

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE A. MIRA – BEJAIA
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

POLYCOPIÉ DE COURS

Classe et structure des matériaux

Présenté par :

DR. I. ZEMBOUAI (MCA)

Pour les étudiants Master 1

Domaine : Sciences et Technologies

Filière: Génie des Procédés

Spécialité: Génie des Procédés des matériaux

Sommaire

Chapitre I : Matériaux inorganiques

- I.1. Généralités sur les matériaux
- I.2. Atomes et matériaux
- I.3. Structure et morphologie des matériaux
- I.4. Classification des matériaux
- I.5. Céramiques
- I.6. Verres
- I.7. Métaux et alliages
- I.8. Composites

Chapitre II : Matériaux polymères

- II.1. Définitions
- II.2. Synthèse des polymères
- II.3. Structure des polymères
- II.4. Classification des polymères
- II.5. Polymères biodégradables et biopolymères

Chapitre III : Propriétés des polymères

- III.1. Propriétés barrières
- III.2. Propriétés thermiques
- III.3. Propriétés mécaniques
- III.4. Propriétés optiques

Références bibliographiques

Chapitre I

Matériaux inorganiques

I.1. Généralités sur les matériaux

I.1.1. Introduction et historique

Dans le passé, le développement de nouveaux matériaux était motivé par la recherche de nouvelles propriétés ou de propriétés améliorées. On stipulait que les procédés de mise en œuvre ou synthèse des matériaux s'adaptent via quelques ajustements réalisés par une démarche d'essais-erreurs.

La maîtrise de nouveaux matériaux a été à l'origine de plusieurs révolutions dans l'histoire des technologies. Les âges de la préhistoire sont d'ailleurs définis par les matériaux employés : Age de la pierre, Age du bronze où celui du fer. Aujourd'hui, le nombre de matériaux ou en tout cas le nombre de références est considérable et en constante augmentation.

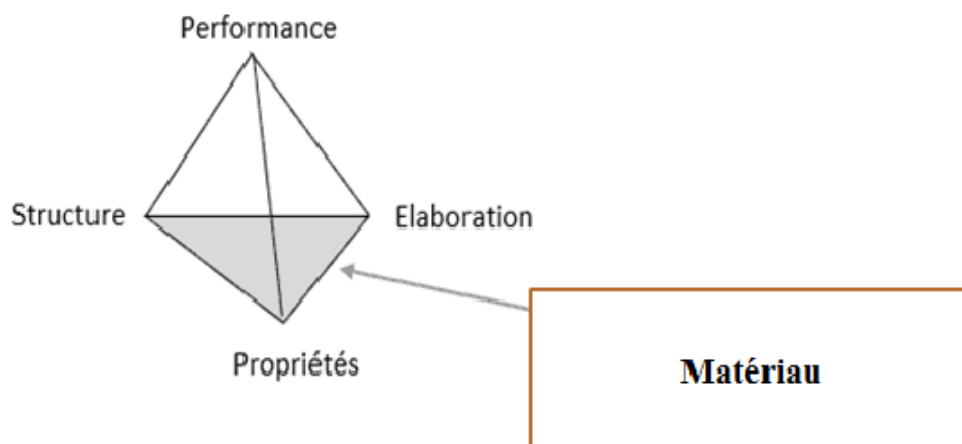
L'intervention de l'homme sur les matériaux – Historiquement, l'homme a utilisé pour satisfaire ses besoins les matériaux qu'il trouvait dans la nature : la pierre, l'argile, le bois, la laine. Puis, il transforma ces matériaux : l'argile en céramique par cuisson, le cuivre en bronze (vers 3 000 av. J-C).

Pour des raisons économiques, l'âge du fer succéda à l'âge du bronze : la fonte et l'acier firent leur apparition. C'est au XX e siècle que le développement de nouveaux matériaux est apparu : matières plastiques, fibres textiles artificielles, matériaux composites ainsi que le silicium, matériau de base de l'électronique et de l'énergie solaire. La science des matériaux est née vers la fin du XIX e siècle avec la découverte de la structure des aciers. Les matériaux qui conditionnent notre vie sont étroitement associés aux progrès techniques. L'utilisation de l'informatique, la robotisation ont favorisé le développement rapide de nouveaux matériaux tout en améliorant la qualité de ceux existants, sans oublier le respect de l'environnement. Hier dans les laboratoires, le spatial ou le militaire, ils sont aujourd'hui des objets de la vie quotidienne. On parle de « biomatériaux », de « nanomatériaux » obtenus par la manipulation des atomes dont les caractéristiques nouvelles défient l'imagination comme, par exemple, les nanotubes de carbone d'une résistance cent fois supérieure au tube d'acier et le poids divisé par six. Plus d'un tiers des aciers utilisés aujourd'hui n'existaient pas il y a dix ans. La concurrence de nouveaux matériaux (matières plastiques et composites, alliages légers,

métallurgie des poudres, etc.) et les contraintes écologiques (économie d'énergie, pollution) ont imposé à la sidérurgie de profondes mutations. Le choix d'un matériau implique la connaissance des matériaux existants, de savoir interpréter leurs caractéristiques et de déterminer les contraintes à satisfaire.

Durant la dernière décennie, les ingénieurs et les scientifiques tous secteurs confondus sont confrontés à des questions de choix de matériaux pour des usages de plus en plus ciblés et des secteurs d'application de plus en plus exigeants. Bénéficiez d'un outil d'accompagnement complet sur les propriétés, les procédés et les voies d'amélioration pour concevoir et mettre en œuvre des matériaux innovants, performants et à haute valeur ajoutée.

Les matériaux qui nous entourent sont tous constitués d'une matière choisie pour sa bonne adaptation à la fonction de l'objet en question et au procédé utilisé pour conférer à l'objet la forme souhaitée. La notion de matériau est donc rigoureusement indissociable de l'intérêt que peut présenter la substance en question pour l'obtention d'un objet fini.



Un matériau est la forme marchande d'une matière première choisie en raison de propriétés d'usage spécifiques et mise en œuvre par des techniques appropriées pour l'obtention d'un objet de géométrie donnée à fonction préméditée.

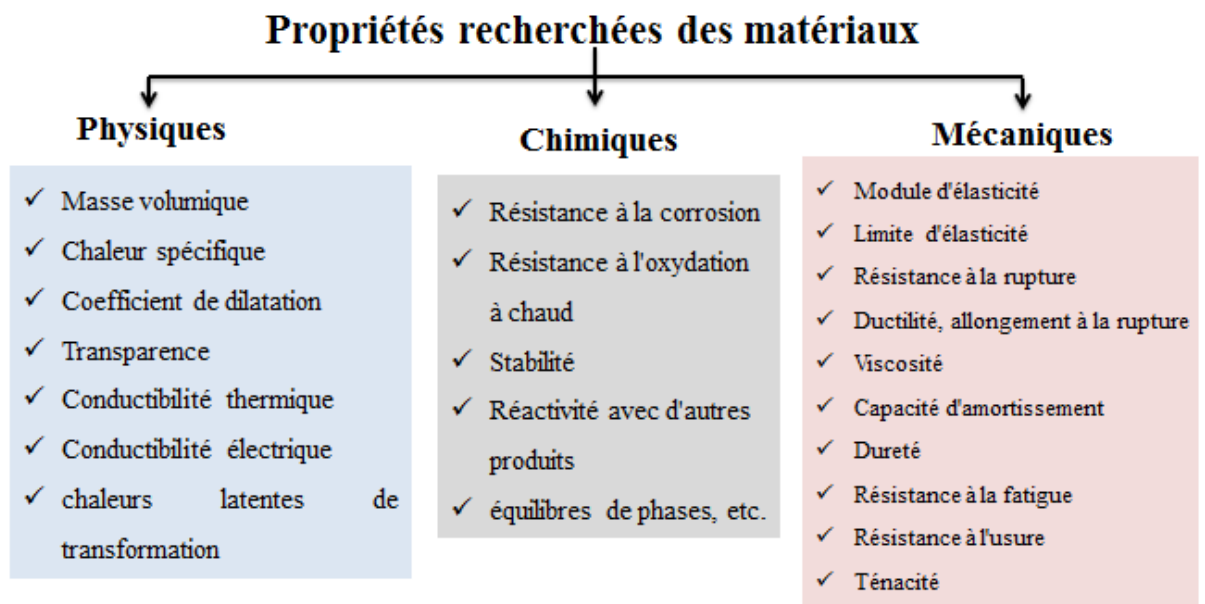
Un matériau est une forme transformée solide de la matière pour la conception d'objets par la maîtrise des techniques d'élaboration et de mise en œuvre définie par trois fonctions, dimensionnement, forme géométrique et aspect économique relatif à son prix.

Au cours de l'histoire, l'utilisation directe de matières premières naturelles (pierre, bois, bronze et fer) étaient leurs outils et armes. Cette utilisation s'est progressivement

étendue à des matériaux de plus en plus perfectionnés, comme le choix des aciers pour la construction mécanique ou le choix du silicium pour la fabrication des circuits intégrés. La fabrication de nouveaux armements à partir de matériaux nouveaux été à l'origine de l'innovation technique dans beaucoup de domaines.

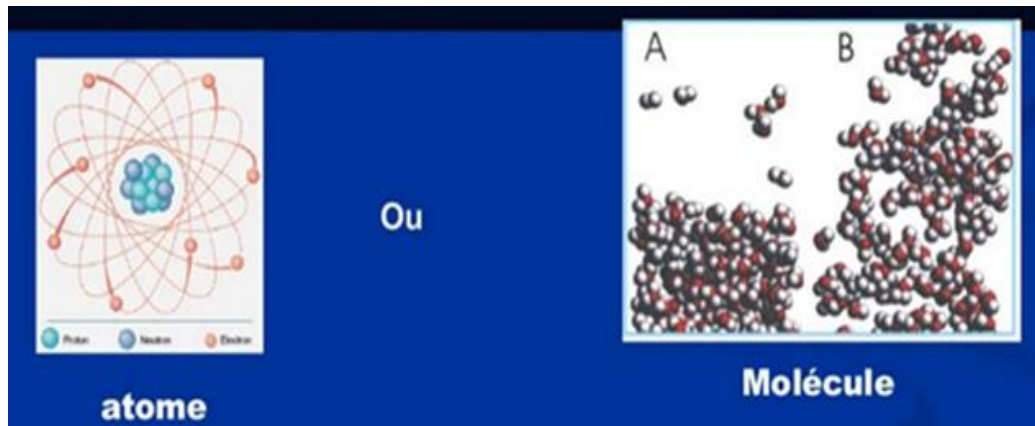
Principales propriétés des grandes classes de matériaux

Les propriétés physico-chimiques et les propriétés d'usage des matériaux sont multiples et peuvent faire l'objet de diverses classifications. Certaines sont principalement conditionnées par la nature des atomes et des liaisons chimiques présentes majoritairement dans le matériau : masse volumique, stabilité mécanique et thermique, température de fusion, souplesse ou rigidité élastique, fragilité ou ductilité, conductivité électrique et thermique, propriétés magnétiques... Certaines sont sensibles à la structure suivant laquelle les atomes sont disposés et organisés: rigidité plastique, dureté, ductilité, ténacité.



I.1.2. Définition de la matière

La matière constituée tous ce qui possède une masse et qui occupe un volume dans l'espace.



Elle peut exister sous 03 formes: solide, liquide ou gazeuse.

1. L'état solide : A l'état solide, les molécules ou les ions sont rangées dans l'espace de manière ordonnée, à des distances moyennes constantes et faibles (ordre quasi parfait).

2. L'état liquide : A l'état liquide, les molécules ou les ions sont en contact mais en mouvement constant. Les distances qui les séparent sont plus grandes que dans le cas du solide (désordre moins important).

3. L'état gazeux : A l'état gazeux, les molécules ou les ions sont très éloignés les uns des autres et en mouvement constant (désordre complet).

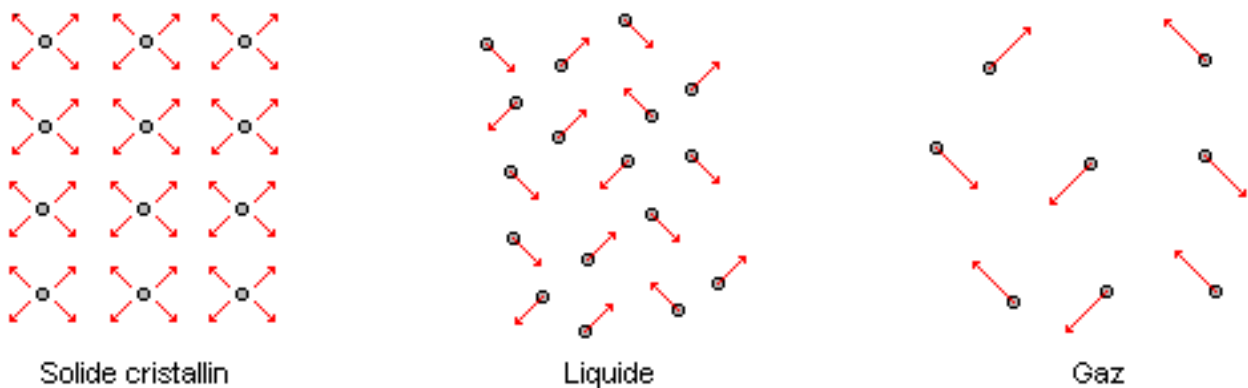


Figure : Etats de la matière

I.1.3. Les changements d'états de la matière

Un changement physique est une transformation qui ne change pas la nature d'une substance, il implique simplement un changement dans son état, sa forme ou ses dimensions physiques.

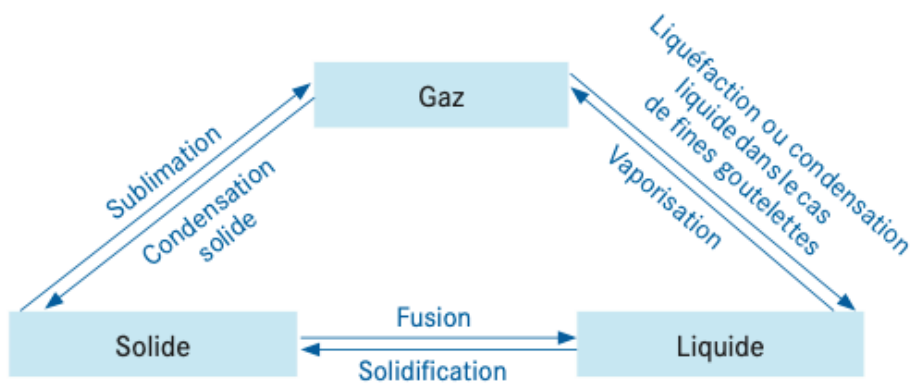
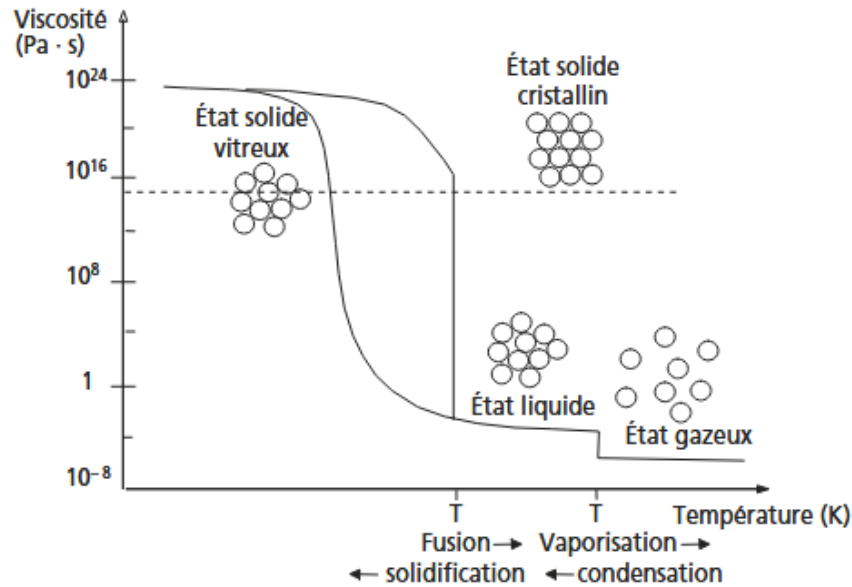


Figure : Changements d'état de la matière en fonction de la température.

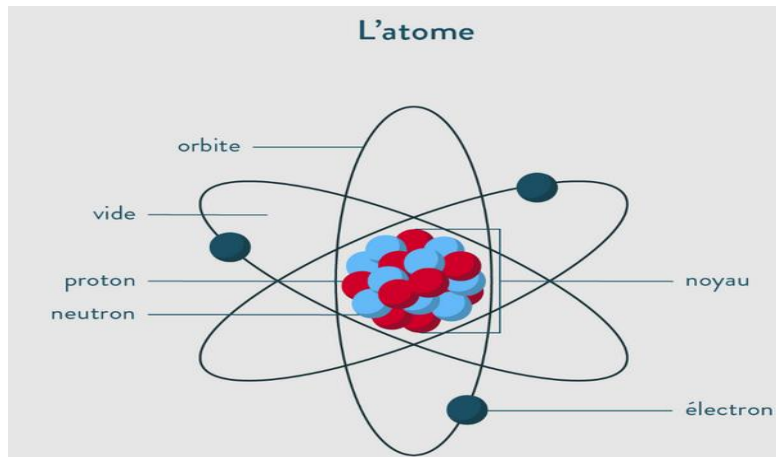
I.1.4. Atomes et matériaux

Les atomes sont des éléments chimiques différents par leur structure à l'échelle subatomique, c'est-à-dire le nombre et la nature des particules élémentaires qui les constituent :

- Noyau : protons et éventuellement neutrons;
- Cortège électronique gravitant autour du noyau : électrons en nombre égal aux protons dans un atome à l'équilibre.

Les protons sont chargés positivement et les électrons négativement, de charges élémentaires égales en valeurs absolues, de sorte que l'atome est électriquement neutre à l'état d'équilibre. La masse de l'électron est négligeable devant celle du proton ou du neutron. Les

orbites des électrons occupent dans un atome des couches successives, correspondant à des niveaux d'énergie discrets, qui deviennent des bandes dans les solides regroupant plusieurs atomes. Ces niveaux ne peuvent contenir qu'un nombre limité d'électrons : deux pour le premier, huit pour les niveaux suivants (du moins lorsqu'ils se trouvent en position externe), et ils sont séparés par des bandes interdites. On appelle énergie de Fermi de l'atome considéré la limite supérieure du remplissage des états d'énergie électroniques à l'équilibre thermodynamique et au zéro absolu



I.1.4. Energie de cohésion

La cohésion de la matière correspond à la force qui s'exerce entre les molécules d'un corps, s'opposant à leur séparation. Au sein de la molécule, la cohésion est assurée essentiellement par l'interaction électromagnétique. On peut ainsi définir, pour chaque molécule, une énergie de cohésion intramoléculaire qui est égale à la somme des énergies moyennes des liaisons présentes dans cette molécule. Dans une molécule A-B, l'énergie de liaison est l'énergie à apporter pour dissocier une mole AB gazeux en une mole de A gazeux et une mole de B gazeux.

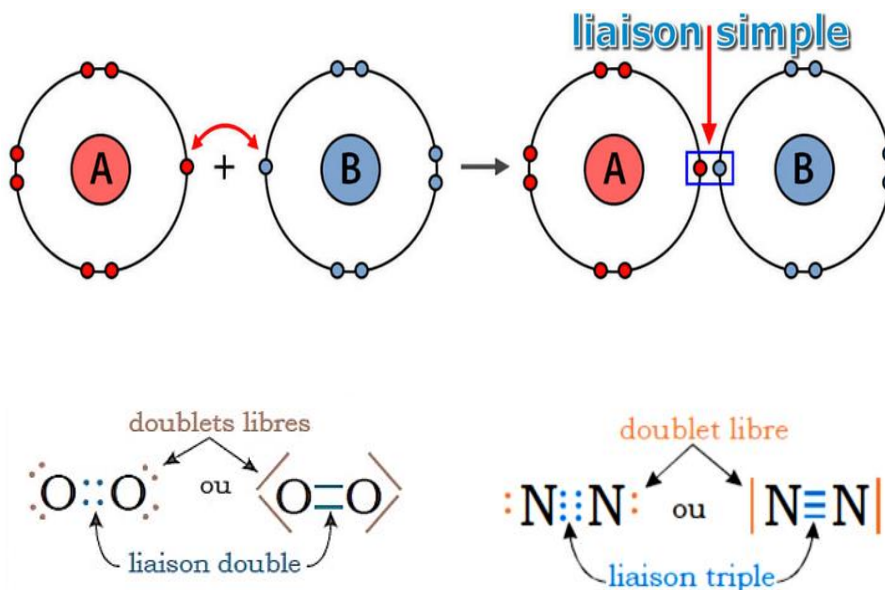
I.1.5. Liaisons chimiques

La liaison chimique est le phénomène physique qui lie les atomes entre eux en échangeant ou partageant un ou plusieurs électrons par des forces électrostatiques. Des liaisons fortes intramoléculaires existent dans les molécules, les cristaux ou dans les solides métalliques et elles organisent les atomes en structures organisées. Les liaisons plus faibles existent également entre les molécules. De telles forces intermoléculaires permettent la solidification de gaz par exemple.

Liaison chimique : mise en commun d'électrons entre deux atomes en vue de minimiser de l'énergie. Il est avantageux de classer d'abord les liaisons chimiques en liaisons fortes et liaisons faibles. C'est l'énergie de ces liaisons qui sera la mesure de leur « force ». Ensuite, on peut faire intervenir les mécanismes particuliers qui caractérisent les diverses liaisons chimiques qu'on rencontre dans la nature.

a) Liaisons fortes

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

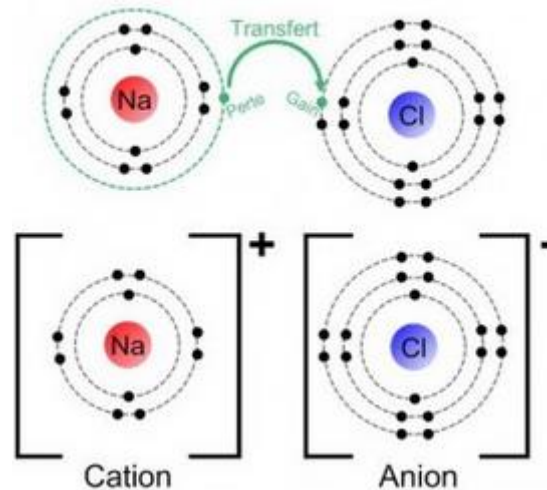


Pour briser les liaisons fortes, il faut fournir des énergies de dissociation de l'ordre de 200 à 500 kJ par mole de liaison diatomique (soit environ 50 à 100 kcal par mole ; ou environ 2 à 5 eV par liaison).

- La liaison ionique :

Liaison ionique se forme entre ions de signes contraires (exemple: Na^+ et Cl^-). Lorsque la différence d'électronégativité entre les deux atomes est suffisamment grande, le premier atome est en mesure de capter des électrons de valence de l'autre atome. Ainsi, on obtient un ion positif et un ion négatif.

L'atome qui cède des électrons de valence ne possède qu'un petit nombre d'électrons sur sa couche la plus externe et souvent huit électrons sur l'avant dernière couche. Lorsqu'il cède ses électrons de valence, il atteint donc la configuration de gaz rare.

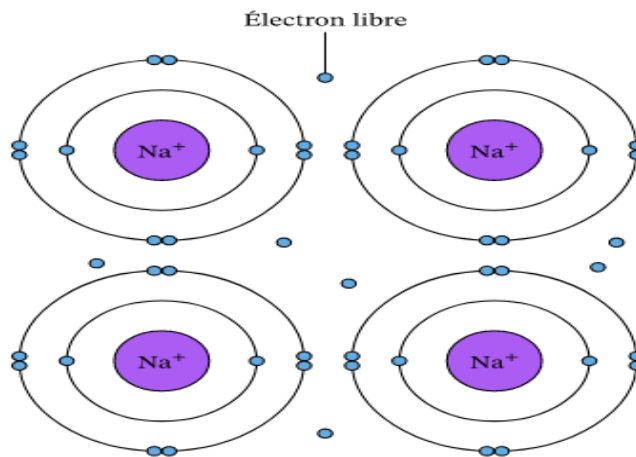


- Liaison métallique

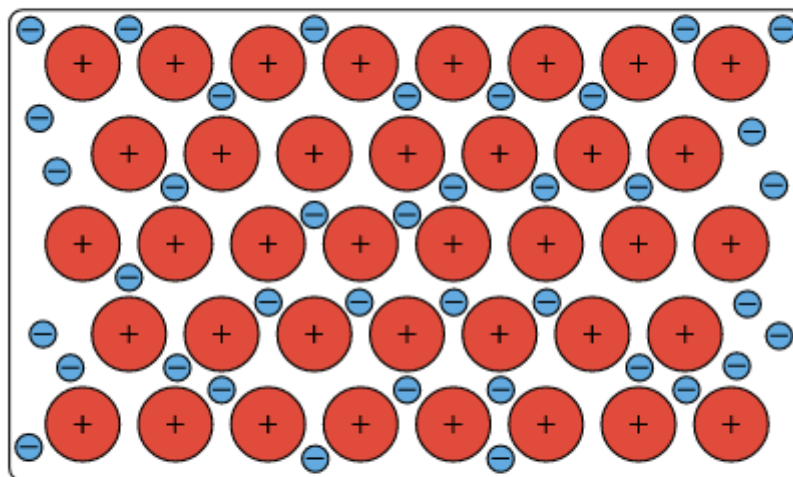
Une liaison métallique est l'attraction électrostatique forte qui existe entre les cations métalliques de charge positive et les électrons délocalisés. Elle est assurée par la mise en commun d'électrons de la couche périphérique; le « gaz » constitué par ces électrons libres et délocalisés assure la cohésion de l'ensemble des cations restants. Elle apparaît entre les éléments d'un amas d'atomes métalliques (liaison assurée par les électrons de la bande de conduction).

