

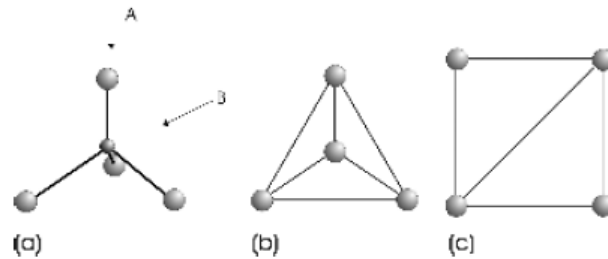
#### **IV-1 liaisons et structure des céramiques silicatées :**

La croûte terrestre est composée très largement de silicates, comme la majorité des pierres semi-précieuses. Les silicates naturels sont des minéraux qui étaient formés à partir d'un magma fondu complexe et il n'est donc surprenant qu'ils soient de composition variable. Pour chaque minéral il est attribué une composition «idéal» - la composition qu'il aurait s'il était homogène. Le remplacement isomorphe, dans lequel certains cations sont remplacés par d'autres d'une taille similaire, mais pas nécessairement de la même charge, est commun dans les minéraux. Ainsi, les cations  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  sont facilement interchangeables, comme les anions  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  et  $\text{OH}^-$  le sont. L'aluminium, qui est situé à gauche du silicium dans le tableau périodique, occupe un rôle spécial dans la chimie des silicates. L'aluminium peut remplacer le silicium dans les silicates. Le remplacement isomorphe produit des défauts substitutionnels dans la structure cristalline.

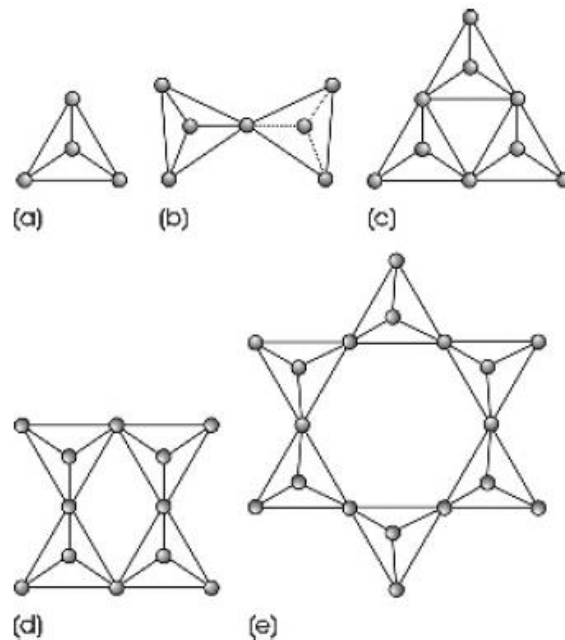
La hornblende est un minéral qui fournit un exemple illustratif du remplacement isomorphe. La composition idéale de ce silicate est  $\text{Ca}_2\text{Mg}_2(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$ . Une analyse typique d'un échantillon qui se produit naturellement pourrait bien montrer que jusqu'à un quart du silicium est remplacé par l'aluminium; la plupart du  $\text{Mg}^{2+}$  est remplacé par  $\text{Fe}^{2+}$ , avec une faible quantité de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$ , et environ un tiers du  $\text{Ca}^{2+}$  est remplacé par un mélange de  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ .

Le silicium est un petit atome avec une structure électronique  $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$ . Le silicium se trouve sous le carbone dans le tableau périodique et, comme le carbone, utilise des liaisons hybrides  $sp^3$ , qui sont arrangées de manière tétraédrique. Dans les silicates, chaque atome de silicium est habituellement lié à un atome d'oxygène pour former un tétraèdre  $[\text{SiO}_4]$  (Figure 6.8). Les liaisons sont très fortes, et les tétraèdres de silicium-oxygène sont stables et leurs tailles varient très faiblement. Les distances Si-O sont toujours proches de 0.162 nm, et les distances O-O à 0,27 nm. En termes d'un modèle ionique, le groupe tétraédrique  $[\text{SiO}_4]$  a une charge globale de - 4, et elle est écrite  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ .

