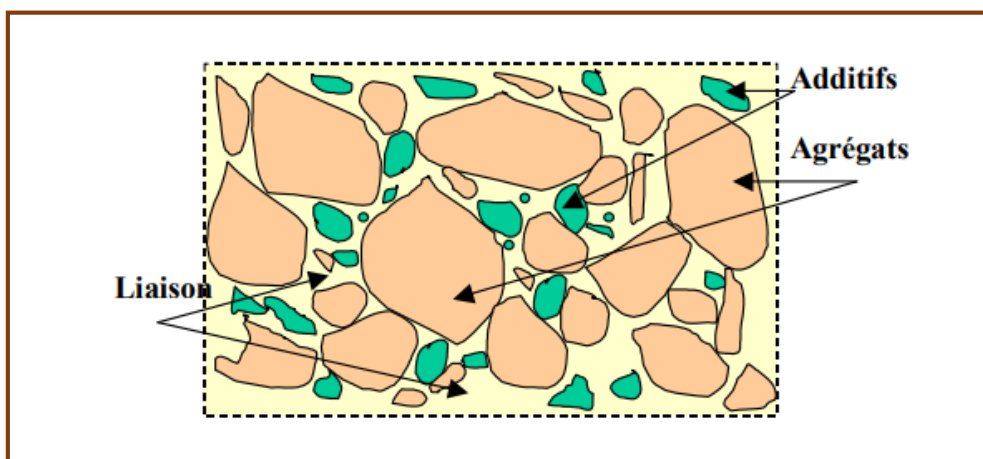


Figure II.1: Description schématique de la texture macroscopique d'un matériau réfractaire.

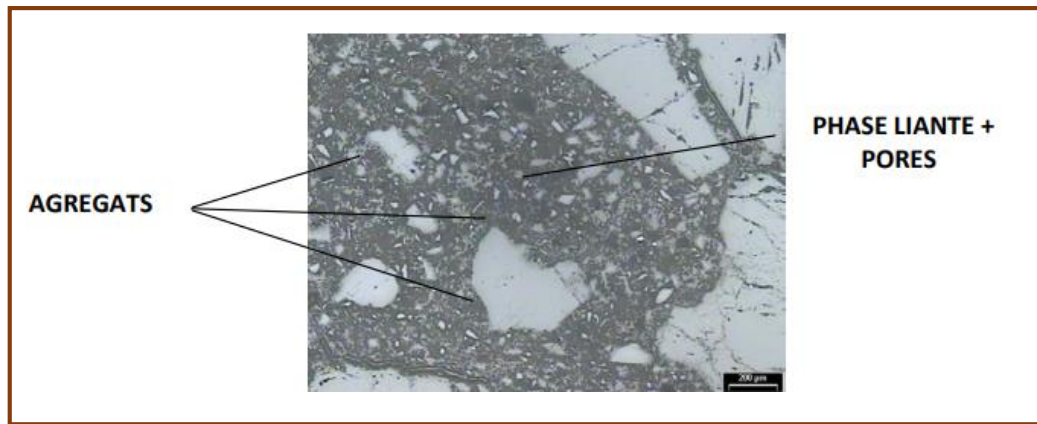


Figure II.2 : Vue macroscopique d'un matériau réfractaire (grossissement*50).

II.4.1 les agrégats :

Les agrégats constituent le squelette du matériau hétérogène et lui confère une grande partie de ses caractéristiques. Les propriétés thermomécaniques et chimiques dépendent de la nature et de la proportion des grains. Ils sont en général constitués par un ou plusieurs minéraux, essentiellement des oxydes sous une forme cristallisée, qui confèrent le caractère principal (réfractarité et propriétés complémentaires) au produit fini. Ces minéraux constituent entre 70 et 100% de la composition du produit, en occupent bien souvent toute la répartition granulométrique et toujours la partie la plus grossière. En fonction de leur origine et de leur mode de production, on distingue :

- ✓ Les matières premières naturelles : elles sont pratiquement toujours impures et doivent donc être le plus souvent traitées.
- ✓ Les matières premières synthétiques : elles présentent une très haute pureté et sont élaborées soit par traitement thermique à partir d'une matière première naturelle déjà transformée, soit par réactions physicochimiques à partir de produits de synthèse.

Le tableau II.1 présente les principales matières premières utilisées pour la fabrication des produits réfractaires.

Groupe	Matières premières	Type
Système Silice – Alumine Al_2O_3 SiO_2		
Alumine	Alumine tabulaire (frittée) Alumine calcinée Alumine électrofondue blanche Alumine électrofondue brune Bauxite réfractaire Mullite frittée et électrofondue	Synthétique Synthétique Synthétique Synthétique Naturel Synthétique
Silice-alumine	Cyanite Andalousite Chamottes d'argile Argile Argiles réfractaires Bentonites-pyrophyllites Perlite-vermiculite	Naturel Naturel Naturel Naturel Naturel Naturel Naturel
Silice	Quartzites Silice vitreuse Silice volatilisée	Naturel Naturel Synthétique
Système basique MgO CaO SiO_2 Cr_2O_3 Al_2O_3		
Magnésie	Magnésie électrofondue Magnésie frittée terrestre	Synthétique Synthétique
Forstérite	Olivine	Naturel
Dolomie	Dolomie frittée	Synthétique
Spinelle	Spinelle électrofondue Spinelle frittée	Synthétique Synthétique
Chrome	Chromite Co-clinker magnésie /chromite Oxyde de chrome vert	Synthétique Naturel Synthétique Synthétique
Autres		
Carbone	Graphite	Naturel
Carbure	Noir de fumée Carbure de silicium	Synthétique Synthétique
Zirconium	Sable de zircon Zircone dense Zircone/Mullite électrofondue	Naturel Synthétique Synthétique

Tableau II.1 les principales matières premières

II.4.2 La phase liante :

La cohésion du squelette granulaire est assurée par la phase liante dont la composition chimique diffère peu de celle des agrégats. Seule la classe granulométrique les différencie, en effet, la phase liante est constituée de particules fines.

En permanence, car cette cohésion doit être effective depuis la mise à froid jusqu'aux températures d'utilisation et pendant toute la durée de vie du matériau. Une partie des matières ajoutées comme liant n'a pas toujours un caractère réfractaire : en général, celles-ci sont additionnées en faible quantité et appartiennent toujours à la fraction fine de la granulométrie des produits finis. C'est évidemment logique puisqu'il s'agit d'une partie du matériau qui « enrobe » les agrégats et les additifs pour assurer la cohésion du matériau. Il existe quatre systèmes de liaison :

- ✓ La liaison céramique.
- ✓ La liaison hydraulique : la liaison est assurée par l'hydratation d'un ciment réfractaire alumineux ajouté dans le produit. Ce ciment est constitué d'un mélange d'aluminates de calcium qui s'hydratent en présence d'eau à basse température, en provoquant le durcissement du matériau.
- ✓ Les liaisons chimiques minérales.
- ✓ Les liaisons organiques : il s'agit de liaison « basse ou moyenne température ». On citera principalement les liants carbonés : brais de houille, goudrons et résines thermodurcissables. Ces liaisons laissent au cours de la montée en température, des résidus de carbone très fins dans la porosité du produit fini et en améliorent ainsi la texture et la résistance à la corrosion.