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

Liaison métallique



Liaison métallique



⊖ Électrons délocalisés

⊕ Ions métalliques

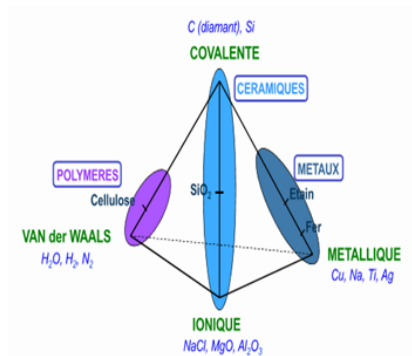
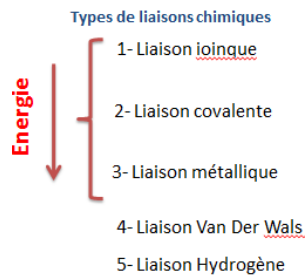
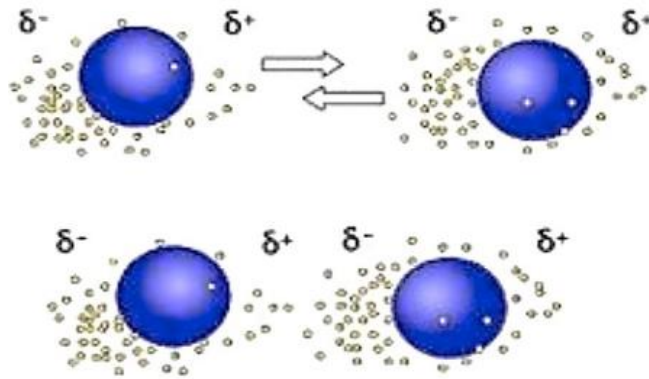
Exemple : Cristal de sodium Na

b) Liaisons faibles ou liaisons secondaires

Ce sont de simples attractions électrostatiques entre charges électriques de signes opposés. Elles apparaissent entre les pôles + et - de molécules à répartitions de charges inhomogènes ou polarisables. Elles agissent à plus longue distance, mais avec une intensité plus faible que les liaisons fortes.

Exemples :

- Liaisons de Van der Waals entre macromolécules dans un polymère.
- Liaisons-hydrogène entre molécules d'eau H₂O dans la glace.



I.1. 6. Matériau homogène et hétérogène

On appelle phase une forme de la matière qui est uniforme en tout point par sa composition chimique et par son état physique.

a. Hétérogène : s'il est constitué de différentes parties que l'on peut facilement distinguer.

b. Homogène : lorsque les propriétés physico- chimiques sont les mêmes en tout point de la substance.

I.1.7. Origine de la matière

La matière peut être de deux natures principales :

- **Origine naturelle** : extraite d'espèces animales, végétales ou de minéraux par divers moyens physiques.
- **Origine synthétique** : fabriquée par une série de modification chimique (exemple : le Téflon qui sert de revêtement de surface pour de nombreuses applications).

I.2. Structure et morphologie des matériaux

I.2.1. Matériaux cristallins

Les atomes sont répartis régulièrement suivant un réseau ordonné à trois dimensions. Il est possible de former un tel cristal à partir d'une juxtaposition d'une même structure élémentaire appelée « maille du réseau cristallin ». Par exemple, la maille élémentaire caractérisant l'arrangement des atomes dans le fer est un cube portant un atome à chaque sommet et un atome au centre : la structure est dite « cubique centrée ». Les matériaux cristallins comprennent les métaux et leurs alliages, une grande partie des polymères et la plupart des minéraux.

I.2.2. Matériaux amorphes

Les matériaux amorphes ou vitreux ne sont pas cristallisés. Ils sont constitués de molécules assemblées d'une façon peu ordonnée. Prenons l'acier traditionnel comme exemple. Les atomes de fer et de carbone s'organisent de façon ordonnée. En se combinant entre eux, ils forment de petits ensembles qui prennent place à leur tour dans un réseau plus grand. L'acier amorphe par exemple ne présente aucune structure répétitive. C'est un mélange dense, en désordre, et donc homogène sur l'ensemble de son volume.

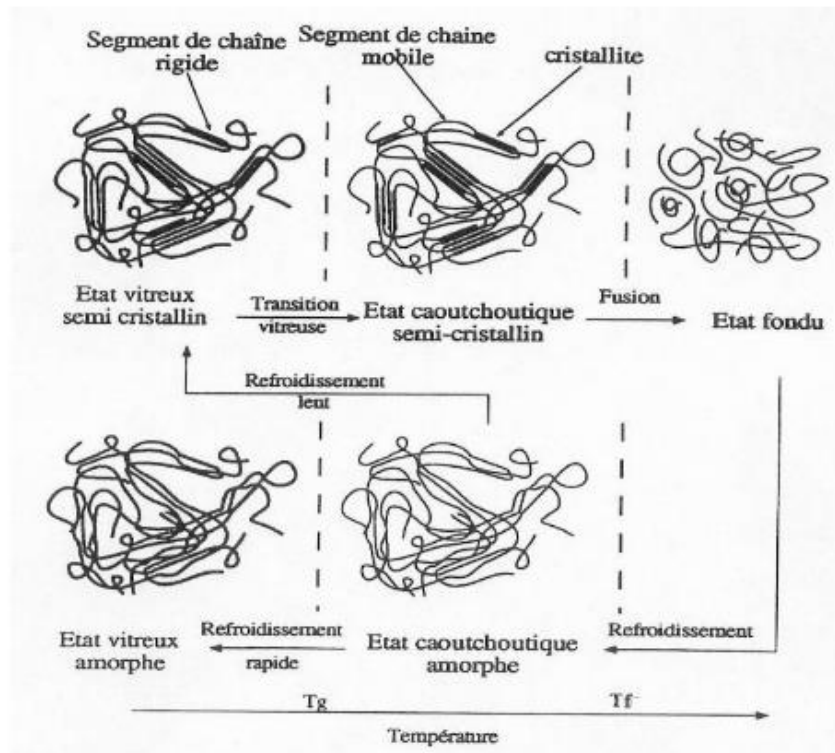


Figure : Phénomènes de changements d'état au sein d'un polymère semi-cristallin

I.3. Classification des matériaux

Classification des matériaux selon l'origine

a) Les matériaux naturels

Les matériaux naturels sont, comme leur nom l'indique, issus de la nature. Ils sont ensuite utilisés directement par l'homme. Les matériaux naturels peuvent être d'origine animale comme la laine ou le cuir, d'origine végétale comme le coton ou le bois, d'origine minérale comme la pierre ou l'argile.

b) Matériaux artificiels

Les matériaux artificiels sont issus de la nature, mais ils sont transformés par l'homme avant utilisation. C'est le cas de la plupart des métaux extraits à partir du minerai, ou du verre fabriqué à partir de la silice.

c) Matériaux synthétiques

Les matières premières utilisées pour la production des matériaux synthétiques sont bien sûr issues de la nature, comme le pétrole par exemple. Cependant les matériaux synthétiques

sont créés par l'homme à partir de procédés chimiques. Les matériaux synthétiques les plus connus sont les polymères.

I.4. Classification des matériaux

I.4. 1. Métaux et ses alliages

Un métal est un corps simple, représente un élément chimique qui peut perdre des électrons pour former des cations et former des liaisons métalliques ainsi que des liaisons ioniques, c'est un bon conducteur d'électricité et de chaleur. En général les métaux sont malléables et peuvent être étirés et allongés sans se rompre. Il existe beaucoup de métaux qui sont repartis dans plusieurs familles de métaux : On distingue des métaux ferreux ;(aciers et les fontes) et non ferreux ; aluminium, cuivre, zinc, plomb, étain, or etc.

Parmi les éléments purs, on dénombre 84% de métaux. Ce sont des atomes qui possèdent des électrons périphériques peu liés au noyau et facile à capter ou ioniser (forme oxyde ou sel très stable).

Les alliages sont des mélanges homogènes d'un matériau métallique avec une autre substance métallique ou non (acier, laiton, fonte, bronze)

I.4.1. Principales propriétés des métaux et alliages

<p>Propriétés physiques et mécaniques</p>	<ul style="list-style-type: none"> • solides atomiques de grande densité • cohésion par liaisons métalliques • températures de fusion moyennes • tous cristallisés dans des systèmes simples • très bons conducteurs électriques et thermiques • rigidité élevée • Très bonnes propriétés mécaniques • opaques à la lumière
--	---

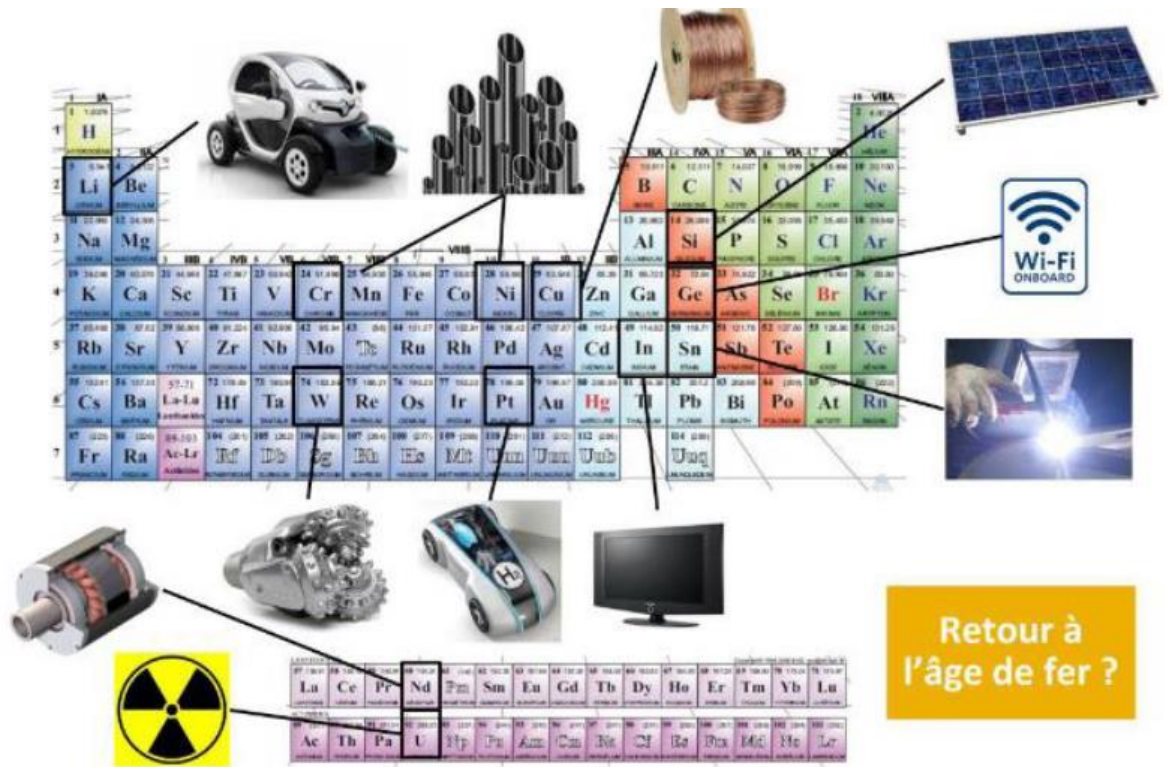
Le tableau suivant rassemble les principales propriétés des métaux et alliages :

Propriétés chimiques	sensibles à l'oxydation
Caractéristiques économiques	<ul style="list-style-type: none"> • abondance et prix très variables • nombreux fabricants • recyclage possible
Mise en œuvre	<ul style="list-style-type: none"> • très nombreux procédés bien connus

I.4.2. Applications des métaux et alliages

Vu leurs caractéristiques physico-mécaniques, les métaux et ses alliages sont utilisés dans plusieurs secteurs d'applications.











Retour à l'âge de fer ?

Classification des métaux par niveau de production △C

GRANDS METAUX INDUSTRIELS > millions de tonnes/an	PETITS METAUX > 20kt < 1 million de t/an	METAUX PRECIEUX < 20 kt
Fe milliards de tonnes fer Al aluminium Cr chrome Cu cuivre Mn manganèse Zn zinc Ti titane Si silicium Pb plomb Ni nickel P phosphore K potassium Zr zirconium	Mg magnésium Sn étain Mo molybdène Sb antimoine TR terres rares Co cobalt V vanadium Nb niobium W tungstène Li lithium Cd cadmium	Ag argent Au or Pt platine Pd palladium Rh rhodium Ir iridium Os osmium Ru ruthénium Re rhénium Ga gallium In indium Hf hafnium Ta tantale Se sélénium

↳ Répartition des réserves très correcte : 6 pays en moyenne pour obtenir 80%

↳ Situation différente : certains sont concentrés sur 1 ou 2 pays

<p>BATIMENT</p> 	<ul style="list-style-type: none"> •Applications électriques : Cu 38% •Menuiseries et structures : Al 20% •Anticorrosion : Zn 20% Cr 8% Ni 6% •Applications spécifiques : Pb 10%
<p>CHIMIE</p> 	<ul style="list-style-type: none"> •Pigments blancs : Ti 95% •Catalyseur : Co 27% Re 10% Pt 8% Rh 6% Pd 5% •Usages chimiques : Mo 30%
<p>NOUVELLES TECHNOLOGIES</p> 	<ul style="list-style-type: none"> •Condensateurs : Ta 65% •Optoélectronique et PV : Ga In •Electronique : Ar 21% Pd 17% Au 9% Pt 6% TR
<p>AERONAUTIQUE</p> 	<ul style="list-style-type: none"> •Super alliages : Re 75% Nb <2% Co <2% •Alliages structures : Li <1%
<p>AGRICULTURE</p> 	<ul style="list-style-type: none"> •Engrais potassiques et phosphatiques : K >95% P >90% •Engrais azotés : Pt <5% Rh <5%
<p>AUTOMOBILE</p> 	<ul style="list-style-type: none"> •Catalyse d'échappement : Rh 84% Pd 57% Pt 50% •Allègement des véhicules : Al 20% •Accumulateurs : Sb 20% Pb 15% •Applications électriques : Cu 8% •Anticorrosion : Zn 8% Cr 3% Ni 2%

L'argent, l'or, le plomb, le cuivre et les bronzes ont été découverts avant le fer ; cependant, celui-ci les a largement supplantés en raison de son bien meilleur rapport résistance mécanique/poids, permettant d'avoir des outils, armes et casques plus légers et plus résistants.

L'acier et la fonte, du fait de leurs propriétés mécaniques et de la grande disponibilité des minerais, se sont imposés comme les alliages les plus utilisés, ils ne sont toutefois pas les plus performants selon les applications. Le XX^e siècle a vu la découverte d'autres métaux ayant un meilleur rapport résistance/poids, l'aluminium et le titane, mais avec des ressources naturelles moins abondantes et un coût plus élevé.

Désignation des alliages métalliques non ferreux

Chaque type d'alliage a sa propre désignation numérique ; par contre, la désignation symbolique est la même pour tous.

Dans les normes européennes, la désignation de l'alliage est faite comme suit :

- symbole chimique du composant majoritaire ;
- symboles chimiques des éléments d'alliage suivi de leur teneur moyenne en pourcentage massique.

Dans l'ancienne norme française, on utilise les « symboles métallurgiques » en lieu et place des symboles chimiques.

Le Fer et alliages ferreux

Le fer constitue une grande part du noyau terrestre et, de fait, de la masse de notre planète. Dans la croûte terrestre, on le trouve essentiellement sous forme d'oxydes comme l'hématite (Fe_2O_3) ou encore la magnétite (Fe_3O_4). Les Hommes ont appris à le travailler autour du XII^e siècle av. J.-C., marquant justement le début de l'âge du fer.

Cette catégorie de matériaux peut être divisée en deux : les fontes et les aciers.

La fonte : Dans l'industrie, le fer est rarement utilisé à l'état pur. Il entre dans la composition de plusieurs alliages, l'un des principaux étant la fonte. Cet alliage est composé de fer et de carbone à hauteur de 2 % à 6,67 %. Lorsque, dans la fonte, le carbone se présente sous forme de lamelles de graphite, on parle de fonte grise.

Les aciers : Est l'autre alliage principal du fer. Il contient principalement du fer et une part de carbone : entre 0,02 % et 2 % de la masse totale du morceau d'acier. L'ajout d'autres éléments, tels le chrome ou le nickel, permet aussi de modifier les propriétés physiques de l'acier.

Désignation des aciers :

Aciers non alliés (ISO)

Ce sont des aciers ou la teneur en manganèse est inférieure à 1%. La désignation se compose de la lettre C suivit du pourcentage de la teneur moyenne en carbone multiplié par 100. Ce sont des aciers que l'on utilise généralement pour le traitement thermique.

Exemple : **C 40**

C 40 :

- acier non allié
- 0,40% de carbone

Remarque : S'il s'agit d'un acier moulé la désignation est précédée de la lettre G. Exemple : GC 25.

GC 25 :

- acier non allié moulé
- 0,25% de carbone.

Liste des principaux aciers moulés : GC 22 - GC 25 - GC 30 - GC 35 - GC 40 F Liste des principaux aciers de forgeage : C 22 - C 25 - C 30 - C 35 - C 40 - C 45 - C 50 - C 55

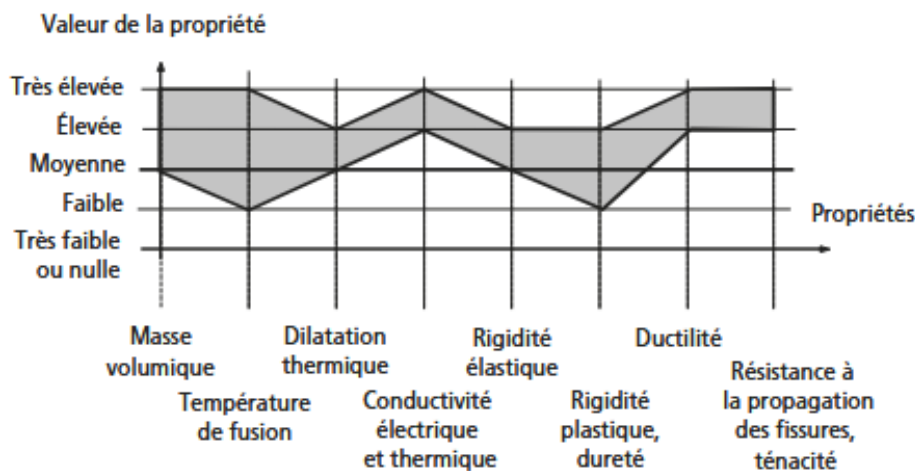
Aciers d'usages courants

La désignation commence par la lettre S pour les aciers d'usage général (matière pour l'atelier) et par la lettre E pour les aciers de construction mécanique (charpente métallique).

Aciers faiblement alliés

Ce sont des aciers ou la teneur en manganèse est supérieure ou égale à 1% et ou la teneur de chaque élément d'alliage est inférieure à 5%. La désignation comprend dans l'ordre :

- Un nombre entier, égal à cent fois pourcentage de la teneur moyenne en carbone.
- Un ou plusieurs groupes de lettre qui sont les symboles chimiques des éléments d'addition rangés dans l'ordre des teneurs décroissantes.
- Une suite de nombre rangé dans le même ordre que les éléments d'alliage, et indiquant le pourcentage de la teneur moyenne de chaque élément.



I.5. Les céramiques

I.5.1. Définition

Ce sont les matériaux les plus anciens et les plus couramment utilisés en Génie Civil (pierre, brique, verre...). On peut (ex : béton) souvent les mettre en œuvre à l'état pâteux. Ils ne deviennent fragiles qu'après la prise de forme et le frittage. Ces matériaux sont résistants à l'abrasion, mais pas aux chocs, moins denses que les métaux, isolants thermique et électrique, généralement poreux et fragiles.

Le mot céramique est dérivé du mot grec « kéramos » dont le sens pour certain signifie « terre à potier », ou « argile ». Ce terme grec est dérivé lui-même du radical indo-européen qui signifie un produit issu de la cuisson d'une terre argileuse qui peut être émaillée ou vitrifiée en surface. Un matériau céramique est un matériau solide non métallique qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir de poudres consolidées (mise en forme) et densifiées par un

traitement thermique ou frittage. Les céramiques ont une microstructure polycristalline avec un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones moins ordonnées (joints de grains) et des pores. La société américaine ASTM (American Society for Testing and Materials) définit une céramique comme étant 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. On distingue deux types de céramiques traditionnelles et techniques.

La définition la plus commune et répandue dans la littérature pour la céramique est la suivante : une céramique est un matériau inorganique et non métallique, polycristalline présentant une structure complexe de grains et de joints de grains. Cependant le terme céramique d'origine grec qui signifie poterie, qualifie avant tout une technique de fabrication, qui partant d'un choix des matières premières de bases permet d'aboutir à un matériau massif. L'élaboration de ces matériaux passe par de différentes étapes aussi importantes les unes que les autres, qui permettent aux produits finaux d'acquérir des propriétés physiques, mécaniques et chimiques bien définies.

La maîtrise des techniques d'élaboration des matériaux céramiques confère à ces dernières des propriétés qui peuvent être très différentes les unes des autres. Par conséquent elles sont utilisées pour des besoins qui peuvent être contradictoires en fonctions des ajouts-dopants. Des éléments de ces ajouts-dopants se substituent à ceux du réseau cristallin ou bien forment des secondes phases dans la matrice. En effet, la céramique est la seule classe où on trouve les trois types de matériaux à savoir céramiques conductrices, semi-conductrices et isolantes.

I.5.2. Types des céramiques

a) Céramiques traditionnelles

Les céramiques traditionnelles sont en général des silicates (SiO_4) ou des aluminosilicates (Al_2O_3 , 2SiO_2 , $2\text{H}_2\text{O}$) issus d'une ou plusieurs matières premières minérales naturelles à base d'argile (kaolin), de feldspath et de quartz (sable). Les céramiques traditionnelles sont celles qu'on trouve dans notre environnement quotidien comme les articles domestiques (vaisselles, arts de la table et poterie) et les produits pour le bâtiment

(sanitaire, briques et tuiles). Longtemps artisanales, les techniques traditionnelles se sont largement adaptées et améliorées.

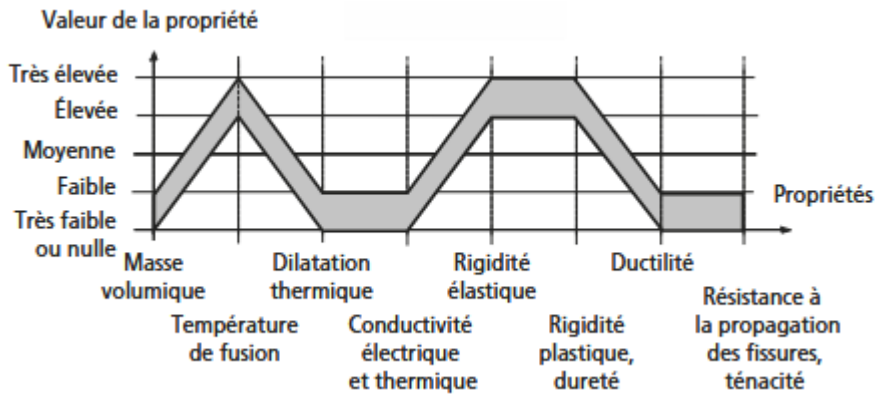
b) Céramiques techniques

L'utilisation de nouvelles matières premières naturelles ou synthétiques a favorisé l'essor des céramiques techniques. Aujourd'hui, cette branche de céramique est dédiée aux divers secteurs d'activités allant de la sidérurgie jusqu'à l'aérospatiale où les propriétés exigées vont à l'extrême limite des technologies les plus modernes. L'objectif de cette industrie est la création et l'optimisation de céramiques ayant des propriétés spécifiques à savoir: mécaniques (dureté et résistance à l'usure), électriques (conductivité électrique), optiques (luminescence et phosphorescence), piézoélectriques et chimiques (résistance à la corrosion). On peut classer les céramiques techniques selon leurs composants en trois différentes catégories: oxydes, non oxydes et composites. La famille des oxydes métalliques est la plus importante parmi les céramiques binaires à cause de sa température de fusion très élevée et sa grande stabilité chimique même à haute température comparée aux métaux. Les céramiques oxydes sont très utilisées dans l'électronique et l'électrotechnique du fait de la grande diversité de leurs propriétés électriques. Les céramiques pour l'électronique (ferrite MFe_2O_4 , BeO et SrTiO_3) représentent 70% du marché mondial des céramiques techniques. On trouve les céramiques oxydes dans les réfractaires et abrasifs (Al_2O_3 , ZrO_2 et MgO), l'optique (verres non silicatées, LiNbO_3 et PbZT), les membranes (zéolithes) et les biocéramiques (Al_2O_3). L'alumine est le plus connu des matériaux céramiques oxydes offrant de nombreuses combinaisons de propriétés.

L'alumine est le plus connu des matériaux céramiques oxydes offrant de nombreuses combinaisons de propriétés à savoir: une excellente isolation électrique (1×10^{14} à 1×10^{15} Ωcm), une résistance diélectrique de l'ordre de 10 à 20 kV/mm, une résistance mécanique (300 à 630 MPa), une grande résistance à la compression (2000 à 4000 MPa), une dureté élevée (15 à 19 GPa), une conductivité thermique (20 à 30 W/mK), des résistances à la corrosion et à l'usure élevées, de bonnes propriétés de glissement, une faible densité (3,75 à 3,95 g/cm^3), une température d'utilisation (1000 à 1500°C) et une bio-inertie et compatibilité alimentaire.

I.5.2. Propriétés des céramiques

Les principales propriétés des céramiques sont dominées par la nature de leurs liaisons atomiques, leurs structures cristallines et leurs microstructures. Les céramiques se distinguent par des liaisons atomiques de type ioniques (grande différence d'électronégativité) ou covalentes (faible différence d'électronégativité).



a) Propriétés électriques

Les propriétés électriques des matériaux céramiques peuvent être expliquées par leur structure électronique décrite par la théorie des bandes. La bande d'énergie associée aux électrons dans leur état fondamental est appelée bande de valence. Dans cette bande les électrons fortement liés, ne bougent pas. La bande correspondant aux électrons excités est appelée bande de conduction. Ces électrons se déplacent librement dans le matériau. La différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction est appelée bande interdite.

Dans le cas correspondant aux matériaux isolants, la bande de valence est complètement remplie alors que la bande d'énergie supérieure (bande de conduction) est complètement vide d'électrons. Les deux bandes étant séparées par une large bande interdite, les électrons ne pourront pas se déplacer sous l'effet d'un champ électrique.

Dans le cas correspondant aux matériaux conducteurs, la dernière bande d'énergie n'est pas complètement remplie. Les électrons peuvent alors accéder aux niveaux d'énergie supérieure sous l'action d'un champ électrique.