Ces tétraèdres forment l'unité structurale de base dans la chimie du silicate, et l'unité  $[\text{SiO}_4]$  domine la Chimie et la physique des silicates. Ils se sont trouvés en tant que des unités isolées, ou condensées pour former des chaînes  $[\text{SiO}_4]$ , feuilles ou réseaux tridimensionnels. En formant ces structures  $[\text{SiO}_4]$ , seuls les sommets des tétraèdres sont partagés, jamais les arêtes ou les faces. En première approximation, les silicates peuvent être divisés en trois groupes.



**Figure 6.8** (a) Perspective view of a silicon – oxygen  $\text{SiO}_4$  tetrahedron, (b) projection down A and (c) projection down B



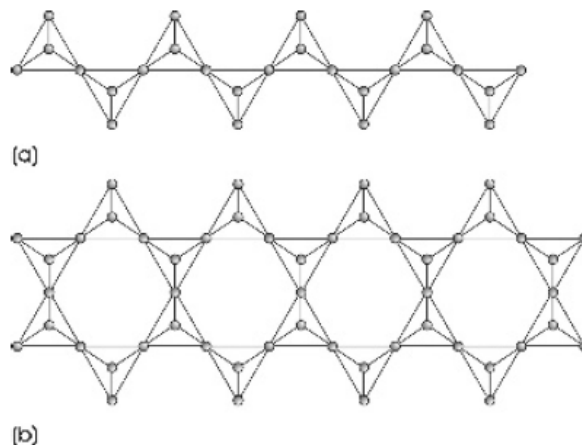
**Figure 6.9** Corner-linked  $[\text{SiO}_4]$  units found in ionic silicates: (a) isolated  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , (b)  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ , (c)  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ , (d)  $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$  and (e)  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$

#### IV-1-1 Silicates tridimensionnels qui contiennent des groupes de silicate isolées (silicates ioniques) :

Ils montrent peu d'anisotropie des propriétés ; C'est-à-dire, les propriétés sont les mêmes dans toutes les directions cristallographiques. Il y a un certain nombre de divisions importantes au sein de ce groupe en basant sur la géométrie des groupes du silicate. Ceux-ci sont: les unités isolées  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  ; paires,  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  ; des cycles à trois membres,  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$  ; des cycles à quatre membres,  $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$  ; et des cycles à six membres,  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$  (Figure 6.9).

#### IV-1-2 Silicates qui contiennent des chaînes ou des feuilles de silicate tétraédrique :

Il y a des milliers de ces composés, beaucoup d'eux sont des minéraux précieux. Même la plus simple structure, une seule chaîne de tétraèdres reliés par ces sommets, peut adopter plusieurs configurations différentes, dont l'une est représentée sur la figure 6.10 (a). La formule des chaînes simples est  $[\text{SiO}_3]^{2-}$ , conduisant à des composés de formule  $\text{MSiO}_3$ , les pyroxènes. Deux chaînes simples de pyroxènes peuvent se joindre en reliant la moitié des sommets libres pour former une chaîne double, de formule  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$  (Figure 6.10b). Ces chaînes doubles se trouvent dans les amphiboles.

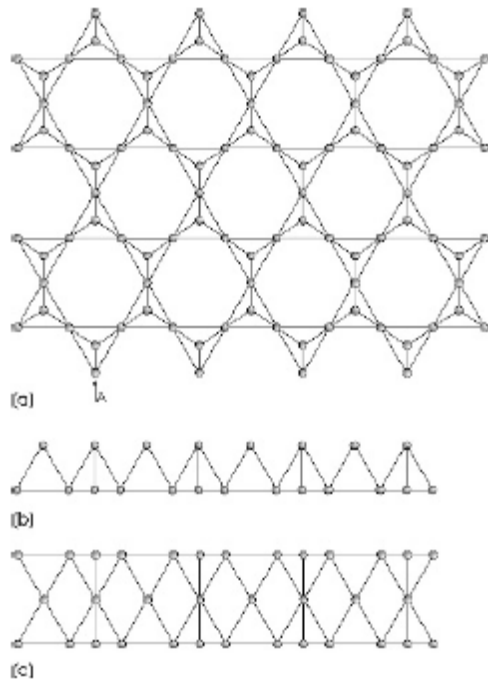


**Figure 6.10** (a) Single-chain  $[\text{SiO}_3]^{2-}$  strings, found in *pyroxenes* and (b) double-chain  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$  strings found in *amphiboles*