Le tableau II.2 présente les quatre systèmes de liaison existant ;

Nature de liaison	Céramique	Chimique inorganique	Les liaisons chimiques minérales	Hydraulique
Liant	Argile Oxydes pulvérulents Mullite, Si ₃ N ₄ SiAlON, AlN	Silicate de sodium Gel de silice Phosphate de sodium Sels de magnésie	Goudron Brai Dérivés de cellulose	Ciment alumineux

Tableau II.2 Exemples de liants utilisés dans les réfractaires.

II.4.3 Les additifs :

La matrice est en général le maillon le plus faible du matériau. La tendance actuelle est de renforcer les caractéristiques de cette matrice par l'introduction de particules ou de poudres de synthèse, fines et ultra fines, ayant les caractéristiques suivantes :

- ✓ Une grande pureté.

- ✓ Une distribution granulométrique étroite.
- ✓ Un fort rapport surface / volume et une grande réactivité chimique.

On trouvera, au tableau II.3, quelques exemples non exhaustifs de propriétés apportées par les additifs.

Additifs	Propriétés associées
Chromite, mullite frittée et électrofondue, spinelle	Augmentation de la réfractarité
Aluminium métal (aux températures moyennes) Silicium métal (aux températures élevées) associés avec du carbone	Augmentation de la résistance mécanique à chaud
Carbure de silicium Graphite (anti-mouillant) Oxyde de chrome Zircone Spinelle Porteurs de carbone : noir de fumée, brai, résine	Augmentation de la résistance à la corrosion
Carbure de silicium Alumine électrofondue	Augmentation de la résistance à l'abrasion et l'érosion
Mullite Graphite Silice Vitreuse	Augmentation de la résistance aux chocs thermiques
Carbure de silicium Graphite	Augmentation de la conductivité thermique
Produits pyrolyzables (création de porosité par ajouts divers)	Diminution de la conductivité thermique
Imprégnation par brai et goudron	Augmentation de la compacité et bouchage de la porosité
Argile (retrait) Cyanite, Sable de quartz (gonflement)	Modification des dimensions à chaud

Argile Bentonite Produits organiques divers (plastifiants) Produits organiques divers (défloculants et fluidifiants)	Modifications rhéologiques
---	----------------------------

Tableau II.3 Quelques exemples d'additifs et de leurs propriétés associées

II.5 Classification des matériaux réfractaires :

La variété des matériaux réfractaires est telle que leur classification peut être abordée de différentes manières : mode de fabrication, nature chimique et minéralogique, densité, forme.

II.5.1 Classification suivant la nature chimique et les éléments de base :

Les éléments de base d'un produit réfractaire sont les constituants qui s'y trouvent aux teneurs les plus élevées. Selon leur nature, trois catégories sont à distinguer :

- ✓ Les réfractaires acides ou les silico-alumineux.
- ✓ Les réfractaires basiques.
- ✓ Les réfractaires neutres ou produits spéciaux.

II.5.1.1 Les réfractaires silice/alumine :

Dans le système silice/alumine, il existe un grand nombre de composés naturels pouvant servir de matière première à la fabrication des matériaux réfractaires (voir Fig. II.3). Le diagramme de phase ci-dessous montre les matières premières du système, ainsi que les phases présentes en fonction de la température et de la composition en silice et alumine. Un seul composé défini existe, il s'agit de la mullite.

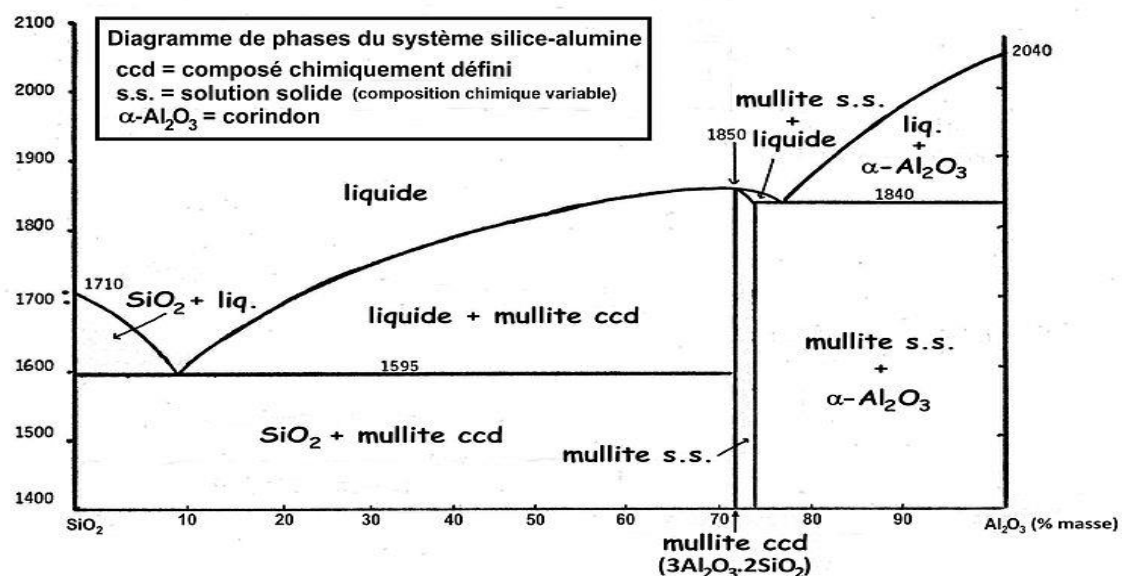


Figure II.3 : Diagramme de phases $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

II.5.1.2 les réfractaires basiques :

Les produits basiques sont à base de MgO, CaO, SiO₂, Cr₂O₃.

On distingue :

- ✓ La dolomie : CaCO₃, MgCO₃
- ✓ La magnésie : MgO ou MgCO₃ sous forme naturelle
- ✓ La chromite : RO-R₂O₃ avec R= Mg²⁺, Fe²⁺ et R₂= Fe³⁺, Al³⁺, Cr³⁺
- ✓ La Forstérite : 2MgO-SiO₂.

Généralement rencontrés sous forme naturelle, ces produits subissent une décarbonation à 900°C puis une calcination supérieure à 1700°C qui permet d'obtenir des matériaux frittés de densité élevée et de révéler leur réfractarité. La qualité du produit dépend du degré de frittage et de la teneur en impuretés (Fe₂O₃ et Al₂O₃).

Les réfractaires de chromite sont peu utilisés du fait de la transformation, sous certaines conditions, du Cr³⁺ en Cr⁶⁺ cancérigène. Ceux de forstérite peuvent être utilisés en métallurgie des non-ferreux et dans les fours rotatifs de cimenteries.

II.5.1.3 Les réfractaires spéciaux :

Longtemps concentré sur l'utilisation de matières premières naturelles du groupe silice-alumine, le domaine des matériaux réfractaires s'élargit vers des matières synthétiques de plus en plus pures (mullite, alumine tabulaire, magnésie d'eau de mer, ...), d'autres silicates (zircon, cordiérite) et d'autres oxydes (zircon, oxyde de chrome), les carbures et les nitrures, les borures, les carbones ...