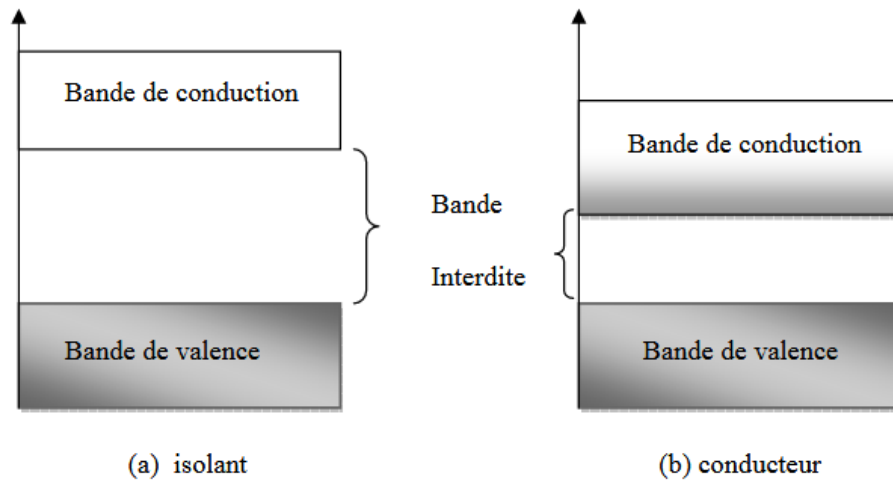


Figure : Schéma des bandes d'énergie électronique (a) pour un isolant et (b) pour un conducteur

Les propriétés électriques des céramiques sont liées aux propriétés de rigidité diélectrique, de résistivité, de permittivité diélectrique et de facteur de pertes. La rigidité diélectrique des céramiques est de l'ordre de 4 à 5 V/m pour des épaisseurs supérieures à quelques dixièmes de millimètre et sensiblement plus importante pour des épaisseurs inférieures. Pour les céramiques ayant une permittivité élevée (≈ 1000), toutes les occlusions gazeuses sont fortement sollicitées et provoquent des amorçages internes qui peuvent déclencher la perforation. Par contre, les céramiques classiques présentent une faible permittivité (6 à 10). La résistivité électrique des céramiques qui varie entre 0,01 et $> 10^{15}$ $\Omega \cdot \text{cm}$, est nettement supérieure à celles de divers matériaux

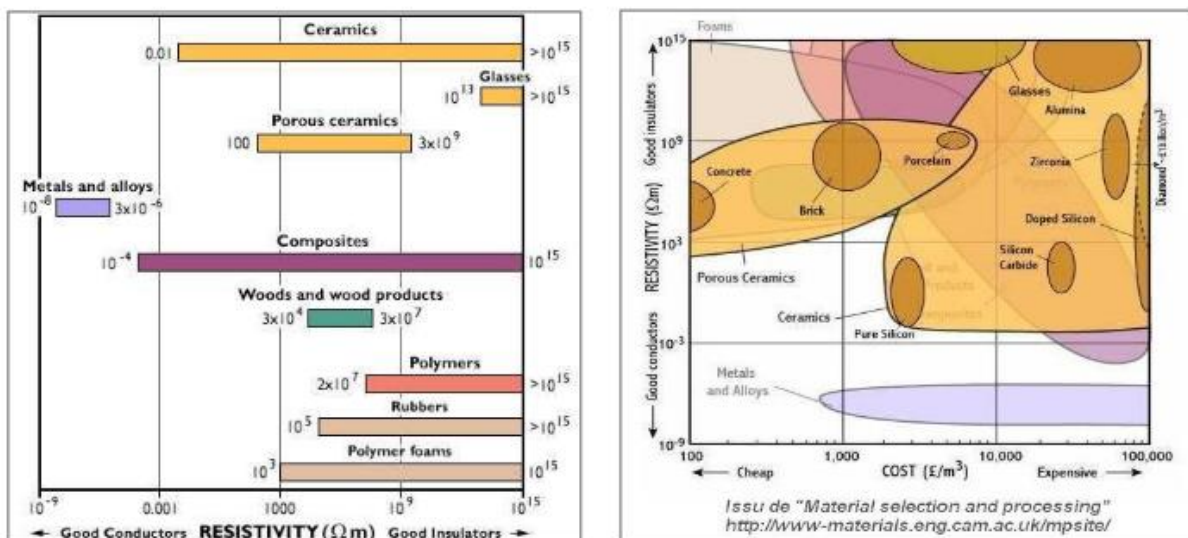
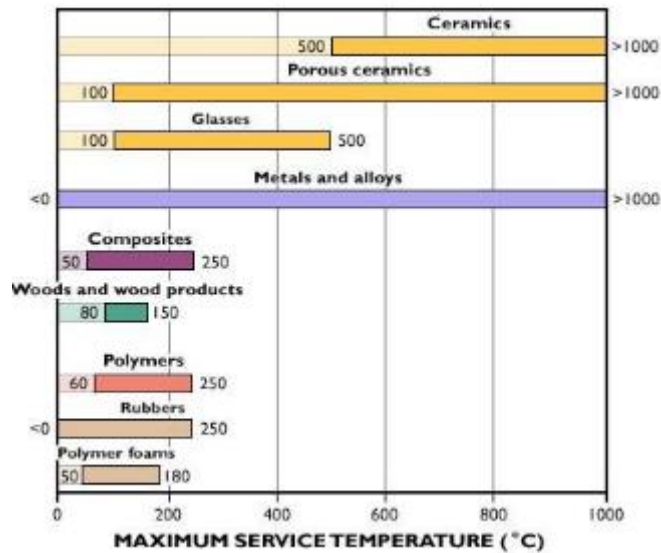


Figure: Comparaison de la résistivité électrique des céramiques avec d'autres matériaux

b) Propriétés thermiques

Grâce à leur bon comportement à hautes températures, les céramiques sont irremplaçables pour de nombreuses utilisations industrielles, et spécialement en sidérurgie dans le revêtement des fours de traitement thermique. Les céramiques possèdent une température de fusion très élevée qui peut dépasser 2000°C à cause des fortes et stables liaisons ioniques et covalentes, d'où leur utilisation comme matériaux réfractaires. De plus, les céramiques sont considérées comme des isolants thermiques à cause de l'absence totale des électrons libres. Une grande conductivité est obtenue pour des céramiques ayant une structure composée d'éléments simples ou constituée d'atomes de poids atomiques voisins. Les céramiques ayant des structures plus complexes ont une faible conductivité, tel est le cas de l'alumine (Al₂O₃) avec une conductivité de l'ordre de 25 W/m.k

Comparé aux isolants organiques, les céramiques sont caractérisées par leur capacité à résister à haute température. Les principales caractéristiques thermiques des céramiques qui contrôlent l'effet destructeur de l'échauffement, tels que la conductivité thermique, la chaleur spécifique et le coefficient de dilatation thermique, se trouvent affecté par la température mais également par la microstructure comme la pureté et la porosité.



c) Propriétés mécaniques

Les céramiques sont caractérisées par l'absence de plasticité (comportement fragile), une dureté et une rigidité élevées, une faible résistance à la traction et une bonne résistance à la compression. Elles présentent un module d'élasticité très élevé et des déformations

élastiques très restreintes. La bonne dureté des céramiques permet d'obtenir des revêtements et des matériaux très résistants à l'usure. Ces propriétés, liées à une bonne résistance à la chaleur, font des céramiques de bons matériaux pour toute utilisation où un frottement répété dégage de la chaleur comme objets de coupe, joints tournants, outils de forage et d'excavation, buses de filage, etc. Un mélange d'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) et de zircon (ZrO_2) présente d'excellentes propriétés mécaniques à hautes températures, une faible conductivité thermique à température ambiante (2,5 à 3 W/mK), une importante dilatation thermique ($\alpha \approx 11 \times 10^{-6}/K$) similaire à certains types d'aciers, une grande résistance à la propagation des fissures, une grande résistance à la fracture de 8 MPa, une résistance à la flexion (900 à 1200 MPa), un module de Young de ≈ 220 GPa, une ténacité de l'ordre de 7 MPa et une dureté de 10 GPa .

I.5.3. Défauts dans les céramiques

Les matériaux fragiles tels que les céramiques sont imparfaits et contiennent des défauts. Ceux-ci sont à l'origine de la dégradation de leurs propriétés physiques et de la rupture. Ils sont distribués d'une manière aléatoire dans le matériau. Parfois ces défauts sont désignés par le terme "défaut de Griffith" et présentent une forme et une géométrie bien définie. Ils sont souvent assimilés à des formes elliptiques qui concentrent les contraintes au point de courbure le plus petit. On peut classer les défauts dans les céramiques en deux grandes catégories selon leur localisation et distribution spatiale.

a) Défauts volumiques

Parmi les défauts de volume les plus répandus dans les céramiques, on peut citer :

- Pores : Ils sont assimilés à des cavités discrètes dans le volume
- Inclusions : Ce sont des corps étrangers avec une composition différente de la composition de base des céramiques. Les effets de ces inclusions sur le matériau dépendent de leurs propriétés physiques (élastique, thermique, électrique,...)
- Inhomogénéité du matériau : Caractérisé par des irrégularités microstructurales en relation avec la non-uniformité de la distribution des constituants primaires, les additives ou la seconde phase.
- Taille de grain : La taille des grains peut être considérée comme un défaut si un grain ou un cluster de grain présente des tailles significativement plus grandes que la distribution normale de la taille des grains.
-

b) Défauts surfaciques

Les défauts de surface se résument essentiellement à des vides ou à des cavités de surface : ils sont similaires à des pores et ne diffèrent d'eux que par la localisation ; les pores surviennent en volume alors que les vides en surface. Parmi les défauts de surface, il y a aussi les fissures introduites par le coupage et l'usinage de ces matériaux et qu'on peut réduire voir éliminer avec l'utilisation progressive de rectifieuse fine et des étapes de polissage.

La distinction des différents défauts est importante pour l'étude des matériaux fragiles tels que les céramiques car la détermination expérimentale de certaines grandeurs physique ou mécanique telle que la contrainte à la rupture se caractérise par une dispersion des valeurs mesurées. Cette dispersion est souvent liée au caractère aléatoire de la présence des défauts dans ces céramiques. De plus, plusieurs études effectuées, ont montré que les grandeurs physiques ou mécanique (conductivité électrique, pertes diélectrique, résistance à la rupture, ...) sont nettement influencées par ces défauts (pores, les inclusions, la taille des grains, ...). D'un point de vue microscopique (à l'échelle atomique), on peut classer aussi les défauts selon la géométrie ou les dimensions du défaut lui-même ; on peut citer les défauts ponctuels, défauts linéaires, défauts surfaciques.

I.6. Les verres

I.6.1. Histoire et définition

Pour les profanes, un verre est un matériau transparent qui se casse très facilement. L'ASTM internationale (The American Society for Testing Materials) a défini le verre comme un matériau inorganique obtenu par fusion. Pour les spécialistes, un verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de la transition vitreuse. Quelle que soit la définition que l'on adopte, le verre est un matériau homogène amorphe obtenu par refroidissement rapide d'un mélange de constituants chimiques chauffés au départ jusqu'à leur fusion pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire. La viscosité du matériau continue à s'augmenter lorsque la température décroît et le liquide se fige dans un état amorphe métastable.

Le verre a été l'un des premiers matériaux utilisés par les hommes préhistoriques pour réaliser des outils tranchants : l'obsidienne, verre d'origine volcanique est composé à environ 80 pour cent de silice. La première fabrication de verre par l'homme date de 12000 ans avant J.-C. : il s'agit d'émaux décorant les céramiques. Puis vient l'élaboration de flacons par la

technique du noyau (sorte de moulage) 1500 avant J.-C., et le soufflage au premier siècle. Enfin, la fabrication du verre plat par coulée sur une table métallique fut découverte en France au XVIIème siècle. Ce procédé, modernisé et automatisé (laminage, polissage,...), fut utilisé jusqu'à l'invention de la technique dite « float », qui consiste à couler le verre sur un bain d'étain. Cette technique rend inutile le laminage et le polissage.

Dans le domaine scientifique, jusqu'au XXème siècle, la recherche a porté essentiellement sur la composition du verre. En particulier, l'invention d'instruments d'optique a fortement contribué à l'avancée des connaissances sur le verre (ajout d'oxyde de plomb pour augmenter l'indice de réfraction, diversification des compositions des verres d'optique par ajout d'oxyde de bore et de phosphore). L'intérêt pour la structure du verre ne date en revanche que de la seconde moitié du XXème siècle, fortement stimulée par l'apparition de technologies modernes mettant en œuvre des verres (télécommunications par fibres optiques, xérographie, par exemple).

I.6.2. Classification des verres

Il existe plusieurs façons de classer les verres. Un verre devrait satisfaire plusieurs règles: L'échantillon contient un pourcentage suffisant de cations entourés par des tétraèdres ou par des triangles d'oxygène. Ces tétraèdres (cas du Silicium...) ou ces triangles n'ont de commun que les sommets. Certains atomes d'oxygène ne sont simplement liés qu'à deux de ces cations et ne forment pas de nouvelles liaisons avec d'autres cations.

Il existe une infinité de verres aux compositions différentes, utilisés pour des applications particulières comme les verres aluminosilicate utilisés pour les fibres et les objets manufacturés, les verres phosphatiques pour les verres bioactifs, les verres sans oxygène tels les calcogénures (arséniures, sulfures) qui trouvent leur application en optoélectronique et les verres halogénures (fluorures, chlorures ...) utilisés pour des fibres optiques spéciales qui transmettent à l'infrarouge, etc.

Verres naturels

Des substances à l'état vitreux existent rarement dans la nature. La vitrification survient en général seulement lorsque la lave fondue arrive à la surface de la croûte terrestre et y subit un brusque refroidissement. On les trouve dans les roches éruptives en proportion plus ou moins élevées. Ils sont à base de silice SiO_2 , et de Na_2O et CaO et possédants une

composition voisine de celle des verres industriels courants. Toutefois, presque tous les verres connus sont des matériaux produits artificiellement.

a) Verres synthétiques

Il existe plusieurs substances pouvant former des verres. Nous pouvons citer différents types de verres : verres d'oxyde, verres halogénés ou verres fluorés, verres métalliques, verres chalcogènes (sulfures, séléniures, tellures), etc...

- Verre d'oxyde

Les verres classiques dérivent de la silice SiO_2 . Une grande quantité de matériaux inorganiques est capable de former des verres à base d'oxydes. Les principaux oxydes formateurs de verres d'oxydes sont SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 et P_2O_5 . Ils proviennent tous d'une région particulière de la table de classification périodique (colonnes 13, 14 et 15) : Ce sont des oxydes d'éléments à électronégativité intermédiaire dont les liaisons avec l'oxygène présentent un caractère intermédiaire iono-covalent. Les structures qui en résultent peuvent être regardées comme des structures polymériques tridimensionnelles.

Actuellement, cette famille de verre représente plus de 90 % des verres produits. La prédominance permanente de cette famille est naturellement liée aux raisons économiques : faible coût des matières premières et température modérée d'élaboration. L'adjonction d'autres oxydes permet de modifier dans les larges limites les propriétés des divers verres résultants.

- Verre de silice

On pourrait considérer la silice vitreuse comme verre spécial dans le sens qu'elle est irremplaçable pour certaines applications. Sa composition, par contre, n'était pas à inventer mais plutôt les moyens pour son élaboration. Ce verre est intéressant pour sa résistance au choc thermique, la transparence aux rayonnements et de l'inertie chimique. On l'utilise notamment pour les gaines d'éléments chauffants, les ampoules de lampes halogène, les pièces d'optique pour l'ultraviolet et le proche infrarouge, les récipients pour la préparation des semi-conducteurs, les hublots de la navette spatiale. Il est difficile à obtenir non seulement à cause de sa température de fusion élevée (1710 °C) mais surtout à cause de la viscosité très forte (10^5 Pa.s) du liquide à cette température.

I.6.3. Composition des verres

Le verre est un matériau inorganique, composé de nombreux oxydes, mais le plus souvent élaboré à partir des constituants de base :

- *L'oxyde de silicium (SiO_2)* ou silice, élément majoritaire, et véritable formateur du réseau vitreux.
- *L'oxyde de sodium (Na_2O)*, appelé fondant, provenant de la décomposition de carbonates synthétiques et qui va transformer la silice en silicate par attaque chimique
- *L'oxyde de calcium (CaO)*, appelé stabilisant, issu de la décomposition de $CaCO_3$.

Pour de nombreux verres industriels (verre d'emballage et verre plat) ces 03 éléments représentent environ 95 % de leur composition pondérale, ce qui permet de définir le verre sur un plan chimique comme un silicate de sodium et de calcium. En réalité l'oxyde de sodium est souvent accompagné d'oxyde de potassium (K_2O), et l'oxyde de calcium par l'oxyde de magnésium (MgO). D'autres éléments, appelés additifs, sont ajoutés au verre pour apporter des propriétés bien spécifiques en fonction des applications envisagées :

- L'oxyde d'aluminium pour accroître la résistance hydrolytique.
- L'oxyde de plomb pour accroître la densité l'indice de réfraction et la brillance du verre
- L'oxyde de bore B_2O_3 formateur de réseau, comme la silice, mais apportant une plus grand stabilité thermique
- Les oxydes métalliques des éléments de transition (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CaO , CuO , etc.) et certains lanthanides (CeO_2 , Nd_2O_3 ...) pour colorer le verre ou le décolorer.
- Des additifs d'oxydo-réduction pour ajuster le pouvoir redox du bain de fusion, ce paramètre jouant un rôle important sur la transmission du verre dans l'infrarouge et sur sa teinte finale; les plus utilisés sont le carbone pour son pouvoir réducteur, et l'oxyde de soufre (SO_3) obtenu par décomposition de sulfate de sodium, pour son pouvoir oxydant. À titre d'exemple voici les compositions chimiques (en poids %) d'un verre courant utiliser pour la fabrication de bouteilles, du verre cristal pour la fabrication d'objets de luxe et d'un verre borosilicate très résistant chimiquement et thermiquement pour la pharmacie

Tableau : Compositions chimiques de quelques verres industriels

	Verre de bouteilles	Verre cristal	Verre borosilicate pharmaceutique
SiO ₂	72	59,6	74,8
Al ₂ O ₃	1,7		6,2
Fe ₂ O ₃	0,3		
Cr ₂ O ₃	0,2		
CaO	11	1,3	0,5
BaO			
MgO	1		
ZnO			
Na ₂ O	13,2	3,3	7,5
K ₂ O	0,4	10,9	0,8
B ₂ O ₃			10,5
PbO		24,4	

I.6.4. Structure des verres

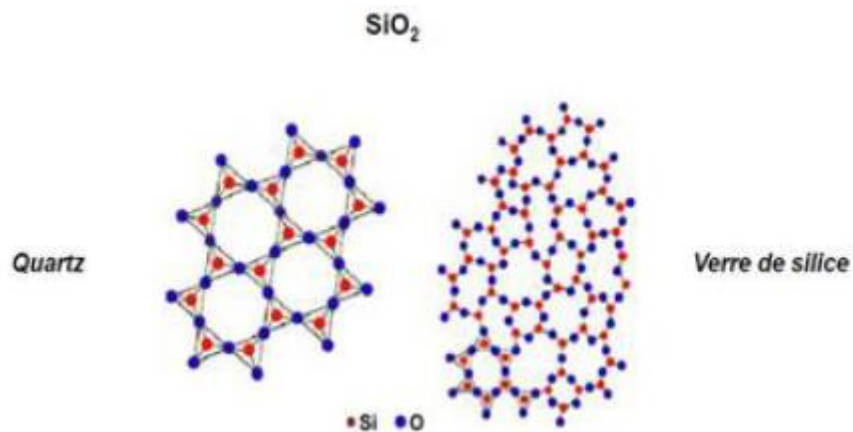
- Critère de ZACHARIASEN

La différence d'énergie entre un verre et un cristal de même composition étant très faible, ZACHARIASEN a émis l'hypothèse qu'il existait les mêmes liaisons ou les mêmes motifs structuraux dans les deux matériaux: ce sont les tétraèdres de SiO₄ dans un verre de silicate. La disposition, cependant, de ces tétraèdres dans l'espace est très différente d'un matériau à l'autre. Dans un cristal, ils sont ordonnés régulièrement, mais dans un verre, ils forment un réseau désordonné

La formation des verres d'oxyde doit obéir aux quatre conditions suivantes:

- la coordinence du cation doit être petite
- un ion oxygène ne doit pas être lié à plus de deux cations
- les polyèdres formés par les oxygènes doivent avoir en commun uniquement leurs sommets et non leurs arêtes ou leurs faces
- trois sommets au moins de chaque polyèdre doivent appartenir en même temps à d'autres polyèdres.

La structure des verres peut être étudiée à différents niveaux. Les méthodes traditionnelles de diffraction et de spectroscopie ont permis de mettre en évidence un ordre à courte distance au niveau de la première sphère de coordination qui, dans la majorité des cas, est similaire à celui des phases cristallisées correspondantes. Mais les verres sont dépourvus d'ordre à longue distance : ils ne possèdent pas l'arrangement périodique des atomes caractéristique du cristal. Entre ces deux limites, se situe la zone communément appelée « ordre à moyenne distance » sur laquelle portent toujours beaucoup d'études. Cette échelle de distance est déterminante dans la compréhension des mécanismes de diffusion ionique car c'est dans ce domaine que les ions peuvent interagir. C'est également celle qui va voir intervenir les mécanismes régissant les propriétés physiques du verre (optiques, mécaniques).



Les verres d'oxydes sont constitués d'un réseau tridimensionnel formé par les atomes d'oxygène et les atomes d'un élément A, tel que Si, Ge, B, P, As... Contrairement aux réseaux tridimensionnels et périodiques des produits cristallisés, les réseaux des produits vitreux ne sont pas réguliers, et l'absence de périodicité qui les caractérise, les rend peu compacts avec des espaces vides.

I.6.5. Propriétés des verres

Pendant de nombreuses années on a cherché à définir le verre de manière simple, notamment du point de vue de sa transparence, cependant, cela ne suffit pas. En effet, certains verres sont non transparents dans le visible alors que certains cristaux (par exemple, le quartz) le sont. Lorsque l'on compare les courbes d'analyse thermique ou enthalpique différentielle d'un verre et d'un cristal (Figure I.1) on constate la présence de deux phénomènes supplémentaires sur la courbe du verre :

- Une réaction endothermique : la transition vitreuse
- Une réaction exothermique : la cristallisation

Le verre est élaboré de manière classique par refroidissement rapide d'un liquide. Lors de cette trempe, lorsque l'on atteint la température de solidification T_s , deux phénomènes peuvent avoir lieu. Si le liquide cristallise on observe une discontinuité de certaines grandeurs physiques telles que l'enthalpie ou le volume spécifique. Si la vitesse de refroidissement est suffisante pour éviter le phénomène de cristallisation, le liquide passe dans un état surfondu. De la baisse de température résulte un figeage progressif de la structure par accroissement de la viscosité ou du temps de relaxation vers un ordre de plus basse énergie libre. Lorsque les atomes ne peuvent plus se réarranger suffisamment rapidement pour que la structure soit en équilibre avec la température imposée, le système se fige dans un état désordonné métastable vis à vis de son énergie libre : l'état vitreux.

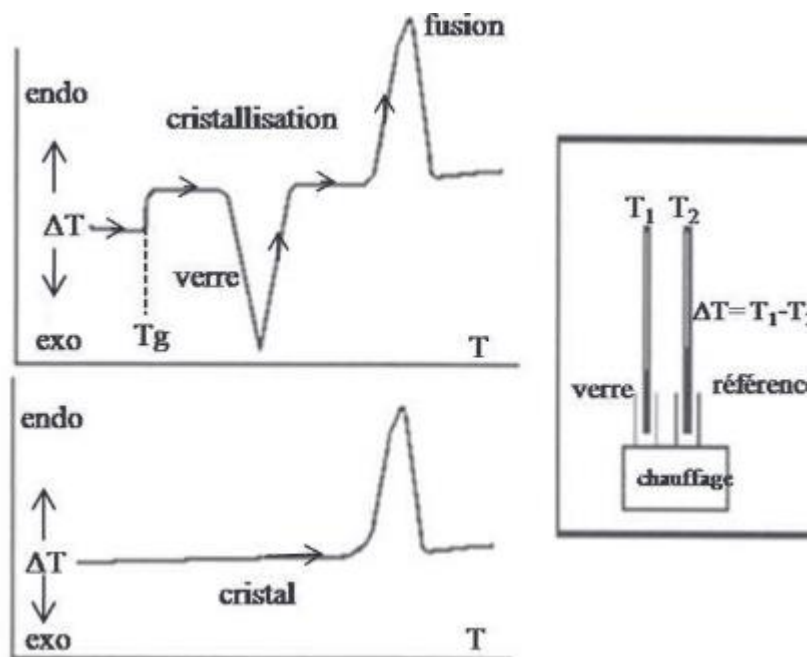


Figure : Analyse thermique différentielle (DSC) d'un échantillon vitreux et cristallin

La température de transition vitreuse correspond au moment où la viscosité atteint une valeur élevée. Simultanément, le coefficient d'expansion thermique, la capacité calorifique et l'enthalpie subissent un changement rapide tout comme d'autres grandeurs caractéristiques de la relaxation.

Le verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse. L'état physique correspondant est appelé état vitreux ". La température de transition vitreuse, notée T_g , est la température où interviennent des changements assez brutaux de diverses propriétés du verre comme par exemple la densité, l'indice de réfraction, le coefficient de dilatation non linéaire, la chaleur spécifique ou encore la viscosité. Elle correspond par convention à une viscosité du verre égale à 10^{12} Pa.s, soit 10^{13} Poises.

La valeur de T_g dépend toutefois de l'histoire thermique du verre. En effet, plus la vitesse de trempe est rapide, plus la transition vitreuse a lieu à haute température. Ainsi, il serait plus correct de parler d'un intervalle de températures T_g , dont les bornes seraient fixées par les valeurs mesurées pour les vitesses de refroidissement les plus élevées et les plus lentes. Très en dessous de T_g , on considère souvent que la structure du verre est celle du liquide surfondu à la température de transition vitreuse. C'est en particulier le cas des silicates et plus généralement des verres d'oxydes qui présentent des transitions vitreuses à des températures très supérieures à la température ambiante.

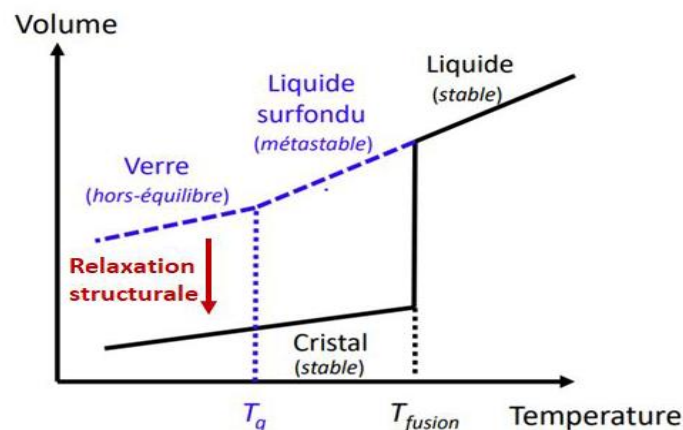


Figure : Variation du volume spécifique V ou de l'enthalpie H avec la température au cours d'un refroidissement d'un liquide

Plusieurs auteurs classifient le phénomène de la transition vitreuse dans les verres comme le phénomène le plus difficile à appréhender. Selon 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 ».

Les **verres de silicates** représentent la plus grande partie de la production industrielle verrière et les verres de phosphates font depuis quelques années, l'objet d'études approfondies. En effet, leurs propriétés physico-chimiques peuvent présenter un intérêt

notable. On peut citer par exemple leur coefficient de dilatation thermique élevée, leur basse température de transition vitreuse ou leur conductivité électrique élevée.

Les **verres de phosphates** se distinguent par leurs valeurs ajoutées dans des domaines d'application qui restent toutefois limités. Citons en premier lieu, leur biocompatibilité comme matériau de substitution osseuse. En effet, les matériaux à base de phosphates de calcium, tels que l'hydroxyapatite, les phosphates dicalcique ou tricalcique, ont des compositions similaires à la partie minérale de l'os. Certains verres de phosphates peuvent ainsi servir de matériaux de comblement résorbables mais également de revêtements pour certains alliages ou métaux.

Un deuxième domaine d'application des verres de phosphates est celui des matrices hôtes pour la vitrification de déchets nucléaires. En effet, comparons ces verres aux verres de référence (le borosilicate) : les verres de phosphates possèdent un taux de corrosion mille fois plus faible ainsi qu'une plus faible viscosité entre 800°C et 1000°C.

Un troisième domaine où les verres de phosphates sont très intéressants est le scellement verre-métal. Par rapport à la plupart des verres des silicates, les verres de phosphates possèdent un coefficient de dilatation thermique plus grand. Une valeur de $\alpha = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ pour les verres de silice contre une valeur de $\alpha = 18 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ pour les verres de phosphates.

Grâce aux nombreuses applications industrielles des verres de silicates, une intensive caractérisation de leurs propriétés physiques telles que le coefficient de dilatation thermique, la température de transition vitreuse, la viscosité, les modules d'élasticité, ainsi que d'autres propriétés mécaniques a été menée. L'intérêt s'est porté fondamentalement sur la modification du réseau de la silice par des oxydes plus ioniques comme les oxydes d'alcalins ou d'alcalino-terreux.

Commençons tout d'abord par évoquer l'exemple de la masse volumique d'un matériau qui est définie par le rapport de masse donnée sur son volume. Sa valeur est en premier lieu une fonction de la masse atomique des constituants du verre, mais elle est aussi un indice du volume libre présent dans la structure. En effet, le verre de silice possède une faible densité du fait de son faible taux d'occupation spatiale dont 50% sont constitués par du vide reflétant sa structure ouverte. L'addition d'oxydes d'alcalins R_2O génère ainsi une augmentation de la densité du verre liée à l'occupation progressive des sites interstitielles du réseau de la silice par les ions alcalins comme le montre la figure suivante

L'impact de la composition sur les propriétés du verre peut également être mis en évidence à partir de la variation du coefficient de dilatation α . En effet, l'augmentation de la température

entraîne l'augmentation de l'énergie thermique ce dont résulte un accroissement de l'amplitude de vibration asymétrique des atomes. Généralement, il s'ensuit une augmentation de la distance moyenne entre deux atomes voisins ce qui produit une dilatation. La forte liaison Si – O, limite les possibilités d'oscillations des atomes, le désordre de la structure modifie les distances entre les molécules et par la suite réduit les interactions entre les tétraèdres [SiO₄], si on ajoute la présence de vide dans le réseau on atteint un coefficient de dilatation thermique particulièrement bas ($\alpha_{25-300^\circ\text{C}} = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et par conséquent une grande résistance aux chocs thermiques. D'autre part, on constate une augmentation assez importante du coefficient α par addition d'oxydes alcalins, comme le montre la figure

La température de transition vitreuse est une propriété physique qui dépend de la rigidité du réseau vitreux. En effet, plus les liaisons sont fortes et plus le nombre de liaisons est important, plus les atomes ou les groupes d'atomes ont des difficultés à migrer et par conséquent la T_g augmente. La silice possède une haute valeur de T_g comprise entre 1100 et 1250 °C qui peut s'expliquer par la grande connectivité du réseau ainsi que la grande force de la liaison Si-O.

La modification du réseau de silice par les oxydes métalliques, appelés aussi fondants, puisqu'ils diminuent la température de fusion du mélange précurseur du verre [SiO₂ ($T_f = 1700$ °C)], entraîne la diminution de la température de transition vitreuse du fait de la création des liaisons plus faibles. Ce qui explique que la T_g des verres sodocalciques se situe autour de 450-560°C.

La structure vitreuse des verres est liée aux variations des différents modules élastiques (E, G, K). Où E est le module d'Young, module cisaillement (G), et pour une sollicitation en pression hydrostatique, on utilisera le module de compression K. Ces trois modules évoluent presque toujours dans le même sens de la contrainte appliquée. Plus la structure est rigide, plus le module d'Young est grand, et par conséquent contient le moins possible d'oxygènes non pontants. Dans le cas de verre de silice, on peut de ce fait s'attendre à un module d'élasticité élevé : $E(\text{SiO}_2) = 70 \text{ GPa}$. L'introduction d'oxyde alcalin déclenche un affaiblissement de la structure à cause de la formation d'oxygènes non pontants comme le montre la figure 1.10. Avec la même proportion d'alcalin, le module d'Young diminue de Li^+ à K^+ du fait de la décroissance du champ de force cationique.

Le coefficient de Poisson se situe entre 0,16 et 0,30 pour des verres de silicates (avec ν le coefficient de Poisson, qui est l'opposé du rapport de l'allongement relatif $\Delta l/l$ sur la contraction transversale relative $\Delta d/d$). Si la structure est rigide et n'autorise que des

variations d'angles Si-O-Si, alors le coefficient de Poisson est faible et pour un allongement donné, la contraction transversale sera faible.

C'est le cas du verre de silice avec $\nu=0,17$. Un coefficient de Poisson de 0,3 est attribué aux verres de grande compacité, donc résistant aux changements de volume comme les verres aluminosilicatés. Les valeurs moyennes obtenues pour des verres sodo-calciques sont voisines de 0,22.

L'une des propriétés fondamentales les plus importantes dans la maîtrise de fabrication du verre est la viscosité, qui varie considérablement en fonction de la température. En effet, c'est en connaissant la courbe viscosité-température d'un verre qu'un verrier est capable de savoir et de définir les conditions de fusion, les régimes de température pour le formage, le recuit et la trempe ainsi que la température maximale pour éviter la dévitrification. La qualité de verre est caractérisée par la viscosité lors de sa synthèse. La viscosité est un paramètre qui mesure la résistance d'un liquide visqueux à la déformation par cisaillement. Plus la viscosité est élevée, plus la résistance à l'écoulement est importante.

La viscosité d'un verre évolue très rapidement avec la température, surtout au voisinage de la température de transition vitreuse, on a donc l'habitude de la représenter en échelle logarithmique. D'après cette figure, on remarque que la viscosité augmente de façon continue et abrupte lors du refroidissement d'un liquide en un verre, avec différents domaines. À la température de fusion ($\eta < 10 \text{ Pa.s}$), le fluide fondu est suffisamment fluide pour être affiné et homogénéisé. Le soufflage (T de littleton) et le moulage (T de travail) sont effectués à des viscosités entre 10^3 et 10^6 Pa.s . La température de transition vitreuse correspond à une viscosité autour de 10^{12} et 10^{13} Pa.s . Pour un degré de viscosité pareil, le liquide surfondu ne dispose plus du temps nécessaire pour se réarranger et se figer à l'état vitreux. À ce domaine de viscosité, un traitement de recuit est indispensable pour éliminer les contraintes résiduelles de traction qui entraîneraient des propagations de fissures spontanées. À la température de tension où la viscosité atteint $10^{13.5} \text{ Pa.s}$, la viscosité est suffisamment importante pour que le verre puisse être refroidi rapidement jusqu'à la température ambiante sans risque d'introduire des contraintes résiduelles.

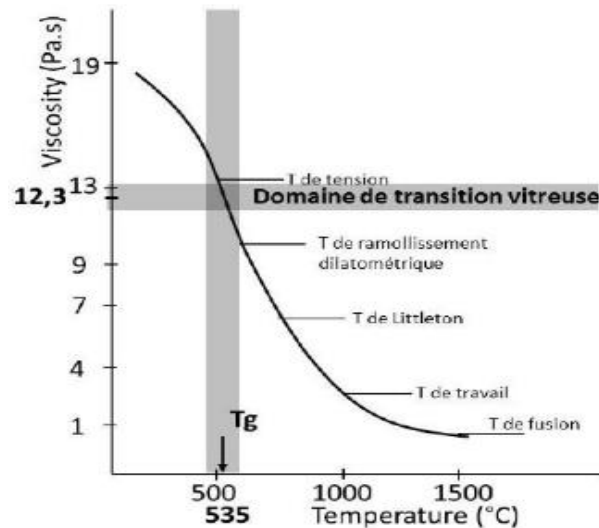


Figure : Courbe viscosité-température d'un verre

Les verres de silicate se classent parmi les matériaux commerciaux les plus inertes chimiquement. Ils ne réagissent avec presque aucun liquide ou aucun gaz aux basses températures (inférieures à 300°C), sauf à l'acide fluorhydrique et faiblement avec l'eau.

I.8. Matériaux composites

I.8.1 Historique

La naissance des matériaux composites est inconnue mais tous les écrits historiques comprennent des références à certaines figures des matériaux. Tel que la paille qui a été utilisée pour le renforcement des briques par les arabes, ainsi que le contreplaqué utilisé par les Egyptiens antiques pour l'obtention d'une bonne résistance mécanique, mais aussi les épées et les armures du moyen âge qui ont été réalisées par des couches de plusieurs matériaux.

En 1823, Charles Macintosh a eu l'idée de créer l'imperméable avec un composite à base du caoutchouc sur des tissus comme le coton. A la suite du 20ème siècle, plus précisément au cours de la seconde guerre mondiale, plusieurs matériaux composites ont été conçus à base de résines et des fibres de renfort pour être ensuite utilisés dans la construction aéronautique ainsi que dans le domaine de l'automobile. Mais leur développement continue jusqu'à nos jours.

I.8.2. Définitions

Un matériau composite est constitué d'un mélange de plusieurs phases de nature, de structure, de compositions physique et chimique distinctes, et des propriétés mécaniques variées. En d'autres termes, un matériau composite est constitué généralement d'une ou de

plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. Dans le cas de plusieurs – phases discontinues de natures différentes le composite est dit hybride. La phase discontinue est habituellement plus dure et avec des propriétés mécaniques en traction supérieures à celle de la phase continue. La phase continue est appelée matrice, la phase discontinue est appelée renfort.

Les matériaux composites sont définis comme des matériaux multiphasés, formés d'une combinaison de matériaux, différents par leurs compositions ou formes, restants liés ensembles tout en gardant leurs identités et propriétés respectives. Les composites maintiennent une interface entre les différentes phases et agissent de telle sorte à développer des caractéristiques spécifiques ou synergiques améliorées qu'il n'aurait pas été possible d'obtenir par chacun des matériaux pris seul. De manière plus courte et concise, les composites sont des matériaux constitués d'au moins deux phases. La première est dite renfort, et apporte de meilleures propriétés mécaniques (résistance à la traction, rigidité...). Tandis que la deuxième est dite matrice et assure la répartition des sollicitations sur le renfort, sa protection des éventuelles agressions environnementales ainsi que la réalisation du composite sous différentes géométries.

Les matériaux composites sont classés suivant plusieurs critères, à savoir : la taille du renfort (particules ou fibres), le type de matrice (céramique, métallique ou organique), le marché (composites de grande diffusion ou de hautes performances) et enfin selon la nature de leurs constituants. Ce dernier critère donne lieu à une classe particulière de composites définie ci-après.

Les biocomposites : sont des composites dont au moins une des phases est d'origine biologique. Si traditionnellement le renfort est à base de silice, carbonate de calcium, argiles, fibres de verre etc. Dans ce cas, il est généralement en fibres naturelles, en bois recyclé ou encore en déchets de papiers. De l'autre côté la matrice peut être d'origine naturelle (Biopolymère) ou synthétique. A cet effet, 03 catégories de biocomposites sont à distinguer :

- Composites à matrice synthétique et renfort naturel.
- Composites à matrice naturelle et renfort synthétique.
- Composites à matrice et renfort naturels.

La dernière catégorie est aussi dénommée biocomposites verts (Green biocomposites). En effet, elle permet de s'affranchir de l'utilisation des énergies fossiles tout en évitant l'accumulation des déchets via son caractère biodégradable. Ce type de matériaux est donc entièrement respectueux de l'environnement. Par ailleurs, lorsque le composite est obtenu par mélange de plusieurs biopolymères ou de types de fibres, il est qualifié comme étant hybride.

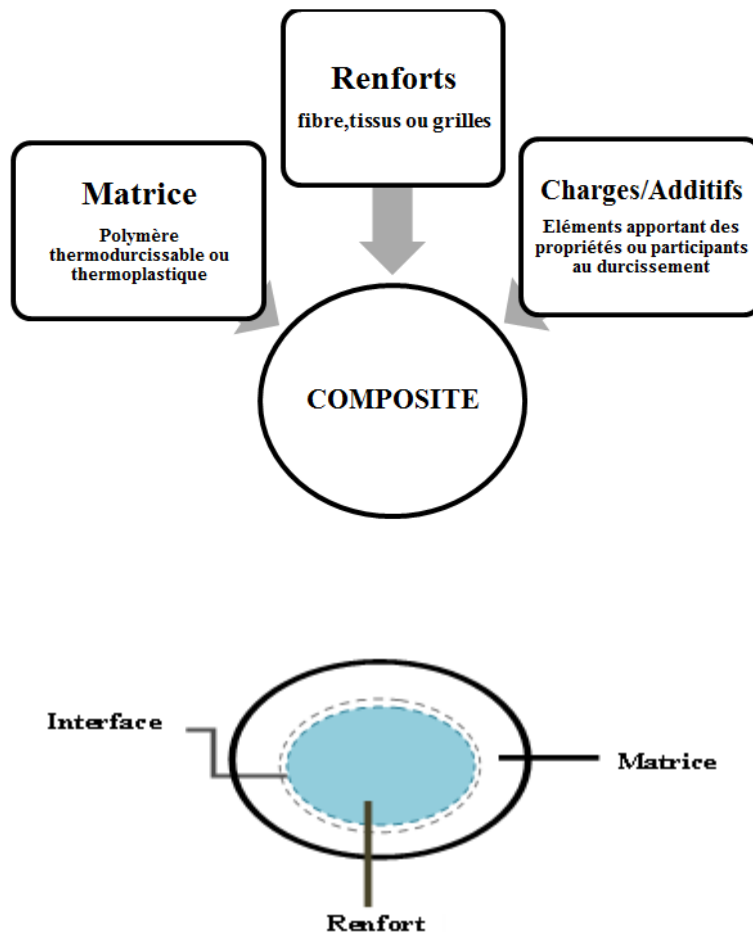


Figure. Représentation d'un matériau composite

Un matériau composite est par définition une combinaison de deux ou plusieurs constituants à structures différentes permettant l'obtention d'un certain nombre de propriétés intéressantes que n'ont pas ces constituants pris individuellement

I.8.3 Classification des composites

Il existe aujourd'hui un grand nombre de matériaux composites que l'on classe généralement en trois familles en fonction de la nature de la matrice:

- ✓ les composites à matrices organiques (CMO) qui constituent les volumes les plus importants aujourd'hui à l'échelle industrielle (90% des volumes) ;
- ✓ les composites à matrices céramiques (CMC) réservés aux applications de très haute technicité et travaillant à haute température comme le spatial, le nucléaire et le militaire, ainsi que le freinage (freins carbone). Ils peuvent être utilisés au-delà de 1000°C.

✓ les composites à matrices métalliques (CMM) qui sont utilisés jusqu'à 600°C. Les matériaux composites disposent d'atouts par rapport à des produits concurrents. Ils apportent de nombreux avantages : grande résistance à la fatigue, faible vieillissement sous l'action de l'humidité, de la chaleur et de la corrosion, insensibles aux produits chimiques comme les graisses, huiles, liquides hydrauliques, peintures, solvants, pétrole. Macroscopiquement, les deux principaux constituants des composites sont le renfort et la matrice.

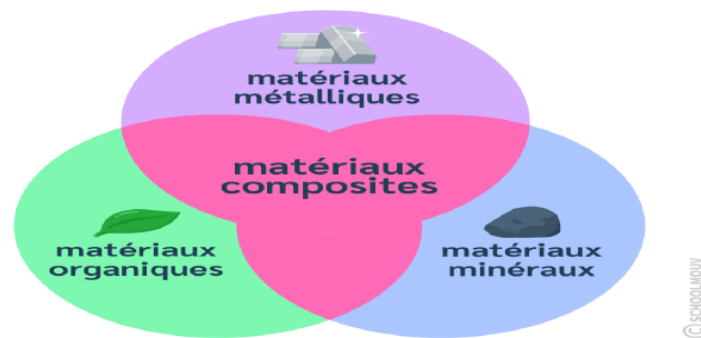


Figure I.4. Classification des composites

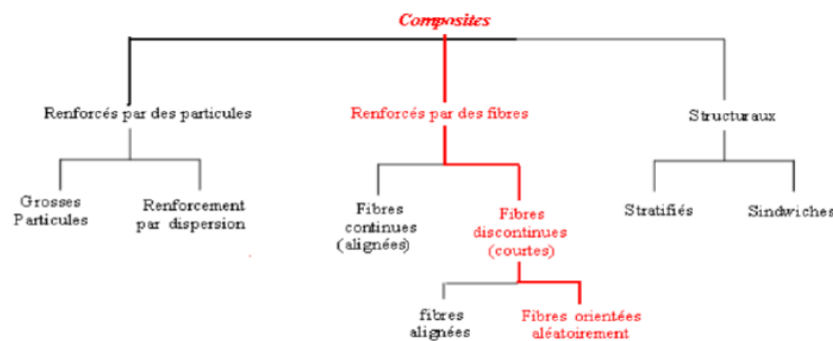
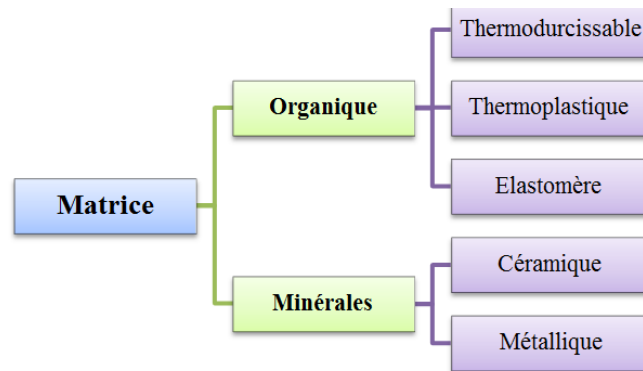


Figure .Classification schématique des différents types de composites

a) La matrice

Cette phase est indispensable à la liaison des divers éléments constitutifs, est composée d'une résine (polyester, époxyde, etc...) et d'une charge (carbonate de calcium, graphite, etc.). Leur rôle est de lier les renforts, de répartir les charges (contraintes, résistance à la traction et rigidité) et d'assurer la protection chimique contre les agents agressifs extérieurs tels que (acides, humidité, corrosion...) et donne la forme au produit réalisé; pour les composites plastiques, elle est par définition un polymère ou une résine organique. Le choix de la matrice dépend de l'utilisation à laquelle est destinée le matériau composite.

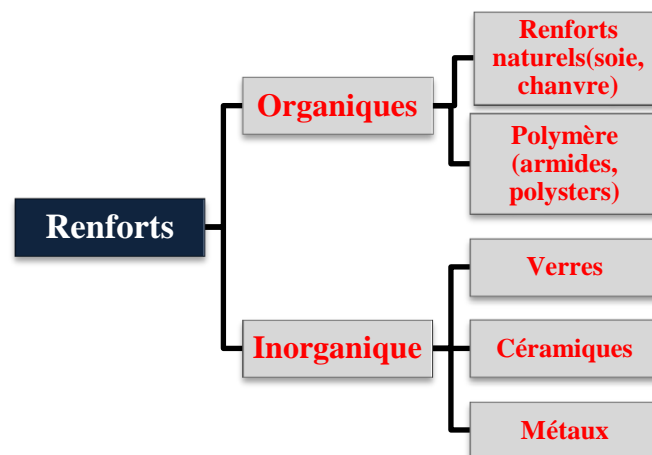
La classification des types de matrices couramment rencontrées est donnée par l'organigramme suivant.



b). Le renfort

Le renfort définit comme la phase discontinue d'un matériau composite, il contribue à améliorer la résistance mécanique de ce dernier et peut se présenter sous forme de particules ou de fibres. Telle que les fibres de carbone, de verre, ainsi que les fibres végétales (lin, coton, farine de bois, jute, chanvre, grignon d'olive, luffa... etc.).

Le but des renforts dans les matériaux composites est essentiellement d'accroître leurs propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la rupture, dureté, etc.) et d'améliorer des propriétés physiques, tels les comportements au feu et à l'abrasion, la tenue en température ou les propriétés électriques. Les caractéristiques recherchées dans les renforts sont une masse volumique faible, une compatibilité avec les matrices et une facilité de mise en œuvre.



I.8.4. Classification des matériaux composites

La classification des composites peut être effectuée selon deux façons. Une manière consiste à les classer selon la nature de la matrice et un autre selon les formes des renforts.

- **Classification suivant la nature des constituants**

Selon la nature des constituants (nature de la matrice), les composés peuvent être divisés en trois grandes classes, considérées ici par ordre croissant de tenue en température :

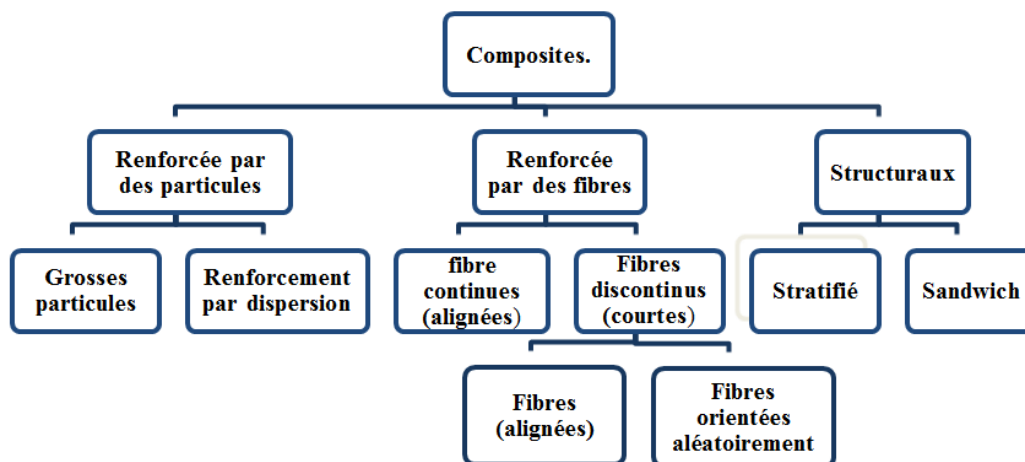
- Composites à matrice organique (pour une utilisation $T < 300^{\circ}\text{C}$)
- Composites à matrice métallique (pour une utilisation à $T < 600^{\circ}\text{C}$)
- composites à matrice céramique (pour une utilisation à $T < 1000^{\circ}\text{C}$).

- **Composites à matrice organique (CMO)**

Les composites à matrice organique sont les plus courants à l'échelle industrielle, se constitués d'une résine polymère renforcée par des fibres (fibre de verre, de carbone, de d'aramide etc...). Ils sont caractérisés par une faible densité, une résistance mécanique relativement faible, et une grande déformation à rupture. Ce type de composites a été développé surtout pour les applications aéronautiques où la réduction de poids est essentielle

Classification suivant la forme des constituants

En fonction de la géométrie des constituants (géométrie des renforts), nous pouvons diviser les matériaux composites en deux grandes classes : les matériaux composites à fibres et les matériaux composites à particules.



I.8.5. Caractéristiques d'un matériau composite

Les propriétés des matériaux composites dépendent de beaucoup de facteurs et sont différentes selon les divers types de matériau composites. Ces propriétés résultent :

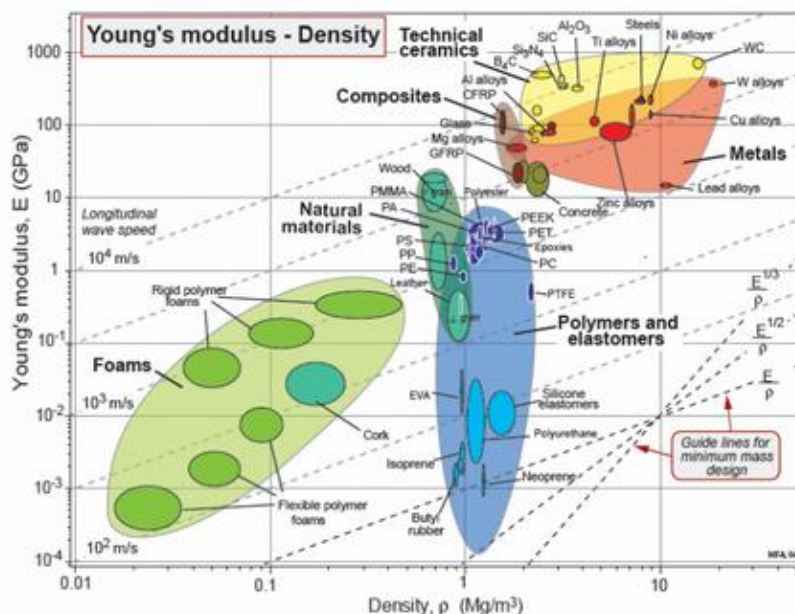
- Des propriétés, de la nature et de la qualité des matériaux constitutifs.