-Le tableau II.4 ci-après illustre la classification générale des réfractaires selon ISO/R1109

Système	Désignation	Teneur en oxyde principal
Produits silico-alumineux Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Extra-alumineux	Al ₂ O ₃ >56%
	Alumineux	45%< Al ₂ O ₃ ≤56%
	Argileux	30%≤ Al ₂ O ₃ < 45%
		30%≤ Al ₂ O ₃ < 33%
		33%≤ Al ₂ O ₃ < 37%
		37%≤ Al ₂ O ₃ < 40%
		40%< Al ₂ O ₃ < 42%
		42%≤ Al ₂ O ₃ < 45%
	Silico-argileux	10%< Al ₂ O ₃ ≤ 30% avec SiO ₂ <85%
	Siliceux	85% ≤ SiO ₂ <93%

	De silice	$\text{SiO}_2 \geq 93\%$
Produits basiques	Magnésie	$\text{MgO} \geq 80\%$
	Magnésie -Chrome Produits de dolomie	$55\% \leq \text{MgO} < 80\%$
	Chrome-magnésie	$25\% \leq \text{MgO} < 55\%$
	Chromite	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \geq 25\%$
	Forstérite	$\text{MgO} \leq 25\%$
Produits spéciaux	Carbone, graphite, zircon, ...	Sic

Tableau II.4 Classification générale des réfractaires ISO/R1109. [3]

II.5.2 Classification des matériaux réfractaires selon le mode de fabrication et la présentation physique :

La classification des réfractaires d'après le mode de fabrication la présentation physique est comme suit :

L'organigramme, présenté par la figure ci-dessous, regroupe les différentes familles des matériaux réfractaires.

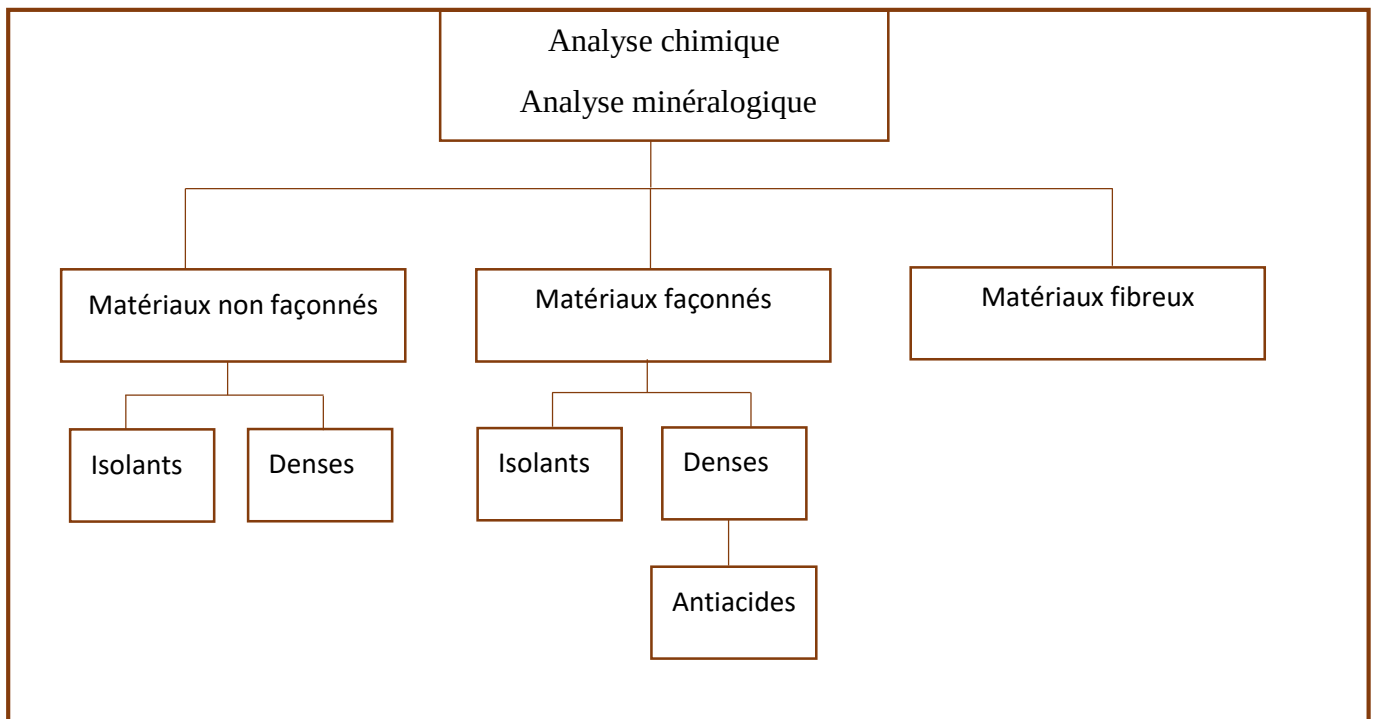


Figure I.4 : Classification des matériaux réfractaires.

II.5.2.1 Les matériaux réfractaires façonnés :

Ils représentent le type le plus utilisé. Ils se présentent sous formes de briques, pièces de formes, blocs, ...etc. Ils sont fabriqués en grande série, par divers procédés, suivant des formes normalisées avec des caractéristiques connues.

II.5.2.2 Les matériaux réfractaires non façonnés :

Aujourd'hui, de plus en plus, les applications industrielles nécessitent des matériaux non façonnés appelés les monolithiques. Le terme monolithique englobe tous les matériaux qui ne sont pas mis en forme avant leur application ou utilisation. Du point de vue historique, il a été rapporté dans la bibliographie que c'est H.S-C Deville (1856) qui a mis en œuvre le premier réfractaire monolithique (un creuset par des agrégats et un ciment alumineux). La fabrication des bétons réfractaires à l'échelle industrielle a débuté aux USA vers 1929 et depuis, l'utilisation n'a pas cessé de s'élargir. La cause de cette extension réside dans les avantages qu'offre ce type de matériaux par rapport aux réfractaires façonnés:

- ✓ Le processus de fabrication est très court et donc économique puisqu'il évite le façonnage et la cuisson préalables.
- ✓ Pour une meilleure efficacité thermique et opératoire, les fours sont souvent construits avec des tailles grandes et des formes compliquées. Cela est parfois possible avec les réfractaires façonnés mais nécessitent un travail délicat et une main d'œuvre qualifiée et nombreuse.
- ✓ Dans les réfractaires façonnés, les joints entre les différentes briques constituent des points d'amorçage de la rupture due aux contraintes thermiques ou thermomécaniques ce qui n'est pas le cas pour les monolithiques là où la construction est continue et homogène.
- ✓ La réparation et l'entretien des réfractaires monolithiques sont relativement rapides et faciles.



Figure II.5 : Réfractaire façonnés.

Figure II.6 : Réfractaire non

II.5.2.3 Les matériaux fibreux :

Ces matériaux sont fabriqués à partir de matières premières réfractaires et livrés sous forme de fibres. On distingue essentiellement les produits de : silice, alumine, silicate d'alumine, carbure de silicium, chromite, nitrure de bore et la zircone.