- Des constituants, de la géométrie et de la distribution du renfort.
- De leur interaction, de l'interface matrice-renfort, etc.

Le principal intérêt de l'utilisation des matériaux composites provient de ces excellentes caractéristiques. Ils disposent d'atouts importants par rapport aux matériaux traditionnels ils apportent de nombreuses avantages fonctionnels.

Les diagrammes d'Ashby

La figure ci-dessous présente les propriétés mécaniques de différents matériaux (céramiques, alliages métalliques, composites, polymères, bois) en termes de rigidité et de légèreté par un diagramme représentant la courbe du module d'Young par rapport à la densité. Cependant, la comparaison des matériaux entre eux suppose souvent que l'on rapporte la caractéristique considérée à la masse volumique car la masse volumique est souvent pénalisante en alourdissant la structure (bâtiment, ...) et en augmentant la consommation énergétique (transports). On définit alors la caractéristique spécifique du matériau comme, par exemple sur le diagramme suivant, le module d'Young spécifique E/ρ . Les diagrammes de Mike Ashby rendus accessibles par [Granta Design](http://GrantaDesign.com) permettent ainsi, grâce au faisceau de droites de pente E/ρ constante, de repérer les matériaux, situés sur chacune de ces droites, ayant le même module d'Young spécifique c'est-à-dire pouvant fournir le même service malgré un dimensionnement plus faible pour le matériau le plus résistant.

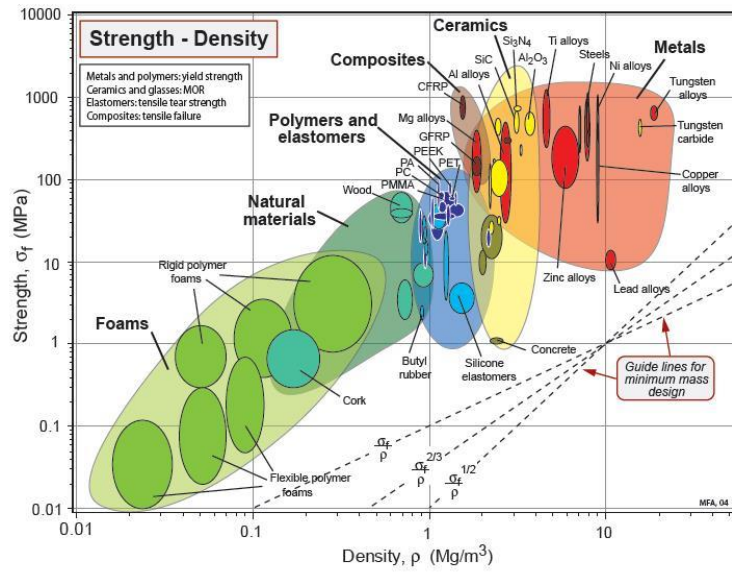


a) Rigidité et légèreté

On constate sur le diagramme, qu'en terme de module d'Young spécifique, les métaux et alliages sont très bien placés, juste en-dessous des céramiques, loin devant les matériaux naturels et les polymères, et très proches des composites. Enfin, au sein des alliages, on peut observer la répartition des différentes familles, les alliages de plomb étant ici les moins bien positionnés, handicapés par leur densité. Les matériaux les plus rigides sont les céramiques, suivies de près par les métaux et les matériaux composites. Le bois et les polymères ont une densité inférieure mais ils sont beaucoup moins rigides. Les aciers, les alliages de titane, d'aluminium et de magnésium, les bois les plus rigides présentent tous une bonne rigidité spécifique (rigidité rapportée à la masse volumique, figure ci-contre) contrairement aux polymères. Ils sont donc à la fois légers et rigides. Les PRFC (Polymère Renforcé de Fibres de Carbone) et les alliages de béryllium sont encore plus performants comme les matériaux céramiques mais ces derniers présentent une certaine fragilité.

b) Résistance

Pour mesurer la résistance des matériaux, Mike Ashby a utilisé un diagramme de la résistance par la densité (figure ci-dessous). Certains matériaux céramiques semblent être plus résistants que les métaux mais ceci n'est valable que dans le cas d'une sollicitation par compression. Dans le cas d'une sollicitation en traction, les matériaux céramiques sont 10 à 15 fois plus faibles et varient fortement alors que les performances des métaux sont régulières aussi bien en traction qu'en compression. Les matériaux composites peuvent rivaliser avec les métaux en ce qui concerne la résistance et la densité ; le bois et les polymères ont une résistance beaucoup plus faible. Parmi les alliages présentant une excellente « résistance spécifique », figurent les alliages de titane. On notera également que les alliages de nickel qui possèdent tous approximativement la même densité, ont des résistances mécaniques assez variables.



Chapitre II

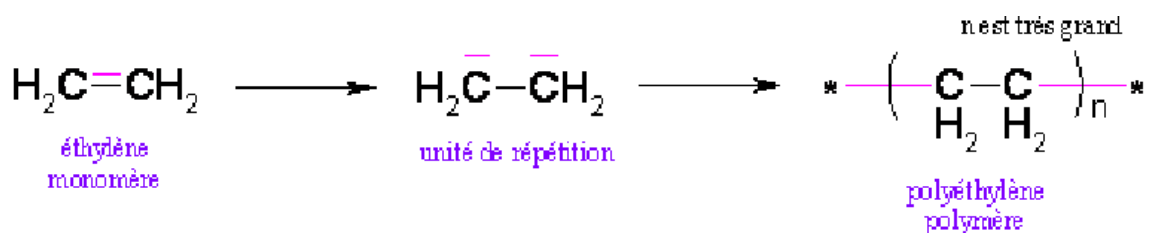
Matériaux organiques « Les polymères »

II.1. Définitions

Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère.

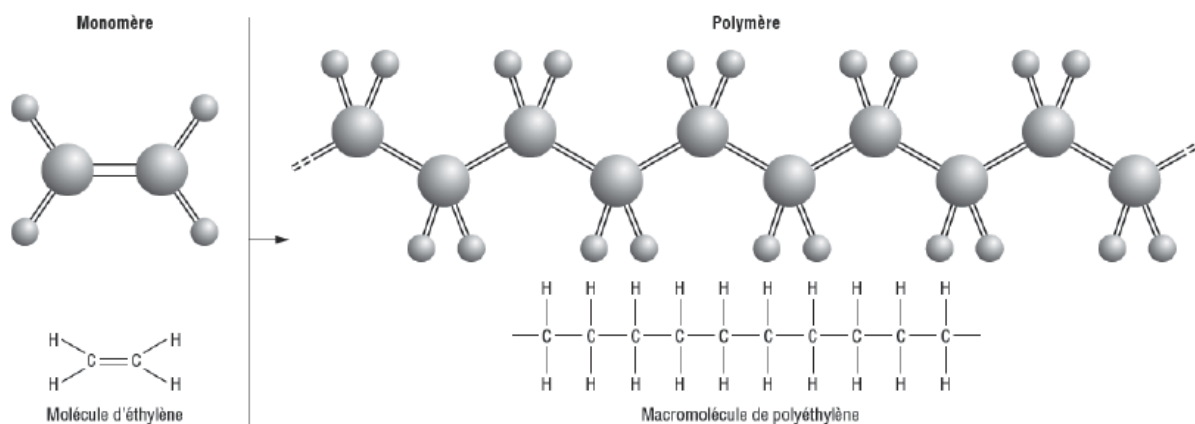
Le mot « polymère » vient du grec « poly » signifiant plusieurs unités. En effet, un matériau macromoléculaire ou polymère est constitué de longues chaînes où les unités de répétition sont toutes les mêmes (homopolymère) ou de nature différente (copolymère). La cohésion des atomes sur une même chaîne est assurée par des liaisons chimiques fortes, tandis que les liaisons interchaînes sont plus faibles. La présence de liaisons faibles et fortes apporte aux matériaux polymères des propriétés physicochimiques particulières.

Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs) et préparée à partir de molécules appelées monomère.



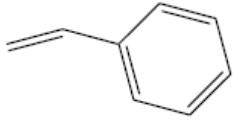
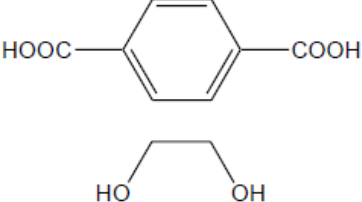
CH_2-CH_2- est l'unité de répétition du polymère.

n est le degré de polymérisation.



Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire.

Le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère.

Nom	Monomère	Motif constitutif
PS polystyrène		$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{Ph}}{\text{CH}} \right)_n$
PET polyéthylène téréphtalate		$\left(\text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_n$

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés).

Un homopolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères tous identiques.

Un copolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères de deux ou plus sortes différentes. Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) ou d'origine synthétique

Un polymère est un matériau composé de longues chaînes moléculaires appelées macromolécules.

Une macromolécule est une molécule résultant de l'enchaînement covalent de motifs monomères.

Un motif monomère (unité répétitive) est la plus petite unité constitutive dont la répétition décrit un polymère.

Monomère: la matière à partir de laquelle un polymère est formé (équivalent ou presque équivalent au motif monomère au niveau de la composition chimique).

Biopolymère : D'après l'European Bioplastics Association, un biopolymère doit satisfaire au moins l'une des conditions suivantes : une part significative du carbone du matériau doit provenir d'une ressource renouvelable et/ou le matériau doit être biodégradable.

Les biopolymères sont des polymères issus de la biomasse, c'est-à-dire produits par des êtres vivants. Ils rassemblent les polymères biodégradables, les polymères biosourcés, et même parfois les polymères biocompatibles. Ils sont donc des polymères présents dans des

organismes vivants ou synthétisés par ceux-ci, c'est-à-dire se sont des polymères provenant de ressources renouvelables qu'on peut polymériser pour fabriquer des bioplastiques.

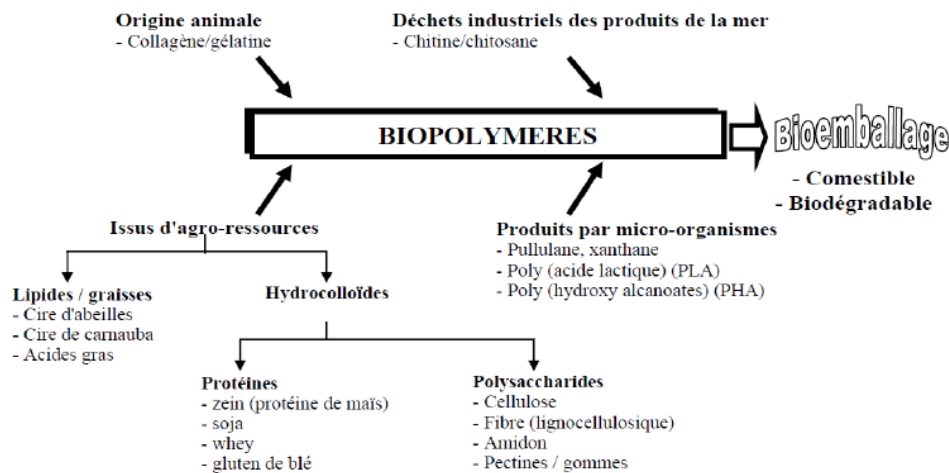


Figure : Classement des biopolymères.

Les matériaux biodégradables sont des matériaux qui sont aptes à subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, de composés non organiques ou de biomasse, le tout sous l'action enzymatique des micro-organismes.

Différentes sources de polymères peuvent être utilisées pour produire de tels matériaux. Ainsi, selon l'origine des matières premières et des voies de synthèse, on distingue trois possibilités de production des matériaux biodégradables : la voie des polymères biodégradables issus de l'industrie pétrochimique, celle des polymères biodégradables issus de ressources renouvelables et les polymères composites.

Biodégradabilité : « la biodégradabilité est la capacité intrinsèque d'un matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir facilement en eau, CO₂ et/ou CH₄ et une nouvelle biomasse ».

Matériau biodégradable : « un matériau est dit « biodégradable » s'il est dégradé par des microorganismes. Le résultat de cette dégradation est la formation d'eau, de CO₂ et/ou de CH₄ et, éventuellement, des sous-produits (résidus, nouvelle biomasse) non toxiques pour l'environnement. »

La biodégradation a lieu en deux étapes :

Parmi les biopolymères naturels, l'amidon est considéré comme la matière première la plus prometteuse pour l'élaboration de nouveaux matériaux plus respectueux de l'environnement à cause de sa faible densité, de son caractère renouvelable et de sa biodégradabilité, de sa disponibilité à travers le monde sous différentes formes. Dans le cadre de présents travaux, l'amidon étant la principale matière première, nous lui consacrons la section suivante.

Classification des polymères

Les polymères peuvent être classés selon quatre principaux critères:

1. Selon l'origine
2. Selon la nature chimique des macromolécules (chaînes)
3. Selon la structure des chaînes
4. Selon les propriétés thermiques

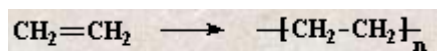
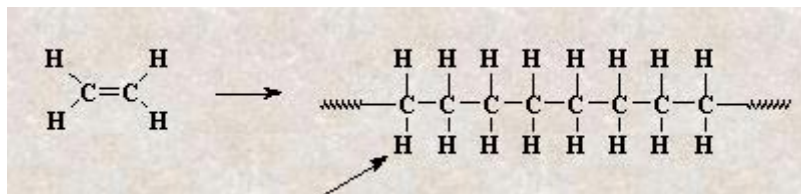
Origine des polymères

- a) Polymères naturels : amidon (céréales, pomme de terre), cellulose et lignine (constituants du bois, de la paille), caoutchouc, protéines (soie, laine, gélatine, corne ...)
- b) Polymères artificiels : ils résultent d'un traitement chimique de substances naturelles comme par exemple le caoutchouc vulcanisé (traité au soufre) et le celluloïd (nitrocellulose traitée au camphre).
- c) Polymères synthétiques : Ils résultent de synthèses totales à partir du monomère lui-même d'origine pétrolière dans la plupart des cas. L'essentiel de la production des polymères se répartit entre quelques.




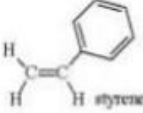

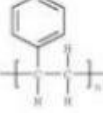




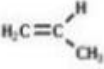


Méthodes de synthèse des polymères

a) Méthodes de polymérisation en chaîne (polyaddition)

Exemple

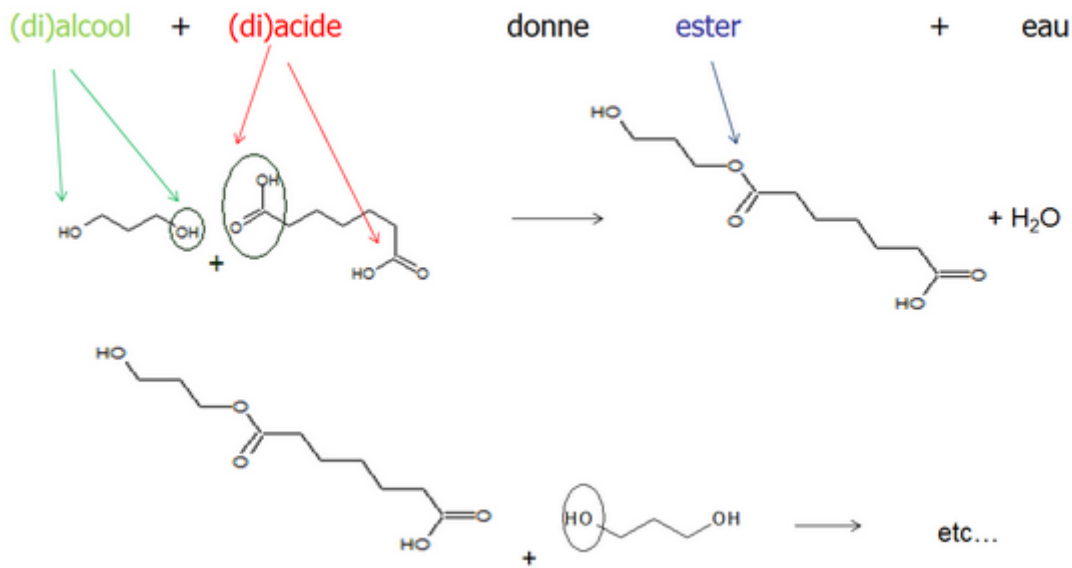


Résultats de polymérisation par addition

Monomère	Code	Polymère	Exemples d'application
Éthène $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	 LDPE  HDPE	polyéthylène $\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right)_n$	Film d'emballage 
Styène 	 PS	Polystyrène 	
Chlorure de vinyle 	 PVC	Polychlorure de vinyle	
Propène 	 PP	Polypropylène	

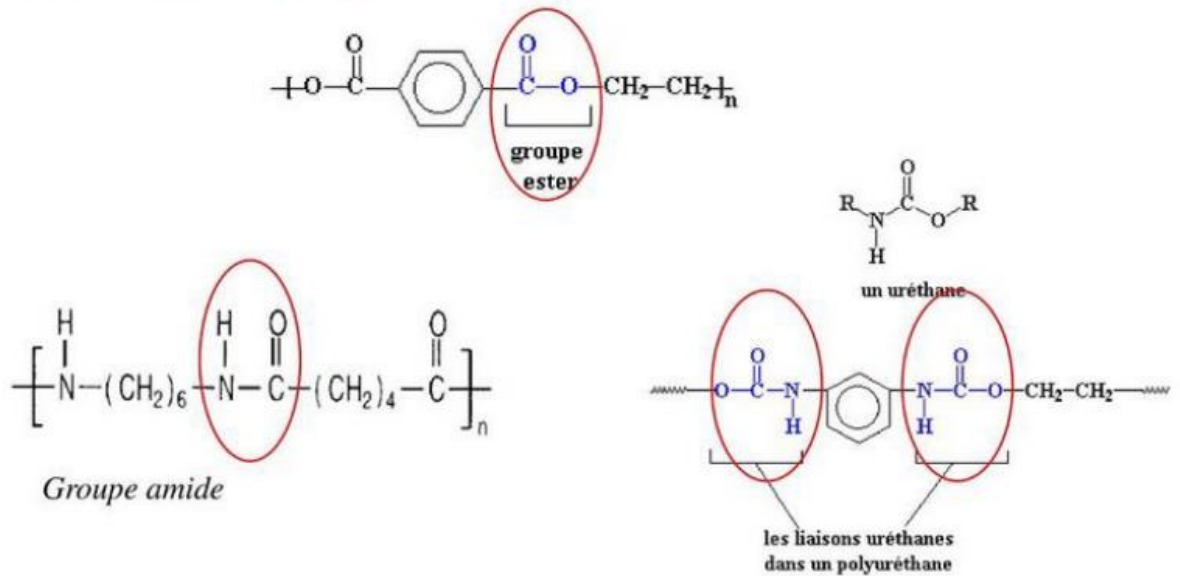
b) Méthodes de polymérisation par réaction de polycondensation

Une polycondensation est la condensation répétée de deux molécules avec élimination d'un résidu simple. (Eau, alcool, ammoniac). Nécessité de deux composés difonctionnels pour répéter les enchaînements:



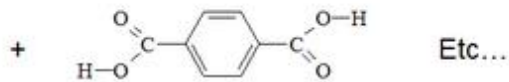
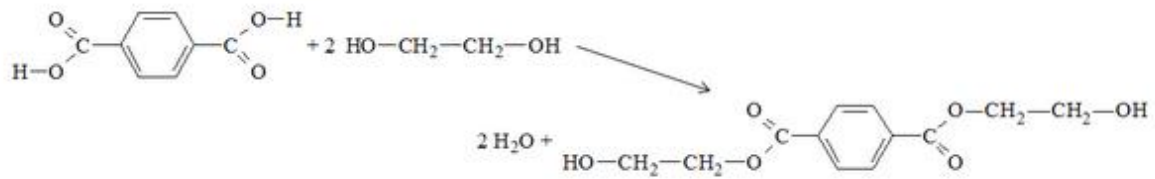
Méthode 2 : Polymérisation par polycondensation

Polymères obtenus par polycondensation : **polyesters, polyamides, polyuréthanes, polyépoxydes, etc.**

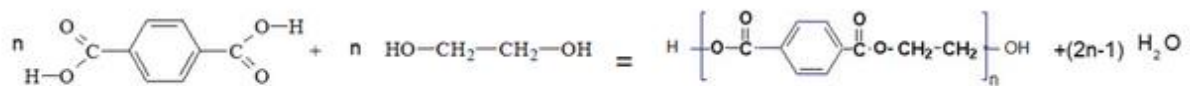


Exemple : Synthèse du PolyÉthylène Téréphtalate (Exemple de fabrication d'un polyester)

PET obtenu à partir d'éthylène glycol (diol) et d'acide téréphtalique (diacide)



Soit :

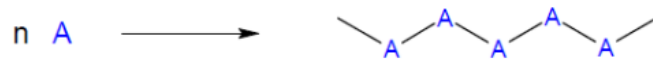


La structure chimique des chaînes

Les polymères peuvent avoir une structure linéaire (monodimensionnelle), bidimensionnelle (lamellaire) ou tridimensionnelle (réseau).

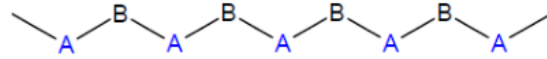
a). Structure monodimensionnelle: Les polymères monodimensionnels peuvent être des homopolymères linéaires ou ramifiés ou des copolymères statistiques, séquencés, alternés ou greffés.

Les homopolymères: Quand un polymère est constitué d'un seul type de monomère, on l'appelle homopolymère. Les homopolymères peuvent être linéaires ou ramifiés.

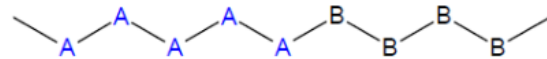


Copolymère : c'est un polymère obtenu à partir de deux monomères. Cela conduit à une très grande variété de structures dont on distingue principalement :

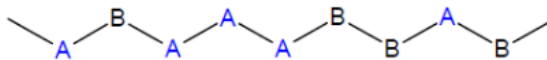
- le copolymère alterné : alternance entre séquences A et B, équivaut à un enchaînement homopolymère $-(AB)_n-$



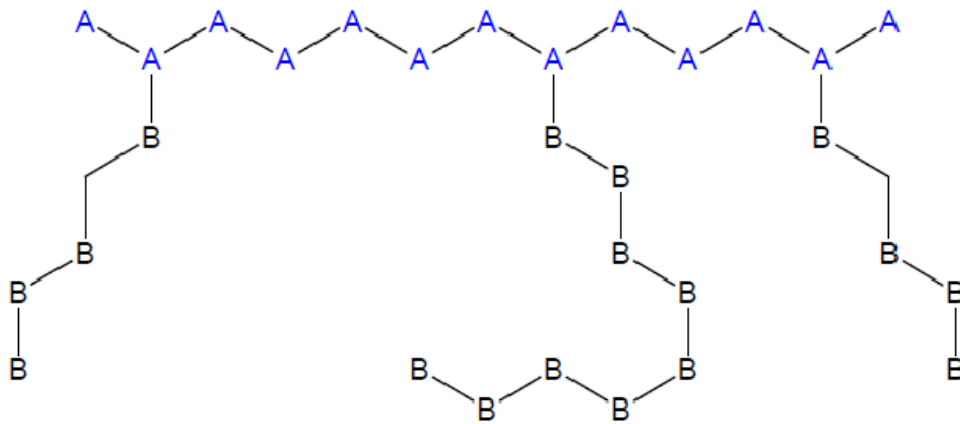
- le copolymère à blocs ou séquencé: comporte des séquences plus ou moins longues de A et de B



- le copolymère statistique (disposition au hasard) : les séquences A et B sont aléatoires

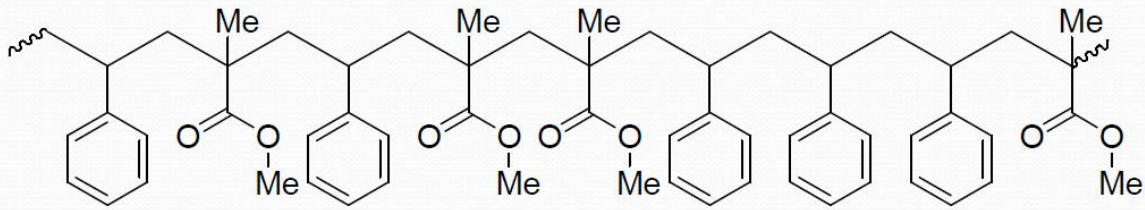


le copolymère greffé : fixation latérale de blocs B sur une chaîne principale formée de chaînons A ou l'inverse



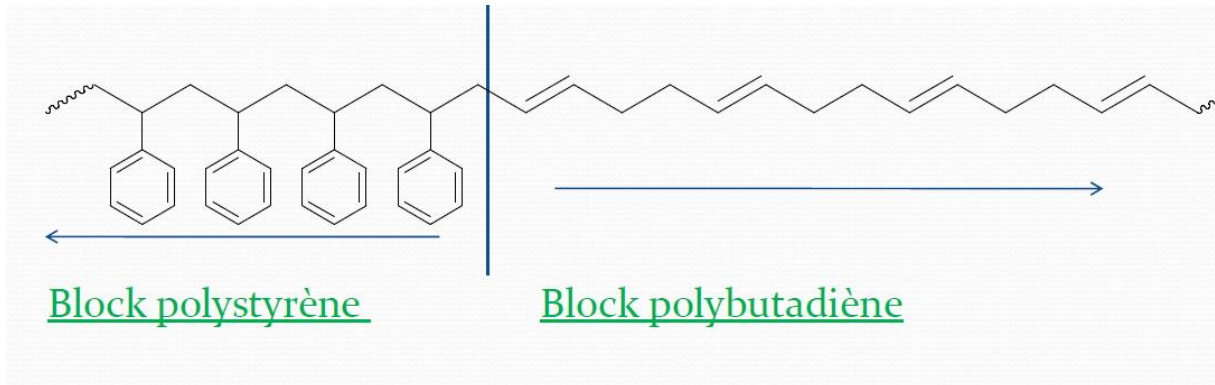
Si le polymère a été élaboré à partir de deux monomères différents A et B on dira qu'il s'agit d'un **copolymère**. Un copolymère statistique (random) ou on a une répétition aléatoire des unités monomériques : **---A-B-B-B-A-A-A-A-A-B-A-A---**

Exemple poly(styrène - co - méthacrylate de méthyle)



Copolymère séquencé (block) ou on a une répartition ordonnée en deux blocks (parfois trois) des unités monomériques

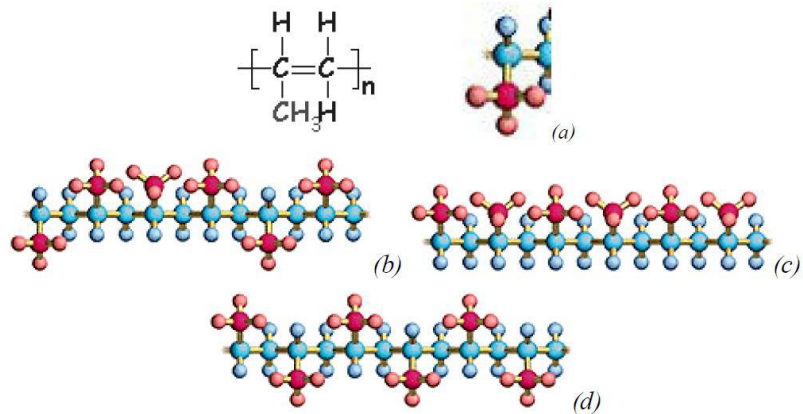
Exemple : poly(styrène - *bloc* - butadiène)



Classification selon les propriétés thermiques

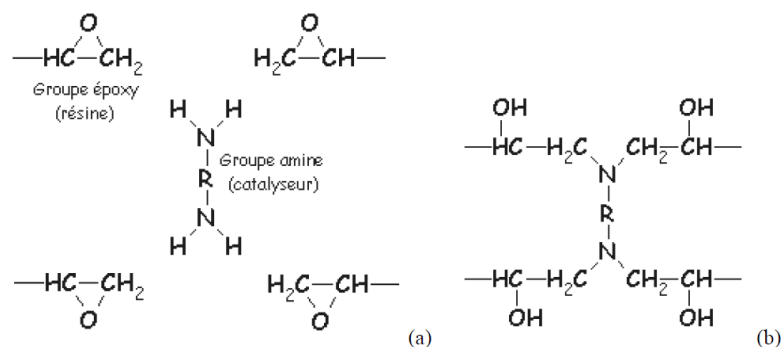
Les polymères peuvent être classés selon leurs propriétés thermiques. On distingue les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères

a). Les thermoplastiques : ils se ramollissent sous l'action de la chaleur et se durcissent en se refroidissant de manière réversible. La plupart des plastiques utilisés dans l'emballage sont des thermoplastiques, ce qui permet de les recycler. Les principaux thermoplastiques : Polyéthylène (PE), Polychlorure de vinyle (PVC), Polyéthylène téréphtalate (PET), Polypropylène (PP), Polystyrène (PS), Polyamide (PA).

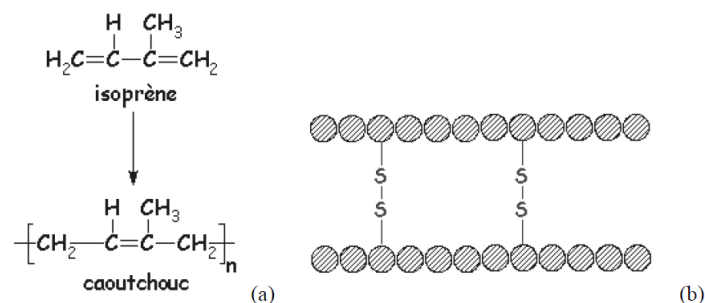


b). Thermodurcissables: sous l'action de la chaleur, ils se durcissent progressivement pour atteindre un état solide irréversible en formant un réseau tridimensionnel infusible et insoluble. Ces matières ne peuvent être recyclées.

Exemples: Polyuréthane (PUR), silicone, Polyesters insaturés (UP).

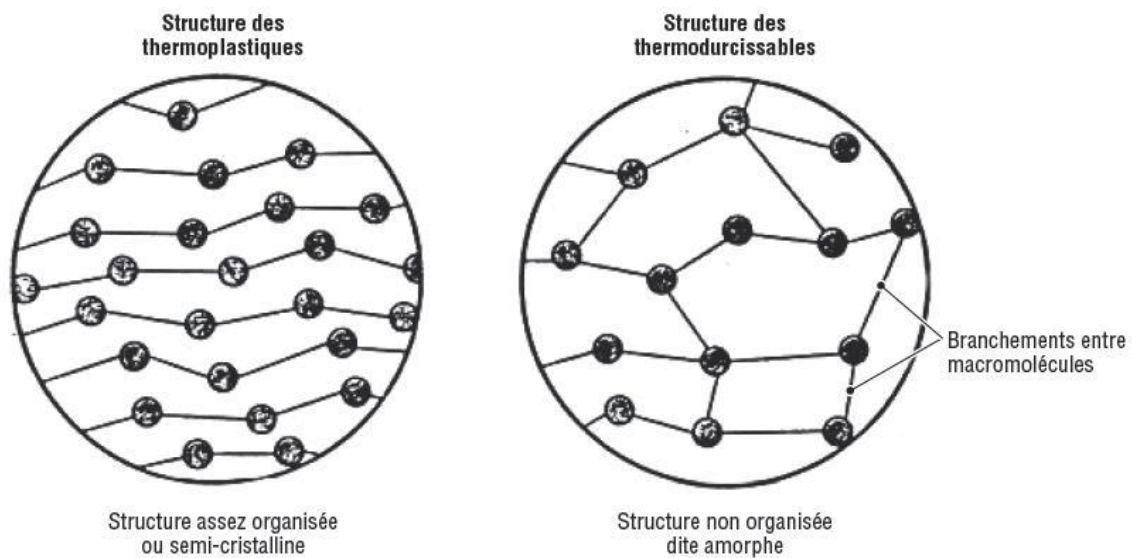


c). Elastomères : Les élastomères sont des polymères qui peuvent être étirés de plusieurs fois leur longueur d'origine, et reprendre leur forme initiale sans déformation permanente. Ils supportent de très grandes déformations avant rupture. Le terme de caoutchouc est un synonyme usuel d'élastomère.



Structure chimique des polymères

Les chaînes macromoléculaires résultent de l'assemblage d'unités de répétition. Cet assemblage est réalisé dans un réacteur à partir de petites molécules, appelées monomères, lors de l'opération dite de polymérisation. La réaction de polymérisation peut être de deux types : la polymérisation par étape (aussi appelée polycondensation ou polyaddition, selon qu'il y a ou pas départ de volatils, respectivement) et la polymérisation en chaînes. Polymérisations par étape et en chaînes sont caractérisées par des cinétiques différentes



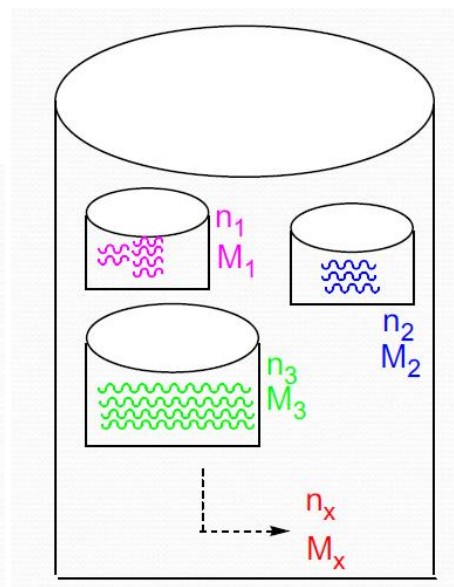
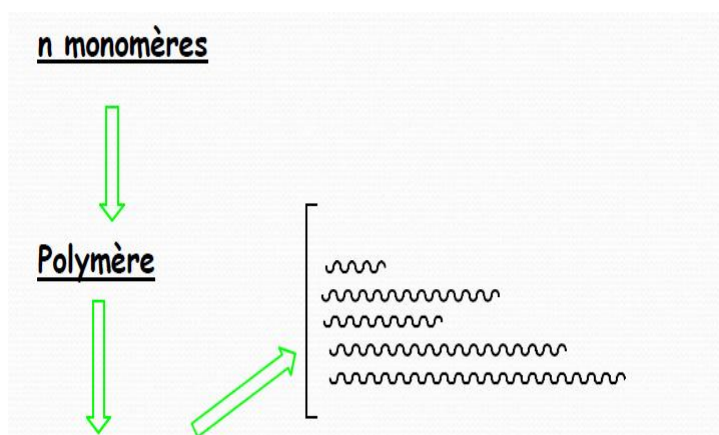
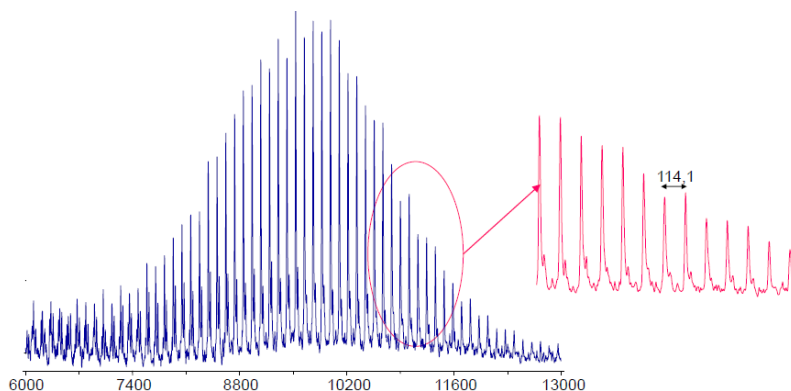
- Les thermoplastiques : les macromolécules sont emmêlées, enchevêtrées et sont si proches qu'elles s'attirent par des forces physiques électrostatiques. Cette structure est semi-cristalline proche de celle des métaux. Sous l'action de la chaleur, les molécules peuvent se déplacer et la matière passe à l'état fondu ;
- Les thermodurcissables : les macromolécules sont chimiquement liées par de petites molécules/liens. Une fois ces liaisons réalisées (réticulation), elles sont définitives. Un chauffage intensif détruirait toutes les molécules.

Masse moléculaire moyenne des polymères

Distribution des masses molaires (DMM)

La masse moléculaire d'un polymère n'est pas unique. Un polymère est constitué des molécules de différentes tailles caractérisées par une distribution des masses moléculaires. Quel que soit la technique de caractérisation, on ne peut déterminer qu'une valeur moyenne de la masse moléculaire d'un polymère.

Un échantillon polymère = mélange de nombreuses chaînes individuelles qui n'ont pas toutes la même longueur distribution des longueurs de chaîne et des masses molaires □ masses molaires moyennes.



Masse moléculaire moyenne en nombre Masse moléculaire moyenne en poids

$$\bar{m}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} m_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}$$

$$\bar{m}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} m_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} m_i N_i}$$

où N_i est le nombre des molécules ayant une masse m_i

☐ Masse molaire moyenne en nombre (\bar{M}_n) (g.mol⁻¹)

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

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

☐ Masse molaire moyenne en poids (\bar{M}_w) (g.mol⁻¹)

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

Va être influencé par les fortes masses molaires

☐ Degré de polymérisation moyen en nombre (\bar{DP}_n)

\bar{DP}_n : nombre moyen d'unités monomères par chaîne polymère

$$\bar{DP}_n = \frac{\sum_i i N_i}{\sum_i N_i}$$

← nombre total d'unités monomères
← nombre de macromolécules

$$\bar{M}_n = \bar{DP}_n \times M_0$$

Va être influencé par les faibles masses molaires

Concernant les masses moléculaires :

M < 1000 g/mol Molécule

1000 g/mol < M < 10000 g/mol Oligomère (petit polymère)

M > 10000 g/mol Macromolécule (grand polymère)

Chapitre III

Propriétés des polymères

III.1. Propriétés barrières

Mécanismes de transport Le transport de petites molécules telles que les gaz ou l'eau à travers un film polymère **dense** (c'est à-dire homogène, d'épaisseur constante et non poreux) se fait par un mécanisme de « dissolution-diffusion » en trois étapes :

- **Adsorption** des molécules de soluté sur la face amont de la membrane polymère
- **Diffusion** du perméant au sein de la matrice polymère
- **Désorption** des molécules à l'aval du film.

La première étape traduit l'affinité physique ou chimique du soluté pour le polymère.

L'étape de diffusion, quant à elle, reflète la mobilité du perméant au sein de la membrane polymère.

III.1.1. Principe de la perméation

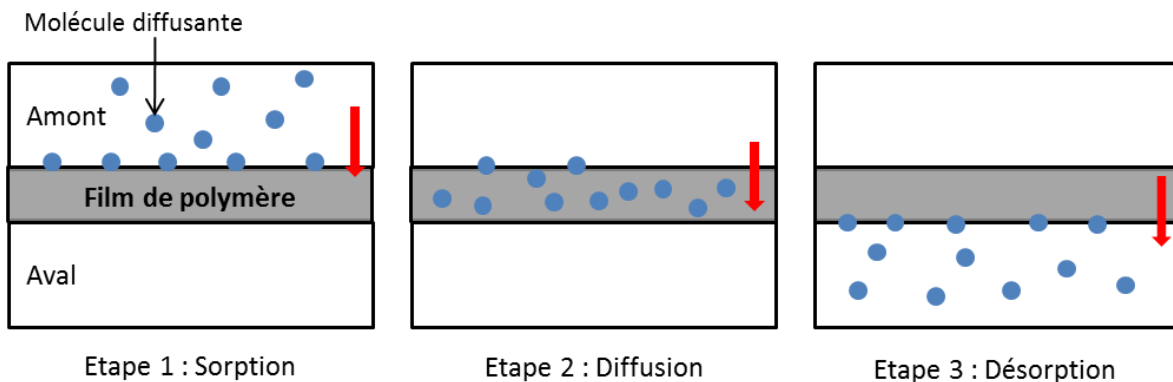


Figure : Schéma du principe de la perméation en 3 étapes

III.1.2. Mécanismes de transport

La force motrice des phénomènes de diffusion est l'existence **d'un gradient de concentration** en molécules diffusantes qui s'exerce entre les deux faces de la membrane ; les molécules de soluté vont diffuser des points de forte concentration vers ceux de plus faible concentration de façon à ce qu'il y ait in fine un équilibre de part et d'autre de la membrane.

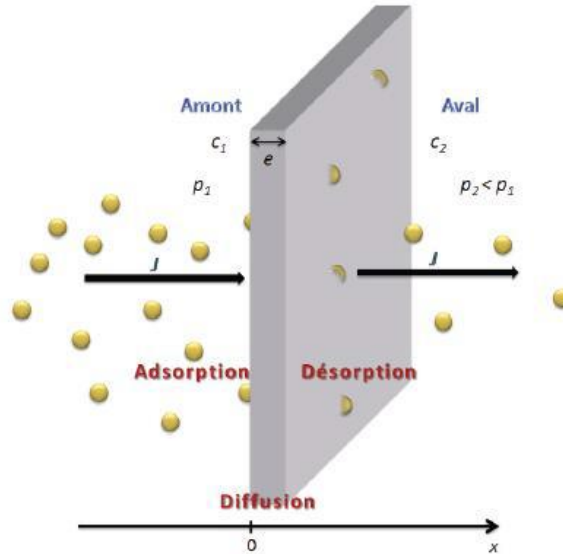


Figure: Schéma du mécanisme de diffusion unidirectionnelle à travers un film polymère

Dans la plupart des cas, le transport de petites molécules à travers une membrane polymère est régi par les lois de Fick. Dans un transport **Fickien**, les étapes d'adsorption et de désorption sont considérées comme instantanées, et c'est alors l'étape de diffusion au sein de film polymère qui devient l'étape gouvernant le transport.

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

j : Flux d'espèces diffusantes par unité de temps et par unité de surface ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

c : Concentration volumique locale de l'espèce diffusante (cm^3)

D : Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

La **seconde loi de Fick** décrit les phénomènes ayant lieu en un point donné au cours du temps

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)$$

Équation 1 - 2 : 2^{nde} loi de Fick

Les matériaux polymères sont plus ou moins perméables aux petites molécules telles que l'eau (à l'état vapeur et à l'état liquide), les gaz permanents (O_2 , He, H_2 , CH_4 , etc.) ou encore

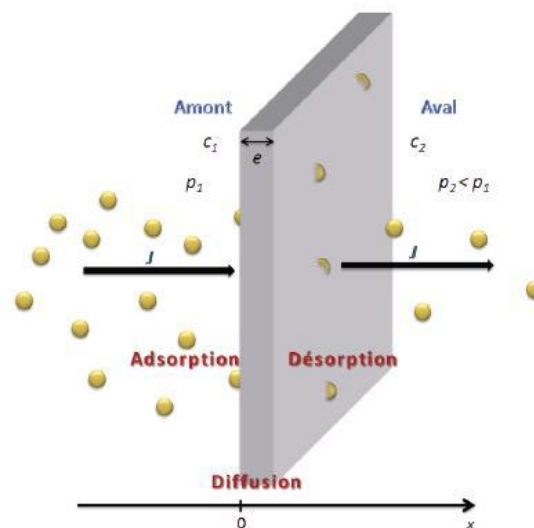
les composés organiques. La théorie nous montre que ce processus résulte de l'enchaînement séquentiel de deux phénomènes. Un premier phénomène, de nature thermodynamique, qui se manifeste par l'adsorption des petites, molécules à la surface d'un matériau. Un deuxième, d'ordre cinétique, renseigne quant à lui sur la diffusion de ces petites molécules à l'intérieur du matériau. Ce phénomène, appelé mécanisme de dissolution-diffusion, est généralement caractérisé par trois paramètres : Le coefficient de solubilité (**S**) , le coefficient de diffusion (**D**) et le coefficient de perméabilité (**P**)

Les différents paramètres, **S**, **D** et **P**, peuvent être déterminés expérimentalement par des expériences de sorption et/ou de perméation. Une expérience de sorption va permettre de déterminer les coefficients de diffusion et de solubilité, alors qu'une expérience de perméation va permettre de déterminer les coefficients de perméabilité et de diffusion.

III.1.3. Grandeurs caractéristiques décrivant les phénomènes de transport

Les trois paramètres caractéristiques du transport de petites molécules dans un film dense sont les coefficients de perméabilité P , de diffusion D , et de solubilité S . Dans le cas d'un transport Fickien, ces trois paramètres sont reliés par l'équation suivante :

$$P = D \times S$$



Coefficient de perméabilité (**P**)

Si l'on considère le transport de petites molécules de gaz ou de vapeur à travers un polymère d'épaisseur e soumise à un gradient de pression (pression $P1$ en amont et $P2$ en aval), on peut

définir le coefficient de perméabilité P à partir du flux d'espèces diffusantes J et du gradient de pression par l'équation suivante :

$$P = \frac{e \times J}{(p_1 - p_2)}$$

Le coefficient de perméabilité P caractérise donc la facilité avec laquelle le gaz traverse un film polymère quand celle-ci est soumise à un gradient de pression. Il dépend de la nature du polymère, du type de gaz étudié et de la température. L'unité la plus couramment utilisée pour l'exprimer est le Barrer.

Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion D caractérise la vitesse de déplacement aléatoire des molécules au sein de polymère ; il s'exprime en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Il traduit l'aptitude du perméant à se déplacer dans le polymère. D est un paramètre cinétique.

Si l'on considère le transport de petites molécules à travers un polymère d'épaisseur e soumise à un gradient de concentration (concentrations C_1 en amont et C_2 en aval) et à une variation linéaire de la concentration dans l'épaisseur du film, on peut, en régime stationnaire, par intégration de la première loi de Fick, exprimer la valeur de D grâce au flux J selon l'équation suivante :

$$D = \frac{J \times e}{(c_1 - c_2)}$$

Avec :

- J : flux (en $\text{cm}_{STP}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).
- e : épaisseur du film (en cm).
- c : concentration (en $\text{cm}_{STP}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$). Avec c_1 et c_2 les concentrations respectivement en amont et en aval.

Coefficient de solubilité

Le coefficient de solubilité S traduit l'affinité du pénétrant pour le film polymère, c'est un paramètre thermodynamique. A une température donnée, la concentration C d'espèces dissoutes à l'équilibre dans un polymère est reliée à la pression P selon l'équation suivante :

$$S = \frac{c}{p}$$

Avec :

- c : Concentration en espèce dissoute (en $\text{cm}_{STP}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$).
- p : Pression (en cm_{Hg}).
- S : solubilité en $\text{cm}_{STP}^3 \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{cm}_{Hg}^{-1}$

Sauf dans le cas idéal, S n'est pas toujours constant avec l'augmentation de l'humidité (ou activité de l'eau). En effet, des expériences de sorption permettent de déterminer ce coefficient en traçant l'évolution de la concentration de molécules adsorbées à l'équilibre des différentes pressions. Cette représentation est appelée isotherme de sorption. L'appellation isotherme provient du fait que les mesures expérimentales s'effectuent à température constante.

Tableau : Valeurs de coefficient de perméabilité de polymères communément rencontrés en industrie

	Coefficient de perméabilité (Barrer*)			
	N ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ O
LDPE ¹⁻¹	0,97	2,93	12,67	91
HDPE ¹⁻¹	0,15	0,40	0,36	12
PS ¹⁻¹	0,79	2,67	10,53	1120
PP ¹⁻¹	0,44	2,27	9,20	68
PC ¹⁻²	0,27	1,33	8,00	1333
PET ¹⁻³	0,005	0,04	0,27	133
PA Nylon 6 ¹⁻¹	0,0095	0,038	0,088	0,185

* 1 Barrer = $10^{-10} \text{ cm}_{(STP)}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}_{Hg}^{-1}$

III.1.4. Techniques expérimentales

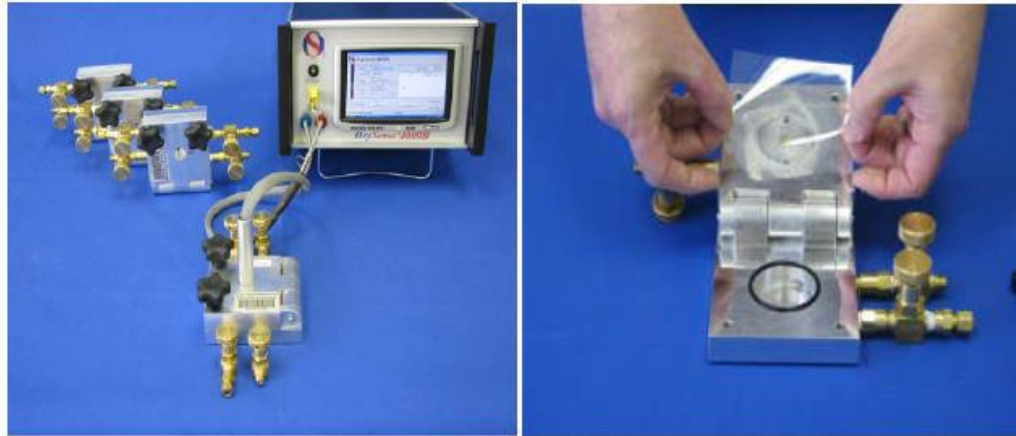


Figure : Dispositif OxySense 4000B équipé d'une chambre de perméation

$$OP = \frac{OTR \times e}{\Delta P}$$

Où, OP est le coefficient de perméabilité à l'oxygène ($\text{mL m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$), OTR est le taux de transmission d'oxygène ($\text{mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), e est l'épaisseur du film (m) et ΔP , la différence de pression partielle à l'oxygène (Pa).

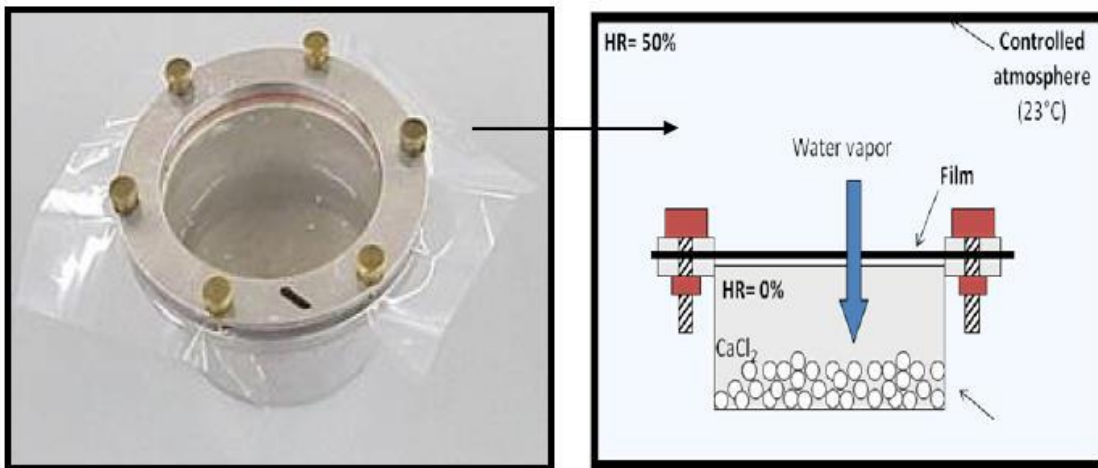


Figure : Dispositif expérimental utilisé lors des essais de la perméabilité à la vapeur d'eau sous la norme ISO 7783

Où, **WVP** est le coefficient de perméabilité à la vapeur d'eau exprimée en $\text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, WVTR est le débit de transmission de la vapeur d'eau en $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, e est l'épaisseur du film en m et

ΔP , la différence de pression partielle de la vapeur d'eau en Pa. Taux de transmission de vapeur d'eau (WVTR)

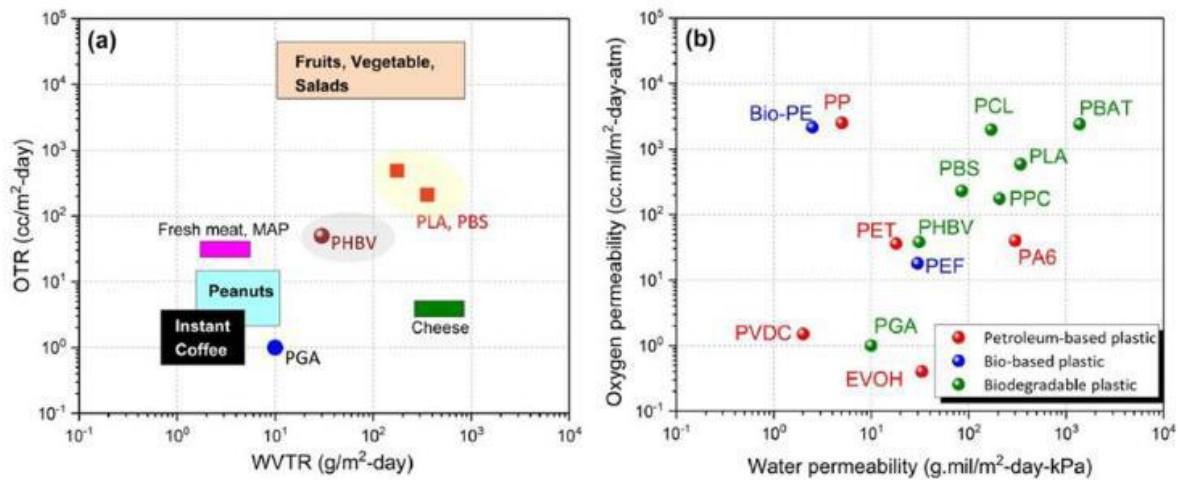


Figure : (a) Gamme de perméabilité requise pour différentes applications en emballage alimentaire et comparaison des taux de transmission de dioxygène et de vapeur d'eau de films de 25 μm de polymères biodégradables. (b) Perméabilité au dioxygène et à la vapeur d'eau de différents polymères.