II.5.2.4 Les matériaux réfractaires électro fondus :

Dans certaines situations, une densité maximale est quelque fois recherchée. C'est le cas des réfractaires dans les fours de fusion à marche continue dont une résistance maximale à la corrosion est souhaitée. Les réfractaires électro fondus répondent à cette exigence. Ils sont obtenus par fusion dans des fours électriques à arc d'un mélange d'oxydes réfractaires et coulage du mélange fondu dans un moule. Les produits réfractaires électro fondus sont caractérisés par :

- ✓ Une grande stabilité aux températures élevées (1500 à 1600 °C).
- ✓ Une très grande compacité (la porosité est couramment inférieure à 3 % et souvent à 1 %).
- ✓ Une bonne résistance mécanique à froid et à haute température.
- ✓ Une grande dureté.
- ✓ Une très bonne résistance à la corrosion

Par contre les réfractaires électro fondus et à cause de la faible porosité sont très sensibles aux chocs thermiques. Les quatre principaux types des produits électro fondus sont: Les produits de mullite, les produits d'alumine, les produits de la famille silice-alumine - oxyde de zirconium et les produits de chrome – magnésie.

II.5.3 Classification des matériaux réfractaires selon la masse spécifique et la compacité :

On distingue les matériaux réfractaires denses et isolants :

- ❖ Les réfractaires denses sont des matériaux qui présentent une densité élevée et une faible porosité. Ils ont une bonne résistance mécanique pour former la structure des fours. La faible porosité participe à ralentir les attaques chimiques et la corrosion à l'intérieur des fours.
- ❖ Les isolants sont quant à eux très poreux, possèdent une porosité totale supérieure à 45% en volume et ont une faible masse volumique, ce qui leur donne une conductivité thermique très faible.



Figure II.7 : Réfractaire dense.



Figure II.8 Réfractaire isolant

II.5.4 Classification des matériaux réfractaires selon le mode de fabrication :

On distingue deux modes principaux de fabrication :

- ❖ La fusion des matières premières permettant de produire des blocs ou pièces réfractaires électro fondus ;
- ❖ La transformation d'un produit pulvérulent constitué de particules non cohésives en un matériau consolidé. La cohésion du matériau réfractaire s'effectue par frittage ou par réaction chimique (à l'aide d'un liant organique, minéral ou hydraulique).

II.6 Caractéristiques des produits réfractaires :

Les produits réfractaires sont caractérisés par leurs propriétés spécifiques ; c'est-à-dire physico-chimiques, mécaniques et thermiques. Les performances des réfractaires dépendent donc de ces propriétés.

II.6.1 Propriétés physico-chimiques :

Elles comprennent :

- ❖ **La composition chimique des matières premières :**
- ❖ **La densité :**

Il existe deux densités :

a) La densité vraie ou densité absolue :

C'est le rapport de la masse du corps par le volume absolu de la matière proprement dite qui le constitue (pores ouverts et fermé exclus). Cette valeur est très importante, elle dépend directement de la nature des matières et de leur évolution au cours de la cuisson.

b) La densité apparente :

C'est le rapport de la masse du corps par son volume géométrique nommé « volume apparent » qui est le volume totale de la matière des pores ouverts et des pores fermés.

Cette caractéristique est indispensable pour faire un mètre de construction pour l'achat des matériaux, c'est-à-dire pour connaître le nombre des briques au mètre cube, également indispensable pour le classement des produits réfractaires.

❖ **La porosité :**

La porosité d'un matériau réfractaire dépend en plus, du mode de façonnage et du degré de cuisson, de la porosité des grains utilisés, de la granulation employée pour le façonnage et dans une moindre mesure de la forme du grain et du pourcentage de fondants. Généralement, les produits réfractaires présentent une porosité de 10 à 25%. Elle peut atteindre 40 à 75% dans le cas des réfractaires isolants. La porosité exerce une influence très importante sur de nombreuses propriétés : Ainsi, la résistance mécanique diminue d'abord lentement puis plus rapidement au fur et à mesure que la porosité augmente. La résistance à l'affaissement sous charge décroît de façon analogue. La conductivité thermique diminue également lorsque la porosité croît, alors que la perméabilité augmente, d'abord lentement puis rapidement. La perméabilité est d'ailleurs très influencée par la dimension des pores et leur forme. Les réfractaires complètement compacts possèdent une résistance maximale mais une très forte sensibilité aux chocs thermiques. La densité apparente est fonction de la porosité, donc Elle n'est pas constante pour un même type de réfractaire. La notion de porosité a une importance capitale en particulier vis à vis des propriétés suivantes :

- Résistances à la corrosion, les pores constituent les chemins préférentiels d'infiltration et d'attaque au sein du produit réfractaire.
- Conduction calorifique, les pores remplis d'air s'opposent aux transferts thermiques, cependant, les courants de convection peut se crée dans les pores de grande dimension.
- Perméabilité.
- Conduction électrique.
- Conduction calorifique, les pores remplis d'air s'opposent aux transferts thermiques, cependant, les courants de convection peut se crée dans les pores de grande dimension.
- Forme des courbes de compressions et de dilatations.

II.6.2 Propriétés mécanique :

La résistance à la compression permet d'apprécier la bonne liaison des différents grains constituant le produit, et dans une certaine mesure, si la cuisson a été bien faite à température convenable. Pour une brique réfractaire, sa résistance à la compression est de

l'ordre de 40 bar. Ainsi, c'est la charge limitée par unité de surface à une température donnée à laquelle un produit réfractaire peut résister sans s'écraser.

La résistance à la traction est de l'ordre de 2 à 5 bar. C'est la charge limitée par unité de section à une température donnée à laquelle un produit réfractaire peut résister sans rupture.

La résistance au choc est repérée par le nombre de coups nécessaires pour obtenir la rupture de l'éprouvette. Elle est mesurée à l'aide d'un mouton de 4,5 kg tombant en chute libre d'une hauteur de 1m sur des éprouvettes de 4 cm d'arête.

La résistance à l'usure est la résistance des matériaux à l'abrasion en surface provoquée par l'action mécanique d'un solide.

II.6.3 Propriétés thermique :

❖ La réfractarité :

La réfractarité est une propriété importante pour un produit réfractaire car elle correspond à la température à laquelle le produit peut résister. C'est une température un peu inférieure à sa température de fusion. La réfractarité en tant que telle détermine la température maximale de service de l'ouvrage pour lequel le produit considéré peut être appliqué.

❖ Résistance aux chocs thermiques :

Le choc thermique est le résultat de la mise en contact brutale d'un corps avec un milieu dont la température est différente de celle du corps. L'intensité du choc thermique est liée à la différence de température entre la température initiale du corps et celle du milieu dans lequel on le plonge. La différence de dilatation des éléments volume résultant de l'établissement et de l'évolution des gradients thermiques est à l'origine des contraintes. Ainsi, d'une manière générale, au refroidissement la surface d'une pièce est soumise à des contraintes de tension. Au chauffage la distribution est inversée. En tout point d'une pièce soumise à un choc thermique, les contraintes varient au cours du temps. Pour déterminer l'expression des contraintes thermiques à un instant donné, on doit connaître la distribution des températures et pour cela résoudre les équations de la conduction de chaleur. Le calcul analytique tient compte de la géométrie de la pièce. Pour des pièces de forme simple, un certain nombre d'auteurs ont proposé une expression approchée de la contrainte thermique s'exerçant en surface à un instant donné du refroidissement, dans le cas d'une sollicitation bi-axiale.