III.2. Propriétés mécaniques

Lors de la réalisation d'essais mécaniques, le choix de la direction de sollicitation peut s'avérer primordial. En effet, il conditionne souvent le domaine de validité de la loi de comportement obtenue. On peut classer les directions de sollicitation en deux grandes catégories : les sollicitations uniaxiales et les sollicitations multiaxiales. On parle alors d'essai "uniaxial" ou d'essai "multiaxial". Les principaux essais utilisés sont :

- La traction-compression
- La torsion
- La flexion
- La résilience : résistance aux chocs

Essai de Traction mécanique

La traction est l'essai le plus couramment utilisé sur les métaux. Toutefois, les déformations atteintes par ce type d'essai sont limitées par la rupture du matériau (en traction), et par le flambage de l'éprouvette (en compression). Ce type d'essai est donc principalement utilisé pour obtenir une loi de comportement simple et rapide en traction, ou pour solliciter

cycliquement le matériau en traction-compression, à faibles déformations, et obtenir une loi de comportement en fatigue .

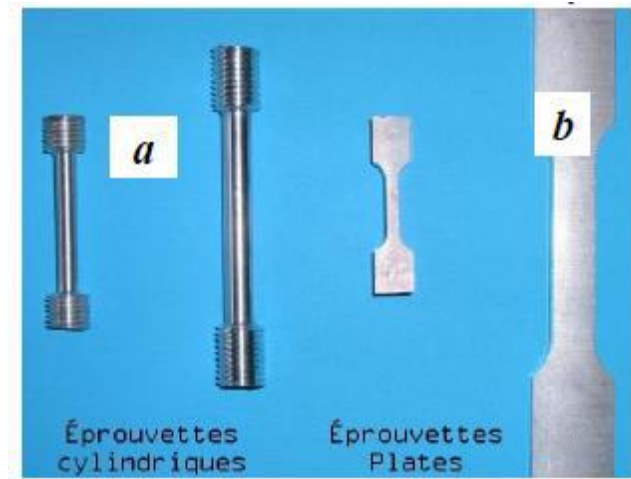
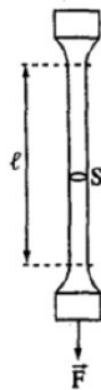


Figure : Éprouvettes de traction d'un (a) matériau métallique, (b) matériau polymère ou composite



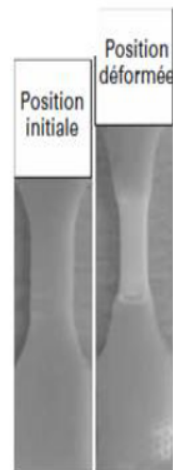
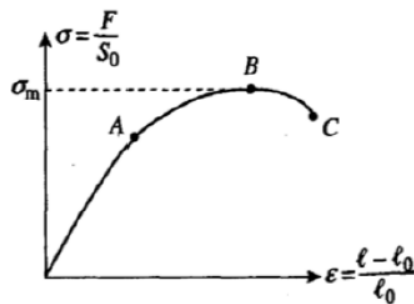
Essai de traction

Propriétés mécaniques



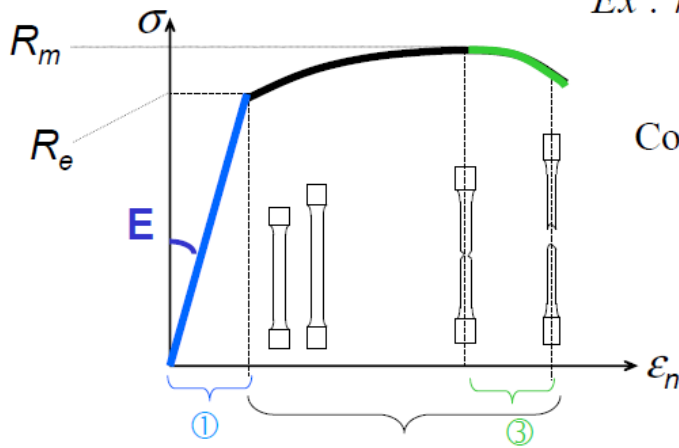
$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad \text{: contrainte}$$

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad \text{: allongement relatif}$$



module d'élasticité selon : $E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\frac{F}{S_0}}{\frac{l - l_0}{l_0}}$

Ex : matériau ductile (Figure 11)

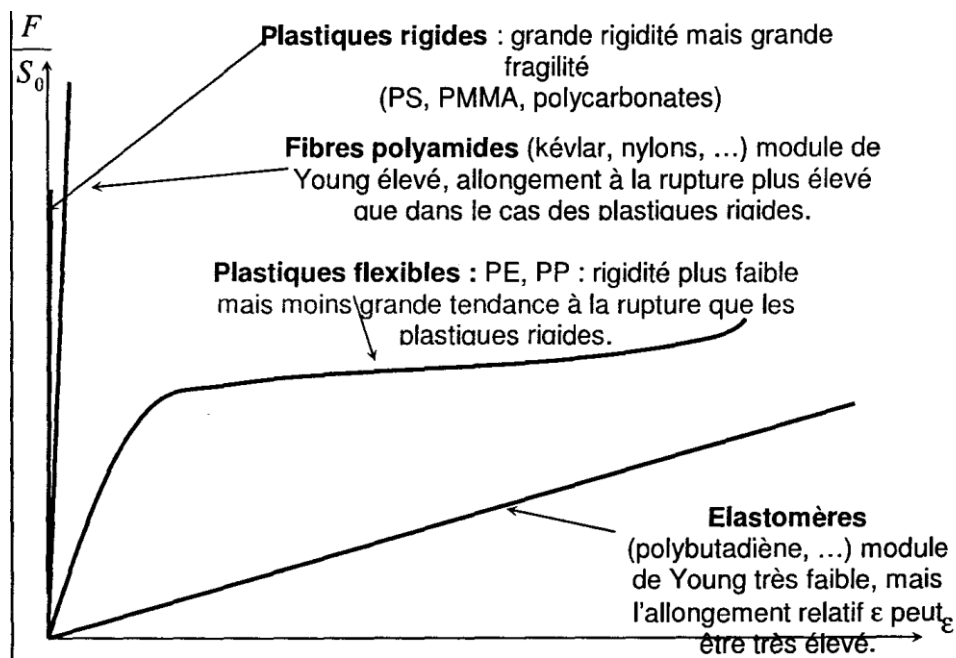


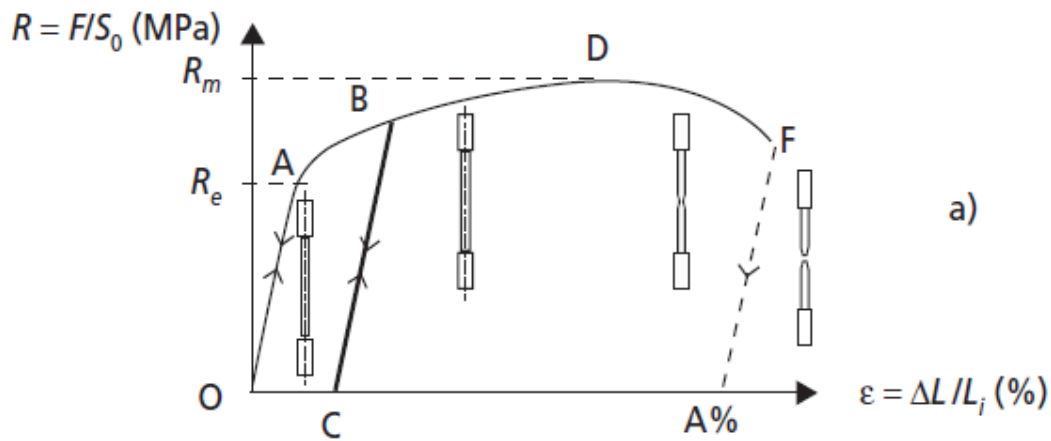
Contrainte nominale : $\sigma_n = F / S_0$

Déformation nominale :

$$\epsilon_n = \Delta L / L_0$$

- ① domaine élastique (déformation réversible)
- ② domaine plastique (déformation irréversible)
- ③ striction puis rupture (déformation irrémédiable)





Figure– Schématisation de l’essai de traction

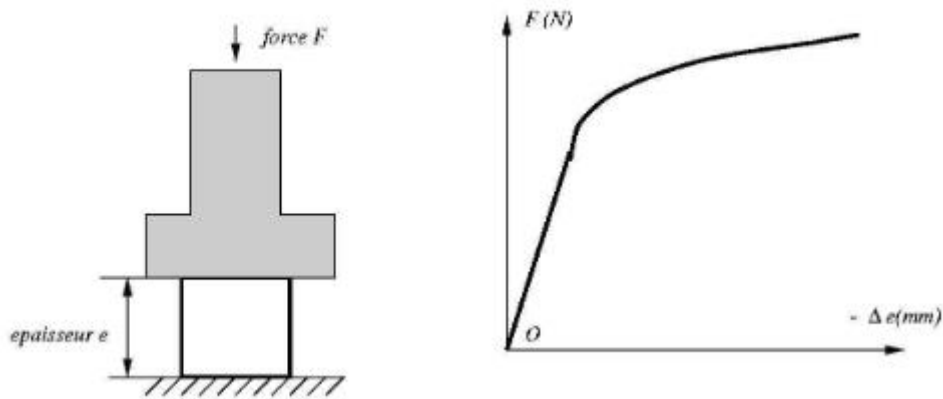


Figure : Schématisation de l’essai de compression

C’est avec un essai de traction que l’on obtient les plus importantes caractéristiques mécaniques. Cet essai permet de déterminer le comportement du matériau soumis à un effort d’extension et d’établir les caractéristiques mécaniques dans le but de connaître le comportement de ce même matériau, sous les diverses sollicitations simples que peut subir la pièce mécanique. Une éprouvette est soumise à un effort d’extension progressif généralement jusqu’à rupture. Un diagramme, enregistré sur une machine, donne l’ensemble des charges ainsi que l’allongement correspondant.

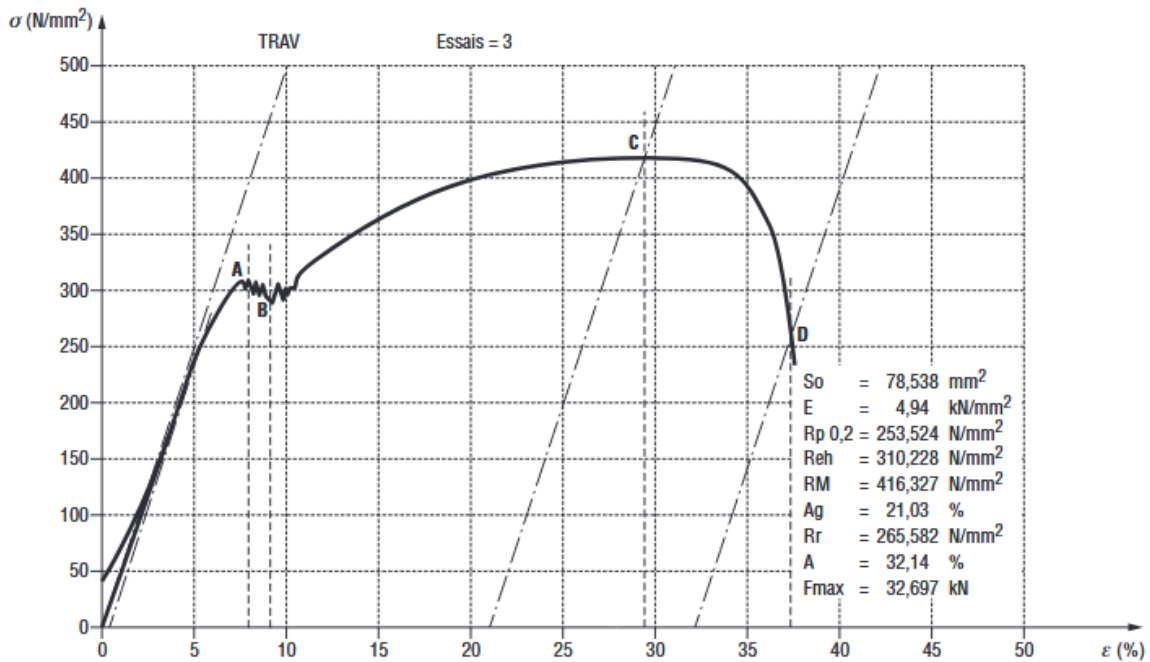


Figure : Courbe caractéristique d'un essai de traction

Zone OA : zone de déformation élastique : Cette zone fait apparaître un comportement quasi linéaire où les allongements sont proportionnels aux efforts (ou contraintes). Si l'effort est interrompu, le matériau retrouvera sa longueur initiale. Il n'y a pas de changement de structure. Le point A correspond à la résistance élastique R_e .

Zone AB : palier plastique : Il est plus ou moins apparent en fonction des matériaux. Plus le matériau est dur, moins ce palier sera perceptible.

Zone BC : zone de déformation plastique. On dit aussi « déformation permanente » car, si l'effort est interrompu, le matériau gardera une déformation résiduelle. On remarque aussi des allongements qui ne sont plus proportionnelles aux efforts. C'est une zone de raffermissement et d'écrouissage qui rend le matériau plus fragile. Le point C correspond à la résistance maximum R_m .

Zone CD : zone de rupture. Les efforts décroissent rapidement avec un allongement important et il y a rupture. Les matériaux qui ont une zone plastique sont des matériaux ductiles (aluminium, cuivre, acier doux). Ceux qui n'ont pas de palier plastique sont des matériaux fragiles (verre, aciers trempés).

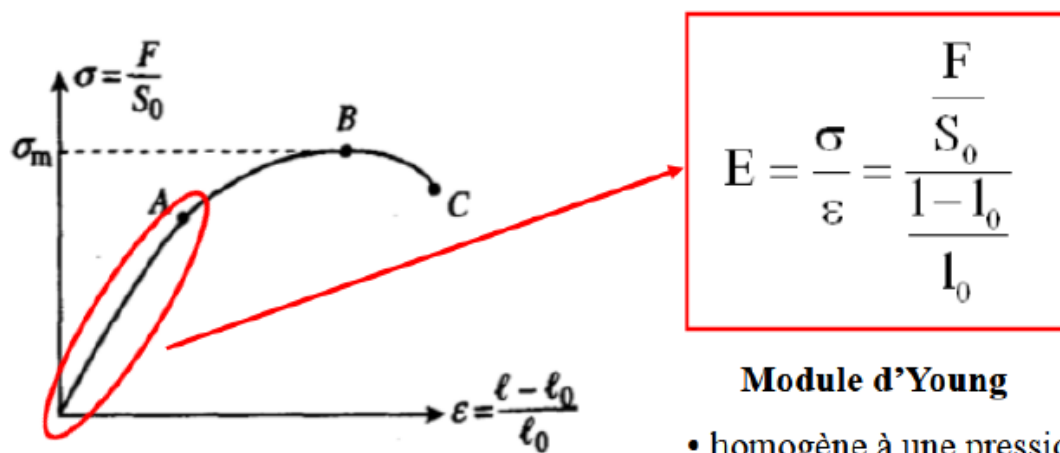
C'est avec un essai mécanique de traction que l'on obtient les plus importantes caractéristiques mécaniques. Cet essai permet de déterminer le comportement du matériau

soumis à un effort d'extension et d'établir les caractéristiques mécaniques dans le but de connaître le comportement de ce même matériau, sous les diverses sollicitations simples que peut subir la pièce mécanique.

Une éprouvette est soumise à un effort d'extension progressif généralement jusqu'à rupture. Un diagramme, enregistré sur une machine, donne l'ensemble des charges ainsi que l'allongement correspondant

Pour les principales caractéristiques mécaniques qu'on peut tirer de la courbe de traction. Nous pouvons citer :

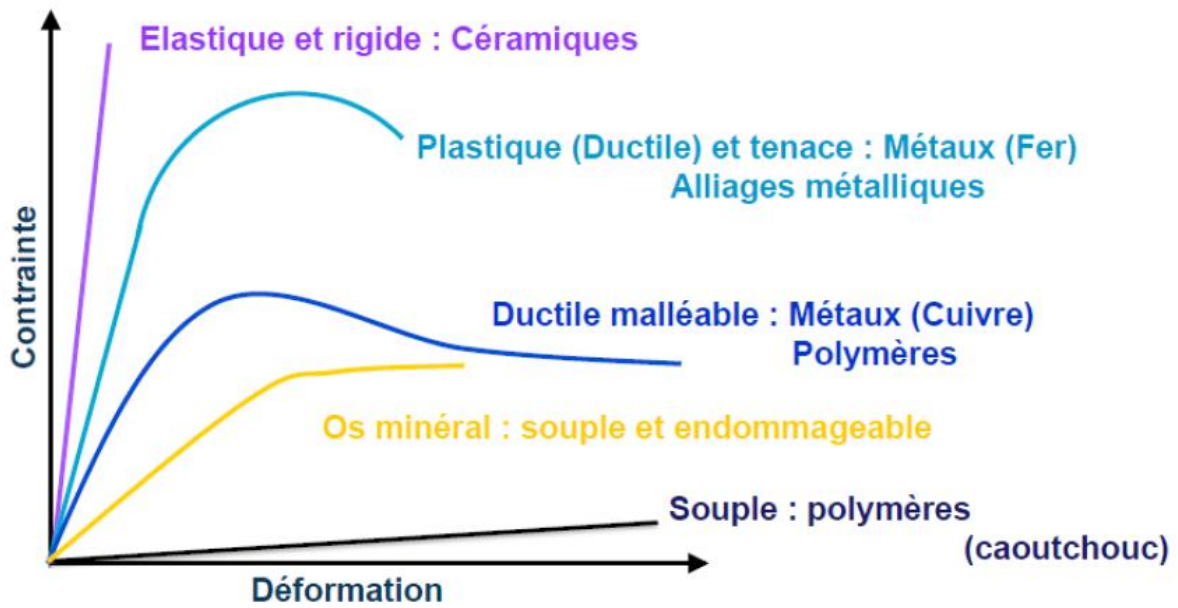
- le module de Young : E (Mpa), module d'élasticité longitudinale ;
- la résistance à la rupture par traction : R (Mpa) ;
- la résistance élastique R_e avec $R_e < R$;
- l'allongement % : $A \% = 100 (L - L_0)/L_0$;
- le coefficient de Poisson : ν avec ($\nu = 0.3$ pour les métaux).



Module d'Young

- homogène à une pression
- exprimé en MPa

Plus le module d'Young est élevé, plus le matériau est rigide



Torsion

L'essai de torsion permet d'avoir accès à une loi de comportement pour de grandes déformations, sans problèmes de frottement entre l'éprouvette et l'outil. Cependant, la déformation et la contrainte ne sont pas homogènes le long du rayon de l'éprouvette. On utilise donc parfois un cylindre à paroi mince comme éprouvette

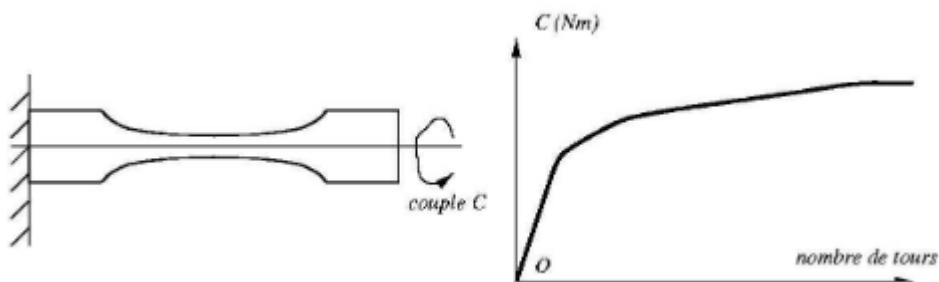


Figure : Schématisation de l'essai de torsion

La résilience : résistance aux chocs

Le choc est l'application d'une sollicitation mécanique à grande vitesse et à une énergie élevée produisant la rupture d'une éprouvette en une fraction de seconde. Il permet de déterminer la fragilité d'un matériau, cette dernière étant d'avantage synonyme de faible

allongement que de faible énergie de rupture. L'éprouvette, supportée comme une poutre en console verticale, est rompue par un seul choc de percuteur, la ligne de choc étant située à distance fixe du serrage de l'éprouvette.

La résilience est l'aptitude que possède un métal à résister aux chocs. Le principe de l'essai consiste à rompre d'un seul coup de mouton pendule une éprouvette entaillée en son milieu et reposant sur deux appuis. On mesure l'énergie absorbée dont on déduit la résilience. Suivant la forme de l'entaille de l'éprouvette, on qualifiera les différents essais de résiliences. Plus la résilience est faible, plus le matériau est fragile (verre, acier trempé).

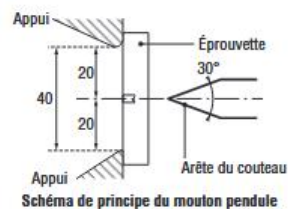
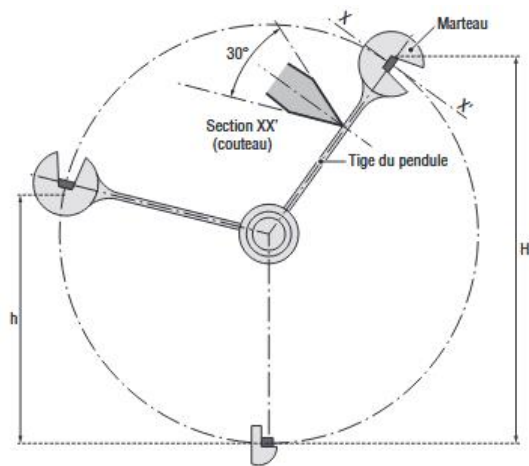
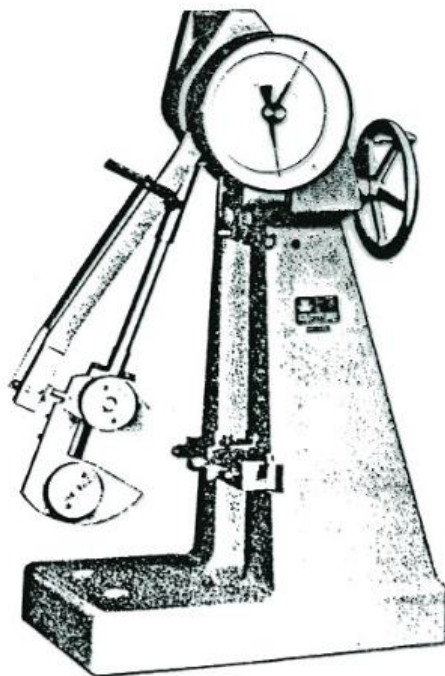
$$a_k = \frac{A_k}{b_k \times h} \times 10^{-3}$$

a_k : Résilience de l'éprouvette sans entaille ;

A_k : Energie cinétique pour rompre l'éprouvette sans entaille en joules ;

b_k : Largeur restante de l'éprouvette en millimètres ;

h : Epaisseur de l'éprouvette en millimètre.



Le principe de l'essai consiste à rompre d'un seul coup de mouton pendule une éprouvette entaillée en son milieu et reposant sur deux appuis. On mesure l'énergie absorbée dont on déduit la résilience. Suivant la forme de l'entaille de l'éprouvette, on qualifie les différents essais de résiliences.

III.3. Propriétés optiques

La lumière est décrite selon la dualité onde-corpuscule, c'est-à-dire comme une onde électromagnétique de longueur d'onde λ et de fréquence ν et comme des corpuscules, les photons. L'énergie des photons s'exprime selon la relation de Planck-Einstein

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

Avec h la constante de Planck ($6,63.10^{-34}$ J.s) et c la vitesse de la lumière dans le vide ($\approx 3.10^8$ m.s⁻¹).

Lors de l'interaction linéaire entre la lumière d'intensité modérée et un milieu d'indice de réfraction linéaire n , plusieurs phénomènes sont observés :

- L'absorption par le milieu
- La transmission à travers le milieu
- La réflexion se produisant aux interfaces air/milieu
- La diffusion par le milieu
- La réfraction (éventuellement, en fonction de l'angle d'incidence de la lumière)

La transparence

La transparence d'un matériau est sa capacité à laisser passer la lumière en l'absence de diffusion. Les matériaux transparents ont une transmission élevée et une diffusion faible, à l'inverse des matériaux dits translucides qui sont caractérisés par une importante diffusion et une transmission faible comme schématisé sur la Figure



Figure : Illustration de la transmission de la lumière dans le cas a) d'un matériau translucide avec une forte diffusion et b) d'un matériau transparent avec une faible diffusion

La transmission de la lumière

Suivant qu'ils transmettent plus ou moins bien la lumière, on classe les matériaux en trois catégories :

- transparents (le verre, le plexiglas, etc.) ;
- translucides (certains verres et matières plastiques) ;
- opaques (la grande majorité des matériaux).

III.4. Propriétés électriques et électroniques

Ces propriétés dépendent de la nature du matériau. La propriété de conduire ou non l'électricité est caractérisée par la résistivité électrique. Les matériaux sont alors classés en trois catégories : les matériaux isolants, semi-conducteurs ou conducteurs. Le cuivre est le matériau de base de l'industrie électrique. Le silicium, celui de l'industrie électronique. Le tableau 4 donne quelques comparaisons de propriétés électriques de divers matériaux.