❖ La conductivité thermique :

Il est très important de connaître la valeur de la conductivité thermique des réfractaires, pour pouvoir calculer les échanges de chaleur dans les maçonneries des fours. Cette valeur de conductivité thermique est indispensable pour qualifier les qualités des produits obtenues.

II.7 Domaine d'utilisation des matériaux réfractaires :

Les produits réfractaires peuvent être utilisés dans n'importe quelle industrie qui utilise des feux pour ses activités ; le choix du réfractaire est imposé par les conditions 10 thermiques du processus de fabrication et les caractéristiques des fours. Les principaux secteurs industriels utilisateurs de réfractaires sont les suivants :

II.7.1 Industrie de Sidérurgie :

➤ Dans les hauts fourneaux :

- Pour la sous-sole : Elle se constitue de blocs silico- alumineux de catégorie 35-40 ou 40-42% d Al_2O_3 , de forte densité (> 2).
- Pour creuset : Les blocs silico- alumineux utilisés sont de la même qualité que pour la sole. Ces blocs doivent être aussi résistants aux chocs thermiques.
- Pour la cuve : On utilise dans la partie inférieure des produits à 42-45 % d' Al_2O_3 de densité élevé, résistant aux chocs thermiques. La teneur en Fe_2O_3 ne doit pas dépasser 2 % même pour les autres fondants dans la partie médiane et supérieure, on emploie des produits à 30-34% ou 35-40 % d' Al_2O_3 .

➤ Les cowpers :

Les cowpers ou régénération à vent chaud ont les éléments suivants : Manteau, Puits, Dôme, Ruchage. Ces derniers utilisent des produits réfractaires.

- Pour le Manteau : il faut que le revêtement soit en silico-alumineux tel que :

- ✓ Partie inférieure : 20-25 ou 25-30 % d' Al_2O_3 .
- ✓ Partie moyenne : 30-35 – 35-40 % d' Al_2O_3 .
- ✓ Partie supérieure : 35-40 – 40-42 % d' Al_2O_3 .

- Puits : Ils ont une section circulaire ou ovale et à double revêtement et sont constitués par des produits silico-alumineux de 35-40 à 40-42 % d' Al_2O_3 ; – Dôme : Ses couches sont constituées par :

- ✓ Couche interne : elle est constituée par des briques silico - alumineux de 35-40 ou 40-42 % d' Al_2O_3 très cuites, bien calibrées, de résistance mécanique et pyroscopique élevées.
- ✓ Couche moyenne : constituée par briques à 30-35 – 35-40 % d' Al_2O_3 .
- ✓ Couche externe : constituée par des briques réfractaires isolantes.

➤ **Cubilot :**

Il y a quatre zones dans le cubilot : foyer ou creuset, zone de fusion, zone de chargement et la cheminée. Mais seulement dans la zone, pour le revêtement on emploie les briques réfractaires silico-alumineux (40-42 % d' Al_2O_3) ou bien les briques de silice de 10% à 18% d'alumine. Il est possible d'avoir une température très élevée pouvant entraîner le ramollissement du revêtement. La détérioration est à la fois thermique, chimique et mécanique.

➤ **Les Poches :**

Elles servent à emmagasiner et à transporter l'acier jusqu'à la fonte brute provenant du haut fourneau. Suivant la qualité de fonte, leur revêtement peut être en brique de sable, en produit silico- argileux, ou en produit de bauxite. On remarque que la tendance actuelle est de réaliser une partie des traitements sidérurgiques directement en poche. Ce qui entraîne une évolution de la nature de leur revêtement réfractaire.

II.7.2 Industrie de Métallurgie des non ferreux :

Les applications des réfractaires dans ce domaine ont lieu essentiellement au niveau des fours de fusion et de traitement et des accessoires de coulée. La qualité de réfractaire à utiliser dépend du métal traité et de son cycle de fabrication. Exemple dans le traitement de l'aluminium, on utilise des réfractaires à haute teneur en alumine.

L'accessoire de la coulée comprend tous les réfractaires employés dans la coulée de l'acier composés par les viroles, les tampons, les busellis, les entonnoirs de coulée, la brique du canal. Ils sont constitués souvent par des produits argileux ou à haute teneur en alumine, ayant un très bon choc thermique.

II.7.3 Industrie de verrerie :

L'utilisation de réfractaire dans la verrerie se situe notamment au niveau des fours à bassin et de leur accessoire. La sole de ces fours est essentiellement constituée des réfractaire électro-fondus ayant une porosité très faible (zircon – alumine – silice) et particulièrement résistant à la corrosion par le verre.

II.7.4 Industrie du ciment et de la chaux :

Le revêtement des fours rotatifs de ciment se fait en fonction de la température et donc de la zone du four. Ainsi, l'entrée four et la zone de préchauffage sont revêtues en briques silico-alumineuses denses. Les zones de décarbonatation (preclinkerisation) et de calcination (clinkerisation) en réfractaires à haute teneur en alumine, alors que la zone de refroidissement et faite en réfractaires de Carborundum. Pour les fours à chaux, se sont généralement les réfractaires à haute teneur en alumine qui sont employés comme revêtement. Les parties intermédiaires sont garnies en silico-alumineux.

II.7.5 Industrie de Pétrochimie :

Les utilisations des réfractaires dans cette industrie sont multiples :

- ✓ Les fours de reformage (four primaire d'une unité d'ammoniac).
- ✓ Le four de craquage (unité d'éthylène).
- ✓ Les fours de topping.

II.7.6 Industrie de la chimie et Gazéification des Charbons :

Dans ce domaine, les utilisations des réfractaires sont très variées :

- ✓ Les fours à silicate de soude.
- ✓ Les fours à acide fluorhydrique.
- ✓ Les fours à souffrent.
- ✓ Les réacteurs à sulfure de carbone.

II.7.7 Industrie de la Céramique

L'industrie céramique est l'un des secteurs les plus consommateurs de matériaux réfractaires. Ils y sont employés comme revêtement des fours ou supports de cuisson. Les fours d'émaillerie moufles sont garnis en briques de corindon, de carbure de silicium ou de sillimanite.

Le revêtement des fours non-moufles est fait de briques d'argile réfractaire. Pour le revêtement interne des fours tunnel, il se fait en fonction de la température, de la zone et du régime de cuisson. Ainsi, les briques de zircon, toute une gamme de produits réfractaires est proposée en fonction de leurs caractéristiques et des exigences imposées par le régime de cuisson. Il en est de même pour les fours à rouleaux à cuisson rapide.

II.7.8 Chaudières :

Dans la chaudière, les éléments ayant un grand rôle sont la voûte avant et la voûte arrière. Elles assurent le déroulement de la combustion. La voûte avant conditionne l'allumage et la voûte arrière permet l'achèvement de la combustion. Elles sont constituées de matériaux réfractaires qui devront résister à de hautes températures (jusqu' à 1600 °C). Ces réfractaires

peuvent être soit des pièces moulées, soit du béton. La cheminée est tout simplement constituée par de revêtement en produit argileux.

II.7.9 Les réfractaires dans la technologie nucléaire :

Le champ d'application des réfractaires dans les réacteurs nucléaires se développe d'autant plus rapidement que la température de fonctionnement des piles est élevée.

II.8 Propriétés d'usage :

La combinaison des constituants agrégats / liaison / additifs a pour but d'adapter les caractéristiques du matériau aux conditions d'utilisation.