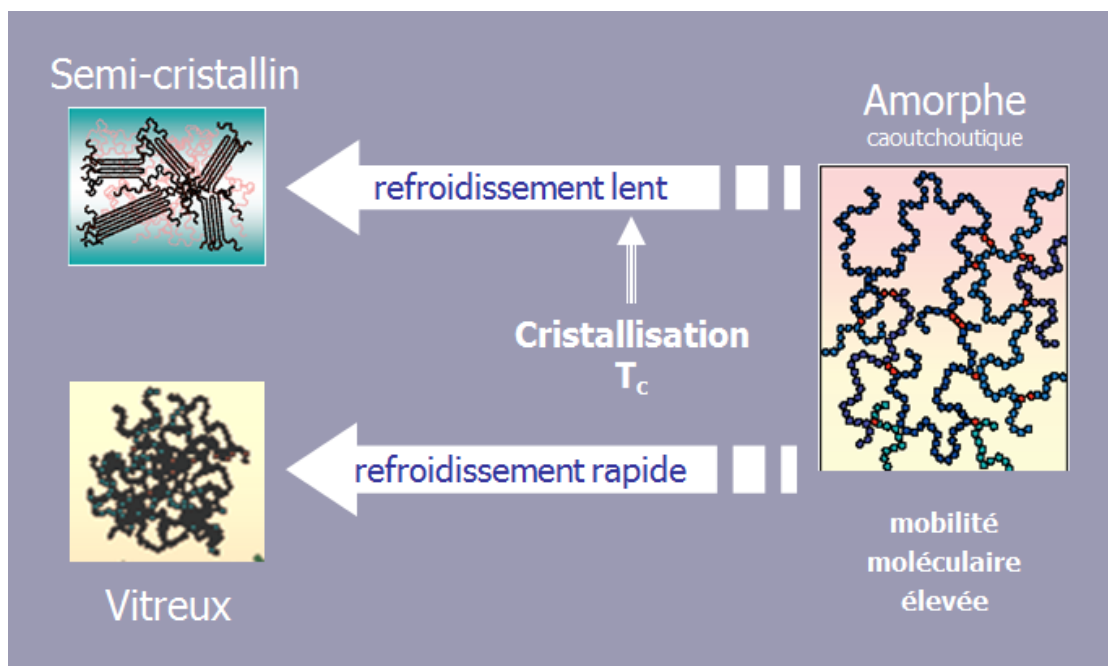
Tableau : Comparaison de propriétés électriques de divers matériaux

Résistivité en Ωcm	Matériau	Nature
10^{17} 10^{14} $> 10^1$	Polystyrène Nylon Plexiglas verre	Isolant
10^6	Silicium pu	Semi-conducteur
10^{-5} 3.10^{-6} $1,7.10^{-6}$ $1,5.10^{-6}$	Fer pur Aluminium Cuivre Argent	conducteur

III.5. Propriétés thermiques

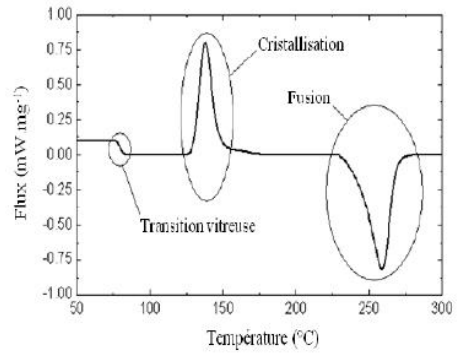
Propriétés thermiques par DSC

Lorsque l'on refroidit un polymère amorphe depuis l'état fondu, la thermodynamique indique que le matériau peut cristalliser à une température de cristallisation T_c : on obtient alors un polymère semi-cristallin. Si la vitesse de refroidissement est trop rapide pour permettre la cristallisation, le matériau conserve son état désordonné jusqu'à une température de transition vitreuse, T_g où la mobilité moléculaire n'est plus suffisante pour permettre la formation de zones cristallines : à cette température T_g le matériau passe dans un état hors d'équilibre, l'état vitreux.

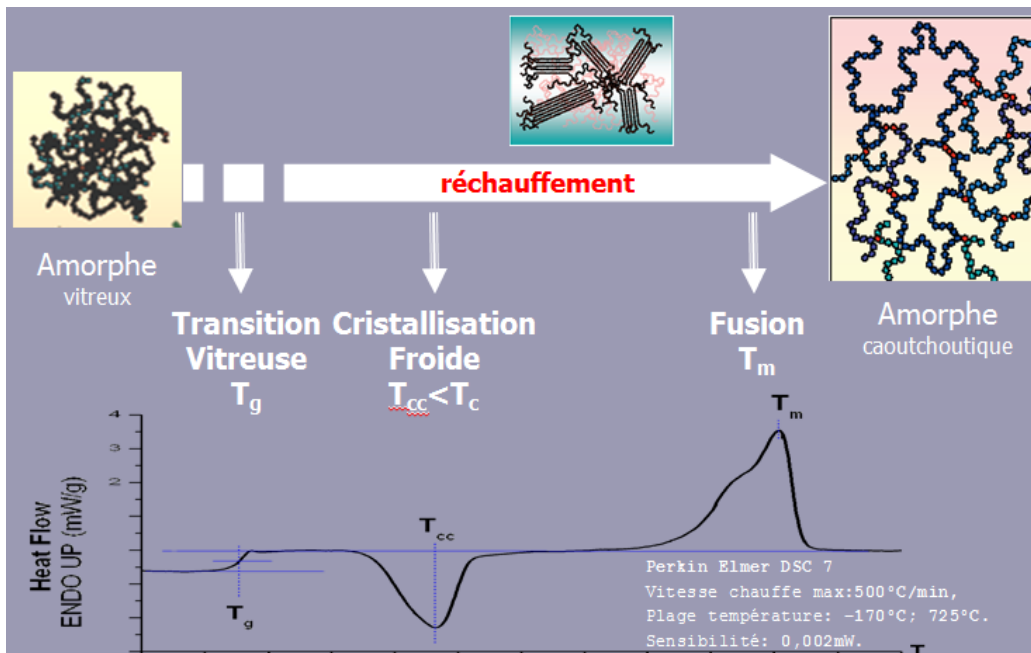


Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Propriétés thermiques



Cellule de l'appareil de DSC



A partir de l'état vitreux, lors du réchauffement les chaînes polymères vont récupérer leur mobilité moléculaire à une température dite de transition vitreuse. Au fur et à mesure que la température augmente une cristallisation de nature différente peut avoir lieu à une température $T_{cc} < T_c$. Il s'agit de la cristallisation froide. Les zones cristallisées vont fondre à une température T_m . Le matériau retrouve son caractère amorphe caoutchoutique initial. Sur la figure ci-dessus, un thermogramme obtenu par DSC qui montre les trois transitions thermiques. La T_g est présentée comme une marche, la cristallisation est observée comme un pic exothermique et enfin la fusion comme un pic endothermique.

La figure ci-dessous montre un graphique DSC pour un échantillon de polyéthylène téréphtalate (PET), Le graphique illustre les événements thermiques exothermiques et endothermiques qui se sont produits lors d'un balayage de température de 50 °C à 300 °C. Le changement d'étape endothermique (transition vitreuse) se produit d'abord dans le balayage, suivi d'un pic exothermique dû à la cristallisation «à froid», qui est ensuite suivi du pic endothermique dû à la fusion.

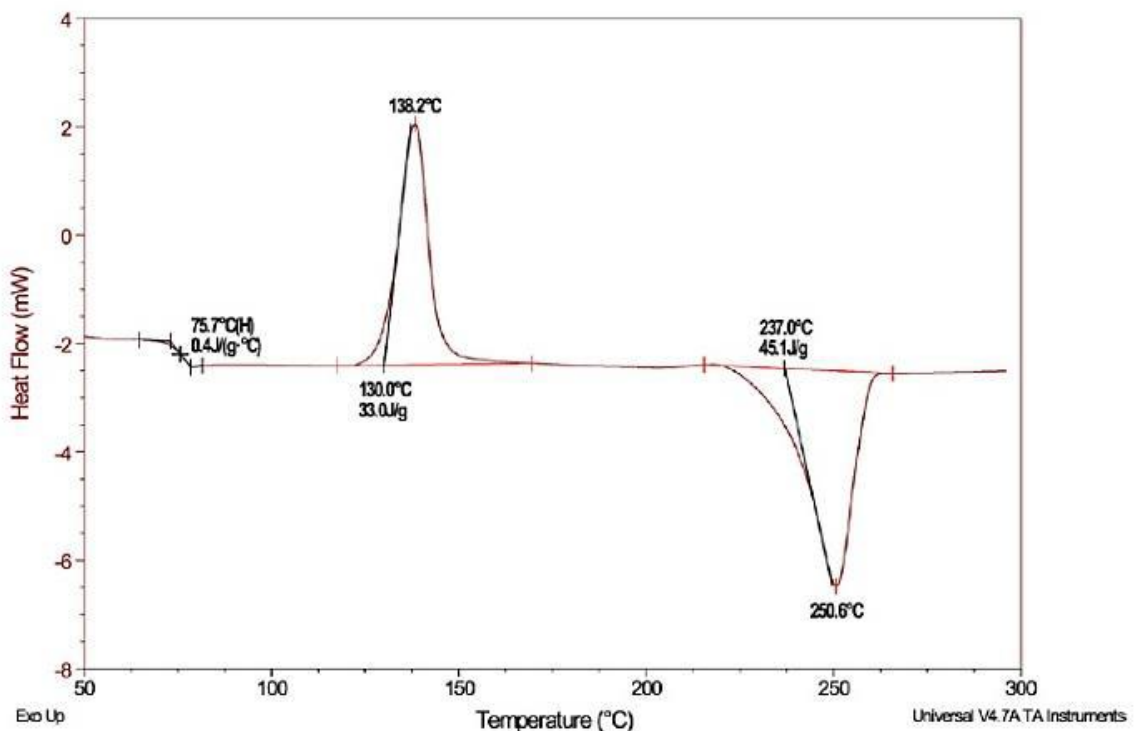
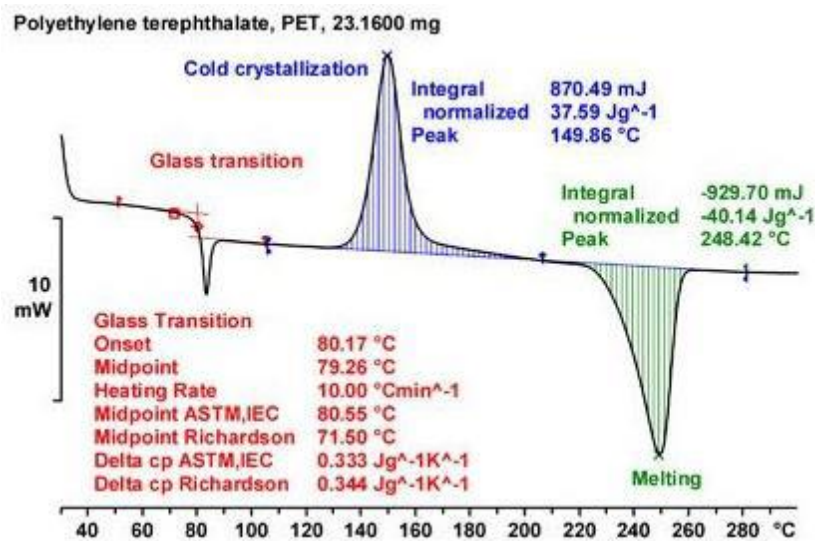


Figure : Thermogramme DSC du polyéthylène téréphtalate : flux thermique en fonction de la température.

Le pourcentage ou le taux de cristallinité

Le taux de cristallinité peut être déterminé à partir de la DSC selon l'équation suivante :

$$\chi (\%) = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_0} \cdot 100$$



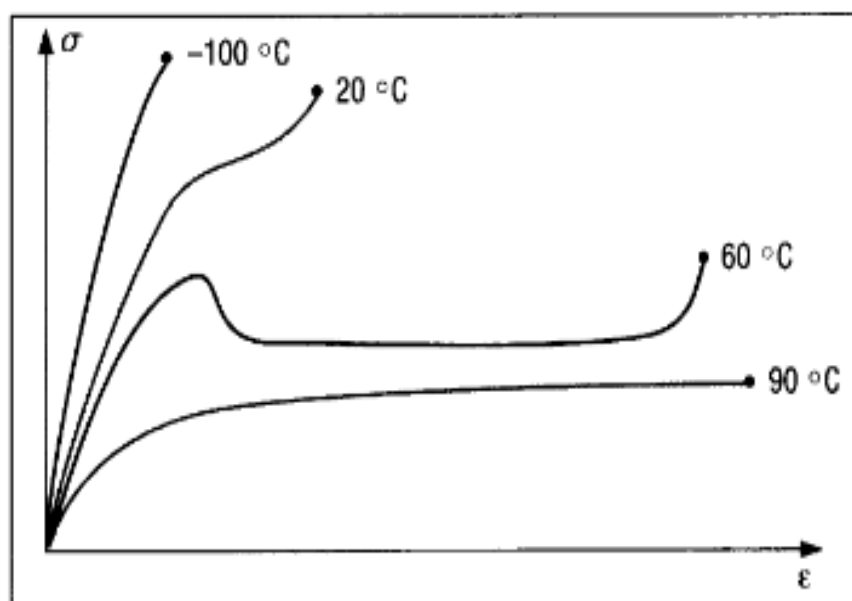
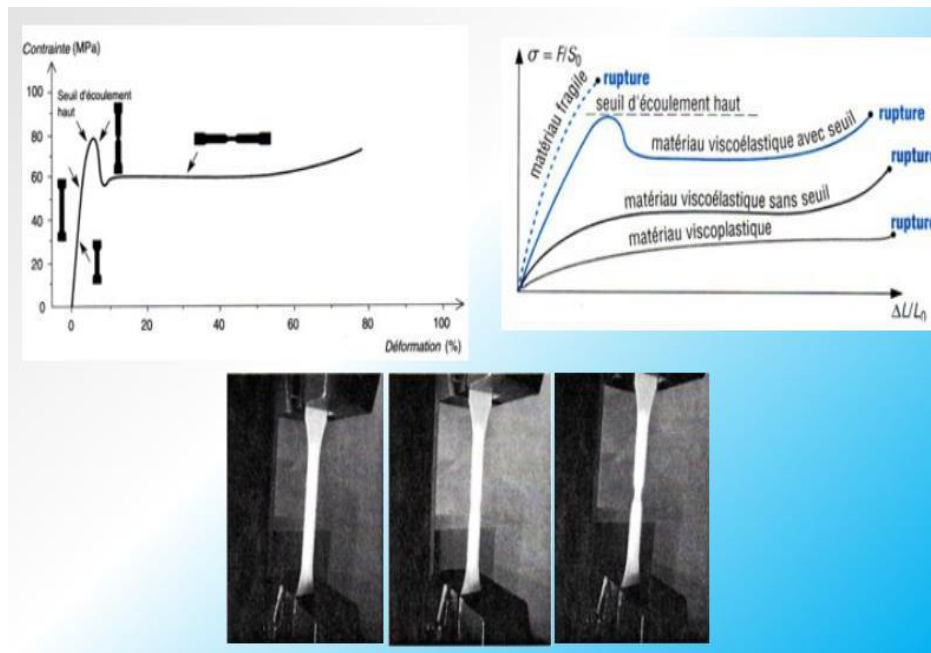
L'indice ou le taux de cristallinité χ , ΔH_f : est l'enthalpie de fusion (J/g) calculée à partir du pic de fusion dans la courbe DSC ΔH_0 : est la chaleur de fusion pour un polymère complètement cristallin (exemple pour PLA on a $\Delta H_0 = 93,1$ J/g). Pour un PHBV complètement cristallin ($\Delta H_0 = 109$ J/g)

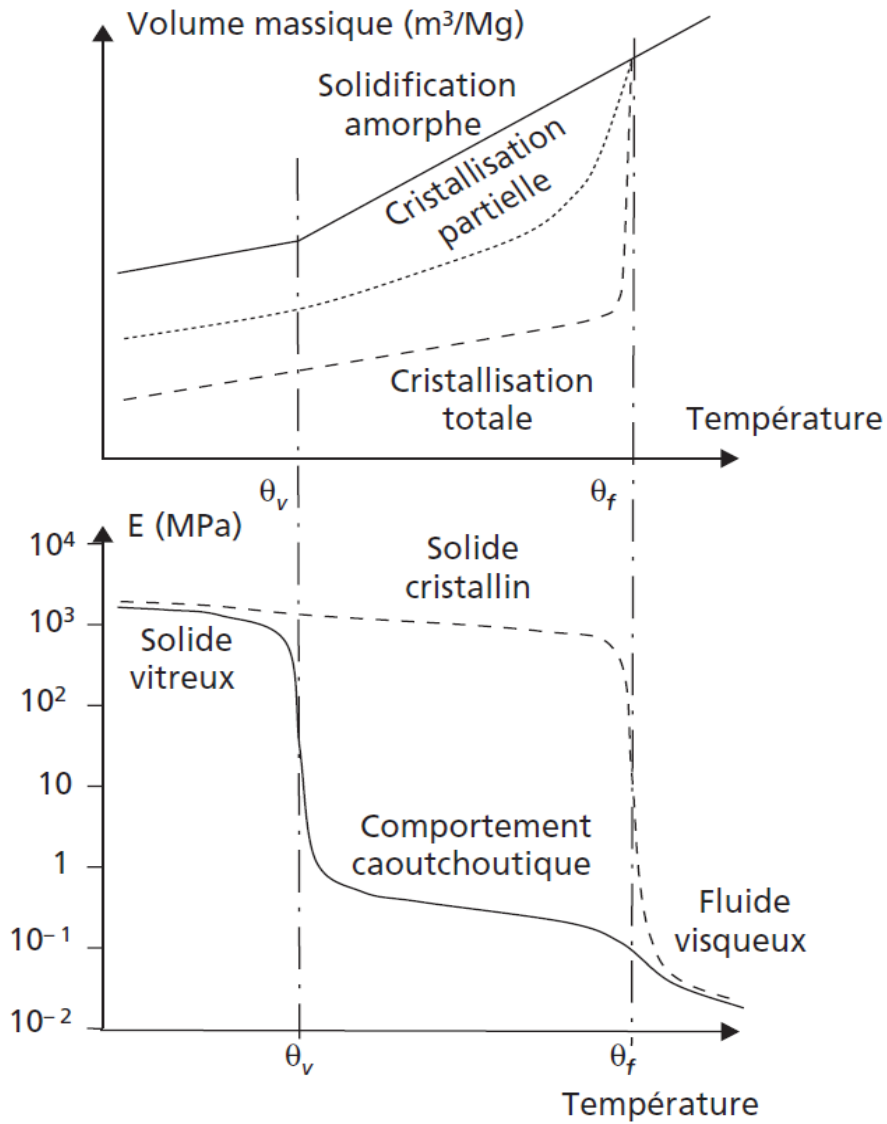
Influence de la température sur les propriétés mécaniques des polymères

Les polymères présentent, pour des températures bien précises, des possibilités de mouvement de groupes latéraux ou de morceaux de chaînes. C'est dire que le comportement mécanique du matériau sera affecté au passage de ces températures. La température de transition vitreuse T_g [température à laquelle des mouvements de segments de macromolécules sont possibles est très importante. En dessous de celle-ci, les macromolécules sont, peu déformables, dans un état rigide (vitreux).

Au-dessus de T_g les mouvements de chaînes rendus possibles dans les zones désordonnées amorphes permettront des déformations plus importantes et plus faciles (le

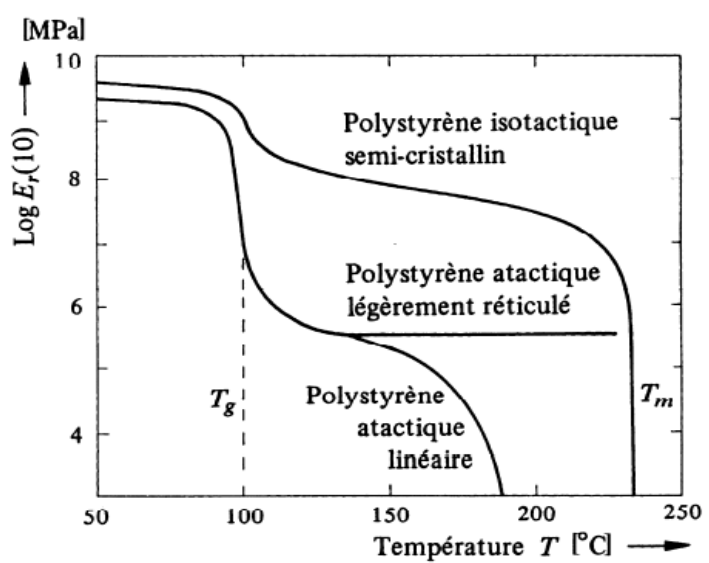
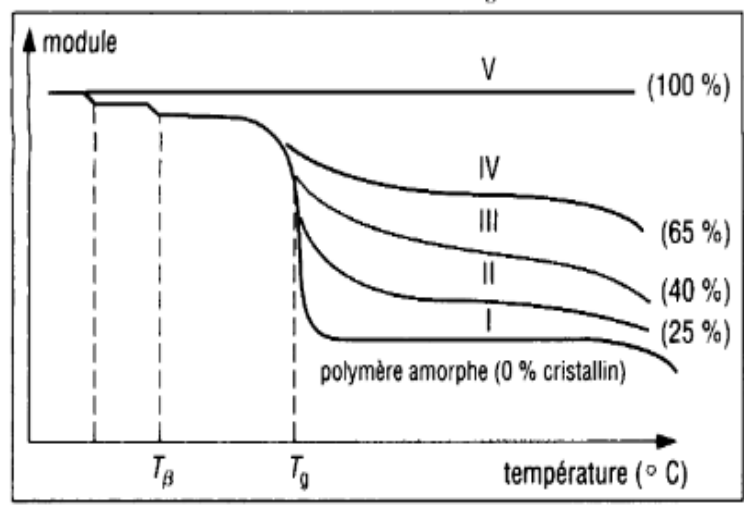
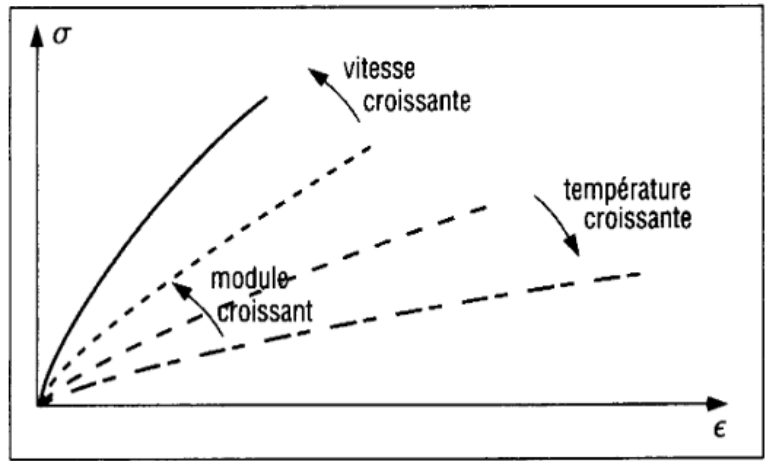
module chute à partir de T_g). La figure ci - dessous représente la variation du module en fonction de la température. La chute de module à T_g peut atteindre, pour un polymère amorphe, un rapport de **10 à 1000**. Pour la conception d'une pièce, il est donc très important de savoir où se situera la plage de fonctionnement en température par rapport à T_g .





Influence de la vitesse de déformation

Une vitesse faible permettra, à température constante, une réorganisation macromoléculaire plus facile qu'à vitesse importante. Le module augmentera avec la vitesse alors que l'allongement possible diminuera (bris fragile) (voir la figure ci-dessous). Pour étudier le comportement aux grandes vitesses, on peut utiliser l'essai de choc traction.



Références bibliographiques

1. Xu, Y. X., Kim, K. M., Hanna, M. A., & Nag, D. Chitosan-starch composite film: Preparation and characterization. *Industrial Crops and Products*, 21(2), 185–192, 2005.
2. Walenta, E., Fink, H. P., Weigel, P., & Ganster, J. Structure-property relationships in extruded starch, 1: Supermolecular structure of pea amylose and extruded pea amylose. *Macromolecular Materials and Engineering*, 286(8), 456–461, 2001.
3. Wollerndorfer, M., & Bader, H. Influence of natural fibres on the mechanical properties of biodegradable polymers. *Industrial Crops and Products*, 8, 105–112, 1998.
4. Willemsen RC, Speijer A, Langeraar AE, Posthuma de Boer A. Tensile moduli of cocontinuous polymer blends. *Polymer*, 40:6645–6650, 1999.
5. Martin O, Avérous L. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer*, 42:6209–6219, 2001.
6. Kotnis M-A, O'Brien G-S, Willett J-L. Processing and mechanical properties of biodegradable Poly(hydroxybutyrate-co-valerate)-starch compositions. *J Environ Polym Degrad*, 3:97–105, 1995.
7. Les matériaux : du fondamental aux applications (ouvrage collectif). Paris, L'Actualité Chimique, EDP Sciences, mars 2001.
8. Ashby M.F. et Jones D.R.H. Matériaux, Volume 1 : propriétés et applications; Volume 2 : microstructure et mise en œuvre. Paris, Dunod, 2008.
9. Berhart J-P. Analyse structurale et chimique des matériaux. Paris, Dunod, 1997.
10. Queruel A. Aide-mémoire : Traitement de surface des aciers. Dunod, Paris, 2007
11. Philibert J., Vignes A., Bréchet Y. et Combrade P. – Métallurgie : du minerai au matériau. Paris, Dunod, 2002.
12. Ashby M.F. and Jones D.R.H.. Matériaux : 1. propriétés et applications. Dunod, 1991.
13. Benard J., Michel A., J. Philibert, and J. Talbot. Métallurgie générale. Masson, 1998.
14. Les matériaux : du fondamental aux applications (ouvrage collectif). Paris, L'Actualité Chimique, EDP Sciences, 2001.
15. N. Jannat, A. Hussien, B. Abdullah, and A. Cotgrave, “Application of agro and non-agro waste materials for unfired earth blocks construction: A review,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 254, p. 119346, 2020.
16. Erdigeon P J, Aide-mémoire : contrôle des matériaux. Paris, Dunod, 2003.
17. Jean Marie B, Matériaux composite, comportement mécanique et analyse des structures, Institut universitaire de technologie, Masson, Paris, 1996.