- ✓ Un comportement réfractaire
- ✓ Ainsi un produit réfractaire ne résistera pas uniquement « aux hautes températures », mais également à d'autres agressions : - la corrosion chimique. - l'érosion mécanique à chaud. - les chocs thermiques. - les sollicitations mécaniques.
- ✓ La dureté.
- ✓ La fragilité.
- ✓ Une faible conductivité thermique et électrique en général.

Les produits réfractaires s'obtiennent par mélange humide de la chamotte broyée avec de l'argile ou du kaolin (granulométrie inférieure à 100 µm) comme phase liante. Son procédé de fabrication passe par les étapes de préparation des matières premières, de façonnage, de séchage et de cuisson.

Les étapes de la fabrication des matériaux réfractaires de **type Silico-Alumineux** sont représentées sur la figure II-1

Matières premières :

Les matières premières à l'origine de l'élaboration des matériaux céramiques Sont très fréquentes dans la nature. Parmi elles les argiles et les kaolins, qui sont des Silicates d'alumine hydratée ($\text{SiO}_2.\text{AlO}_3.\text{H}_2\text{O}$) constituent la matière première Fondamentale pour la fabrication des Céramiques réfractaires utilisées abondamment dans l'industrie. En général, la Composition d'une pâte céramique est variable selon l'usage auquel elle est destinée.

Les matières premières utilisées pour la production des produits céramiques réfractaires sont les matières premières plastiques, les matières premières non plastiques

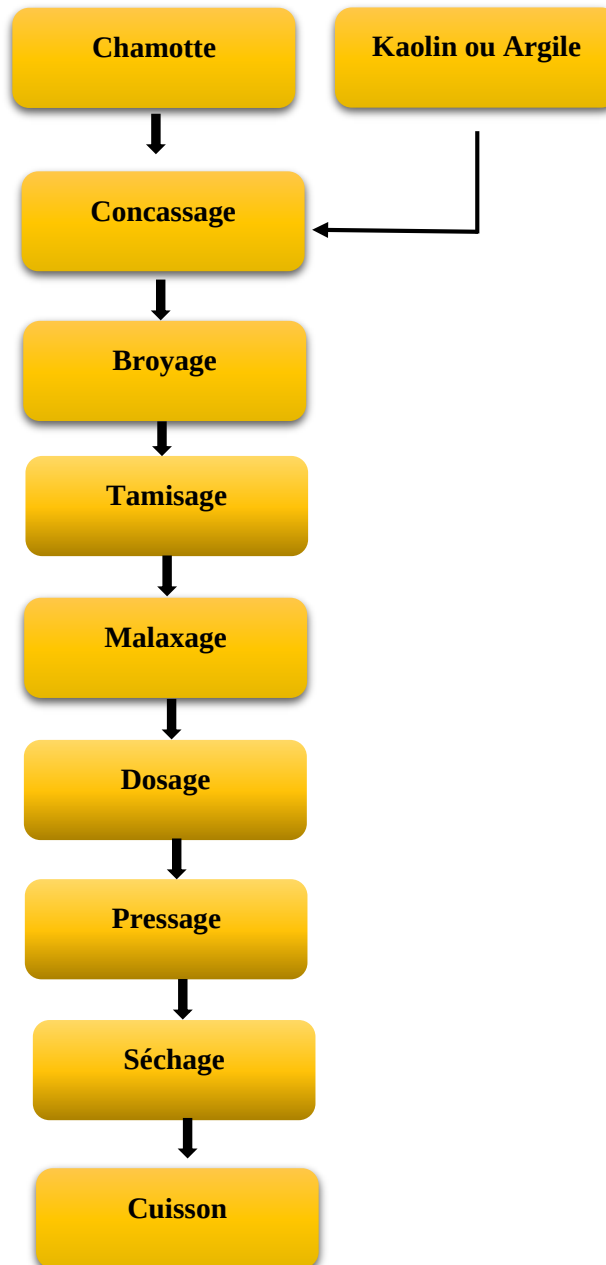


Figure II.9 : cycle de fabrication des matériaux réfractaires

Matières premières plastiques :

Les matières premières plastiques utilisées dans la fabrication des réfractaires sont : les argiles, les kaolins

Les Argiles :

Dans le langage courant, le terme « argile » ou l'expression « matériaux argileux » se réfère soit à la minéralogie, soit à la granulométrie, d'où la confusion dans l'usage de ce terme. En générale, par ce terme ou expression, on entend un mélange naturel des minéraux argileux et non argileux (oxydes, carbonates, hydroxydes...) et quelque fois de la matière organique qui

passent à l'état plastique avec une teneur en eau appropriée et qui durcit au séchage ou à la cuisson.

Argiles d'origine primaire :

Elles sont produites par l'altération des minéraux (généralement des feldspaths, restés en place) et contenant donc peu d'impuretés, peu d'eau et des parties de la roche mère non altérées [6]

Argiles d'origine secondaire :

Leurs dépôts se sont formés à une certaine distance du lieu d'altération de la roche mère par transport naturel (vent, fleuves, glaciers). Dans ce cas les impuretés sont plus nombreuses et les roches qui ont eu leur origine par sédimentation peuvent contenir beaucoup d'espèces des minéraux argileux (kaolinite, illites, chlorites), non argileux (micas, quartz, muscovites, titane, pyrite), composés organiques etc. ; selon la nature de ces impuretés, les argiles présentent des couleurs allant du gris bleuâtre au rouge

Les kaolins :

Les kaolins font partie de la famille des argiles. Ils appartiennent au groupe des silico-alumineux phylliteux, avec la montmorillonite, les illites et micas, les polygroslyte. La phase principale constituant le kaolin est la kaolinite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou l'halloysite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (avec $n = 4$),

Matières premières non plastiques :

Les matières premières non plastiques sont ajoutées dans une pâte céramique pour modifier l'aptitude des matières plastiques (argiles) qui rend le séchage difficile, provoque l'irrégularité du palier de cuisson, des déformations et des ruptures. Ces résultats s'obtiennent en mélangeant à l'argile des matières inertes et convenablement pulvérisées qui, par leur absence de retrait, diminuent celui de la masse à laquelle elles sont incorporées. Ces matières s'appellent dégraissants ou antiplastiques. Les dégraissants les plus communément employés sont le sable, le calcaire, les feldspaths, les chamottes et le verre broyé, ils permettent de diminuer l'eau de façonnage, de réduire le retrait au séchage, de corriger le palier de cuisson, de faciliter l'évacuation de l'eau lors du séchage, et le dégagement gazeux au cours de la cuisson.

La chamotte :

La chamotte est une argile cuite, broyée. C'est une matière dégraissante très efficace, pour le but de diminuer le retrait aux maximums, faciliter le séchage et confère une rigidité au produit [20], nous avons utilisé des déchets de briques réfractaires constitués principalement d'aluminium Du four LRF.

Les étapes de la fabrication des briques réfractaires :

Le concassage :

Le concassage se définit comme l'action mécanique consistant à fractionner des particules d'une certaine grosseur en éléments plus petits, autrement dit la diminution de la taille des éléments qui constituent les matériaux en cours d'élaboration. A l'aide d'une machine appelées concasseur.

Le broyage :

C'est une étape très importante dans la fabrication de briques réfractaires ,le but de cette opération et d'obtenir des fin grains et d'obtenir une pâte aussi homogène que possible avec une granulométrie bien déterminer. On a utilisé une machine appelées broyeur.

Le tamisage :

Le tamisage est l'une des plus anciennes méthodes d'analyse granulométrique, et aussi l'une des plus largement utilisées car il est peu coûteux. Son principe de base consiste à diviser un matériau pulvérulent en le faisant passer à travers un (ou plusieurs) tamis dont les caractéristiques sont connues. [13], on a utilisé le tamis vibrant.

Le dosage :

Représente les pourcentages des matières premières utilisées dans le processus de fabrication des briques réfractaires, Cette choix se fait d'après les propriétés mécaniques, physiques et chimiques à obtenir.

Le malaxage :

C'est l'opération qui consiste à mélanger les matières premières dosées, le but et d'obtenir une bonne homogénéité de la pâte et de répartir l'humidité. Nous avons fait le processus en utilisant un malaxeur, et en ajoutant une quantité d'eau 78 Ml



Figure II.10 : le malaxeur utilisée pour le mélange des échantillons

Le pressage :

Cette technique de façonnage des produits céramiques peut-être mécanique, hydraulique, par friction, par impact ou isostatique. Les deux premières sont les plus utilisées dans la

céramique grossière de la construction, dans cette opération on utilise la machine ZWICK Z250 comme presse on charge l'éprouvettes de diamètre 50mm avec la pâte utilisée et nous appliquons une pression spécifique à l'aide de la machine de pressage, les échantillons obtenus ont une bonne résistance, et un faible retrait.



Figure II.11 : Le moule utilisée pour le pressage



Figure II.12 : La machine ZWICK Z250

Le séchage :

La préparation de la pâte demandait la présence de l'eau pour la rendre facile au façonnage. Cette eau est à éliminer une fois le produit ayant pris sa forme. Le séchage a pour but d'éliminer lentement l'eau de façonnage sans déformer le produit et permettre sa manutention

et son empilement dans le four [18], nous avons séché les échantillons à l'aire libre pour une durée d'une semaine.



Figure II.13 : les échantillons avant le séchage

La cuisson :

La cuisson est un processus clé de la fabrication des produits céramiques préalablement façonnés, car c'est d'elle que vont dépendre un certain nombre de propriétés importantes du produit fini, entre autres la résistance mécanique, la résistance à l'abrasion, la stabilité dimensionnelle, la résistance à l'eau et aux produits chimiques, et la tenue au feu. Au cours de ce traitement thermique, le produit réfractaire se consolide en gardant sa forme ; sa porosité peut diminuer jusqu'à s'annuler éventuellement. Afin de conserver une tenue mécanique, l'ensemble de la pièce ne peut atteindre son point de fusion durant le traitement thermique. Le frittage peut donc se définir comme le processus de traitement thermique avec ou sans application de pression extérieure au moyen duquel un corps poreux ou un système de particules individuelles modifie quelques-unes de ses propriétés dans le sens de l'évolution vers un état de consolidation ou de compacité maximale, Cette consolidation est souvent accompagnée d'une augmentation de la densité qui se traduit par un retrait volumique. [19] Les échantillons ont été cuite à 1400°C selon le diagramme de cuisson suivante :

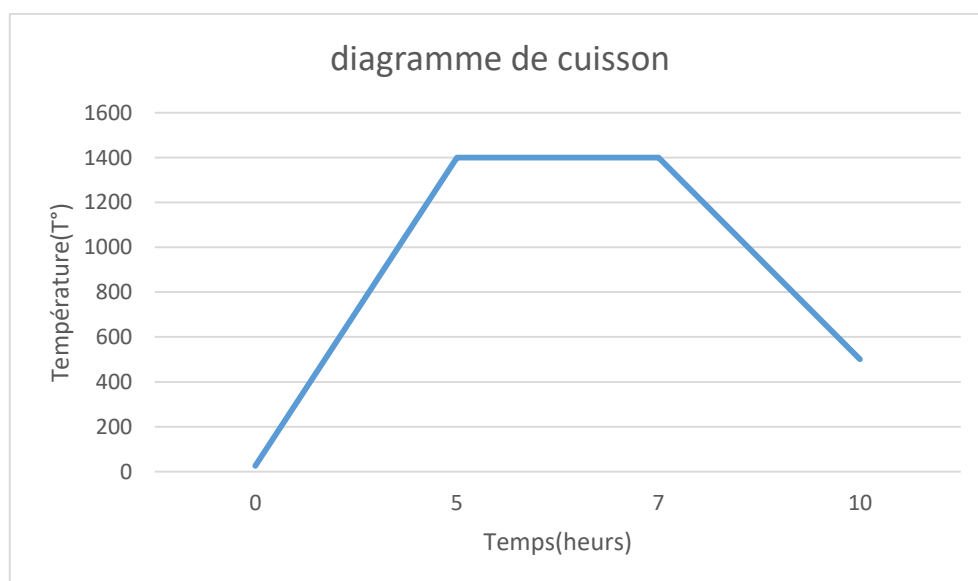




Figure II.14: les échantillons après la cuisson

Chap. III. Fabrication du verre

III.1. 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.

III.2. 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 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.III.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 III.1**. La température de transition vitreuse a un caractère endothermique et la cristallisation est un effet exothermique.

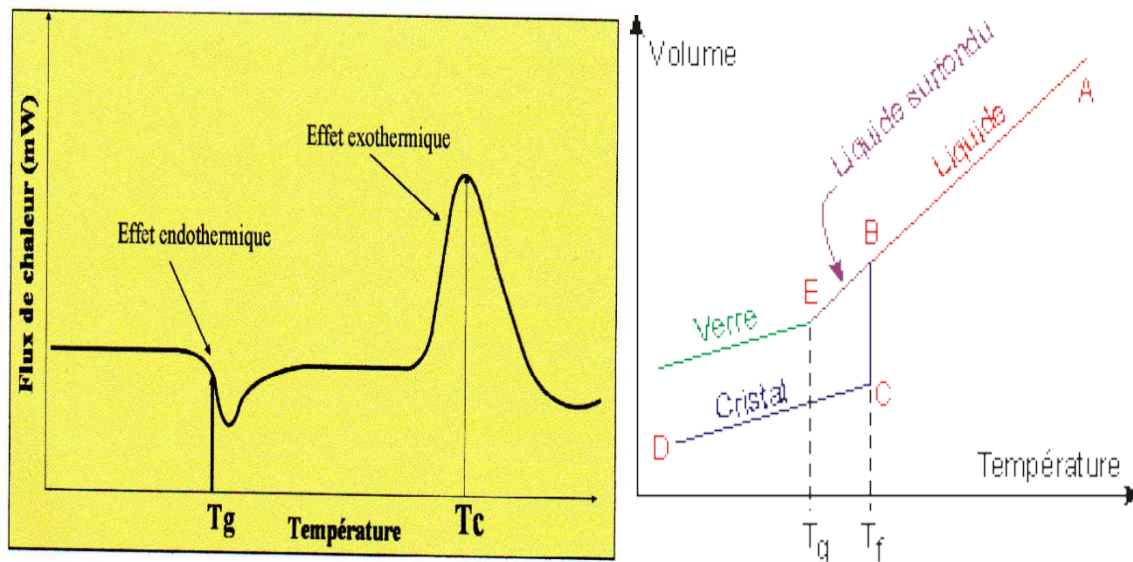


Fig.III.1 Courbes DSC pour un verre et Variation du volume spécifique (V) en fonction de la température

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).

III.3. 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.

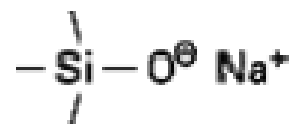
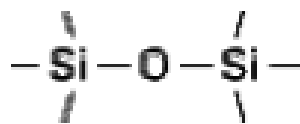
A partir de ces conditions, **Zachariasen** définit trois catégories des oxydes.

➤ **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.III.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 III.3**).

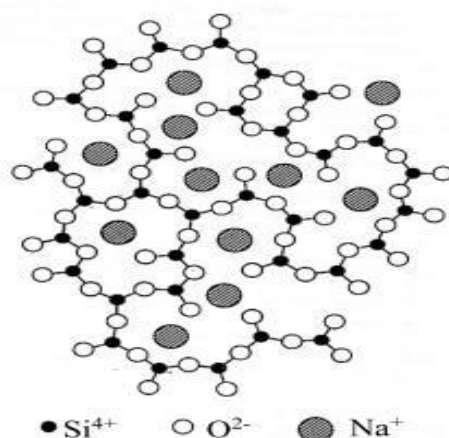


Fig. III.3. Représentation schématique plane d'un réseau désordonné (verre sodique) (Zachariasen-Warren).

➤ **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.

III.4. Classification des verres

III.4.1 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.

III.4.2 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.

III.4.2.1. 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 telsque : SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 .

III.4.2.2. 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 ($1750-2000^\circ\text{C}$), 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,...

III.4.2.3. Verre sodo-calcique

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).

III.4.2.4. 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 3.10^{-6}K^{-1}) et leur bonne résistance chimique.

III.4.2.5. 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. Des 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).

III.4.2.6. 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 optiques pour la télécommunication à longue distance.

III.4.2.7. 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 élevés 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 objectives), ils jouent aussi le rôle de filtre (verre de protection) ou guide d'onde pour la transmission des signaux.

III.4.2.8. Verres de Chalcogénures

On appelle un chalcogène les éléments S, Se, Te. Ils peuvent former des verres 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 $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$, $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$. 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 $100\text{-}300^\circ\text{C}$ et une faible résistance chimique. De ce fait ils sont utilisés principalement au domaine d'optique infrarouge (lentilles, capteurs infrarouge, xérographie,...).

III.4.2.9. 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_2 , ou d'autres verres halogénés comme : ZnBr_2 , PbI_2 . Tous ces verres sont transparents dans l'infrarouge alors que leur application reste hypothétique.

III.4.2.10. 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 O^{2-} ($R_{\text{F}^-} = 1,285$; $R_{\text{O}^{2-}} = 1,35$). Les verres de BeF_2 et les fluorobéryllates forment des verres iso structuraux de silicates. Par la suite les verres dits ABF (Aluminium Béryllium Fluor) issus du système $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-AlF}_3\text{-BeF}_2$ 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 fluoro- zirconates, les fluoro-aluminates ainsi que les verres

dérivés de ThF_4 UF_4 MnF_2 ScF_3 . La plupart de ces verres possèdent une bonne transmission dans le visible jusqu'à $1\mu\text{m}$ 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: $53\text{ZrF}_4 + 20\text{BaF}_2 + 4\text{LaF}_3 + 3\text{AlF}_3 + 20\text{NaF}$ ou le ZBLA: $57\text{ZrF}_4 + 36\text{BaF}_2 + 4\text{LaF}_3 + 3\text{AlF}_3$.

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

III.4.2.11. 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 nombreuses 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 $2\mu\text{m}$. En revanche ils sont à exclure pour des applications dans le domaine de télécommunications ($1,5\mu\text{m}$) du fait de leur absorption résiduelle et à leur basse température de transition vitreuse.

III.4.2.12. 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 $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ et $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ et le verre commercial $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$.

b) Alliage métal-métal : On a $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{35}$, $\text{Au}_{55}\text{Cu}_{45}$, $\text{Sn}_{90}\text{Cu}_{10}$, $\text{Zr}_{72}\text{Co}_{28}$, $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$, $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$. On a également $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{30}\text{P}_{20}$

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.

III.5. Elaboration du verre :

III.5.1. 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 III.1**). L'avantage principal de ce procédé est de permettre d'atteindre d'emblée une qualité optique élevée.

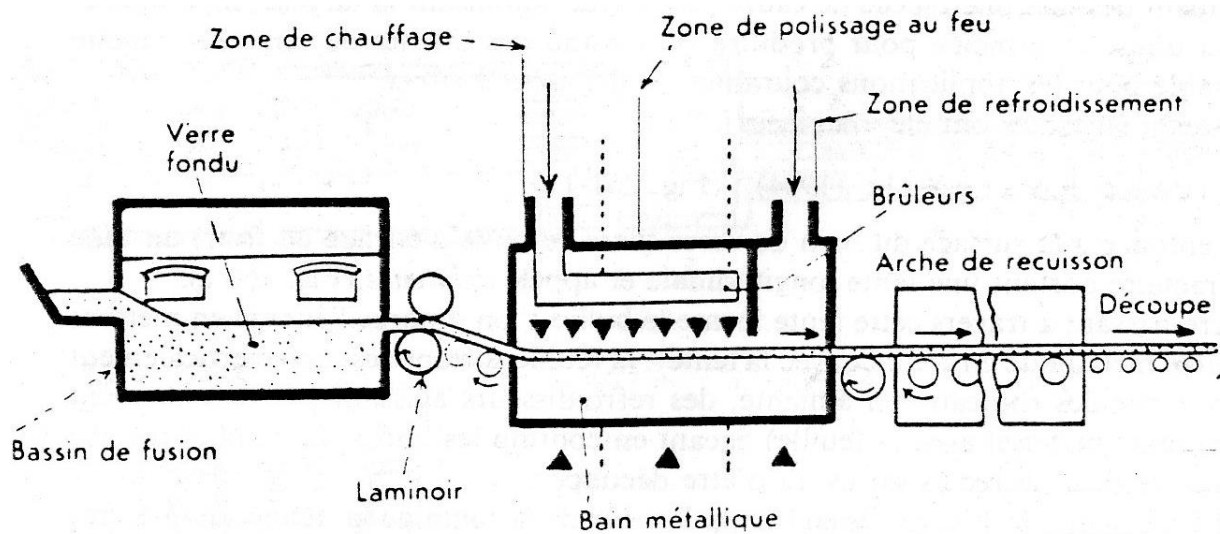


Fig.III.4. Procédé Float

III.5.1.1. 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).

III.5.1.2. 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 (CO_2) 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-covalent, correspondent aux oxydes que Zachariasen qui sont appelés **oxydes formateurs** : Be_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 , V_2O_5 , 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, SiO_2 , ce verre présente une température d'élaboration très élevée d'environ 2000°C (la température de fusion de SiO_2 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 ils peuvent se produire dans d'autres systèmes d'oxydes. Il existe des oxydes tels que Al_2O_3 , PbO , ZnO , ZrO_2 , TiO_2 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.