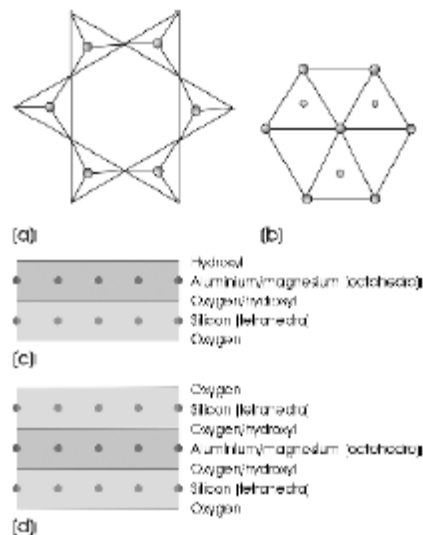
La liaison des sommets libres dans le plan de la figure 6.10 (b) conduit à des couches de silicate simple (Figures 6.11a et 6.11b), et la liaison des sommets libres qui se trouvent au-dessus du plan de la figure 6.11 (a) formera des couches de silicate double (figure 6.11c). Ces dernières structures sont plutôt rares en termes minéralogique, mais les couches de silicate dans lesquelles les sommets libres se lient à une couche de magnésium ou hydroxyde d'aluminium octaèdre pour produire des couches composites forment un groupe énorme qui comprend de nombreuses argiles.

Ces couches composites sont possibles car les positions des atomes d'oxygène aux sommets d'une couche de silicate sont bien en accord à la géométrie du tableau compact d'atomes d'oxygène qui s'apparait dans les hydroxydes  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Figures 6.12a et 6.12b). Dans ces deux structures, les cations sont dans des sites octaédriques (Figure 6.12b). L'union entre les lignes d'oxygène permet à une seule couche de silicate de relier à une seule couche d'hydroxyde (Figure 6.12c) ou deux couches de silicate pour prendre en sandwich une couche d'hydroxyde (figure 6.12d). Le silicate simple plus une couche d'hydroxyde s'est trouvé dans les argiles telles que la kaolinite et dans les minéraux tels que l'amiante chrysotile (Figure

6.13a). Des couches sandwich doubles de silicate renfermant une couche d'hydroxyle se trouvent dans des minéraux comme le talc (figure 6.13b). Si l'aluminium remplace une partie du silicium, les couches de silicate prennent une charge négative. Ceci est contrebalancé par des cations placé entre les couches, pour former les micas (Figure 6.13c).



**Figure 6.11** (a) A single sheet of corner-linked  $[\text{SiO}_4]$  tetrahedra, (b) the same sheet viewed along A and (c) double sheets formed by joining two layers of the type shown in part (a) by the free tetrahedral vertices, one over the other, viewed along A



**Figure 6.12** The structure of clays and related minerals: (a) a single layer of corner-linked  $[\text{SiO}_4]$  tetrahedra (the upper layer of apical oxygen atoms are drawn as spheres); (b) a basal close-packed layer of oxygen atoms in  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  or  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (large spheres) with cations in the octahedral sites above the layer (small spheres); (c) a composite layer formed by uniting a single silicate layer as in part (a) and a single hydroxide layer as in part (b); (d) a composite sandwich structure formed by uniting two silicate layers as in part (a), with a single hydroxide layer, as in part (b)

#### IV-1-3 Silicates avec tétraèdre $[\text{SiO}_4]$ lié par tous les sommets pour former un réseau covalent tridimensionnel :

Ce type de réseau peut adopter un certain nombre de différentes conformations, caractérisées par les polymorphes de silice,  $\text{SiO}_2$ . La structure de la plus commune de ces polymorphes, le quartz, qui est schématisée sur la Figure 5.30 (page 139). Lorsque l'aluminium remplace une partie du silicium, la structure prend une charge négative, compensée par l'insertion de cations dans le réseau. Cela produit le grand groupe de minéraux, les aluminosilicates, qui comprennent les feldspaths importants, qui composent beaucoup de roches fortes, et les zéolithes et les outremers. Tous sont d'une importance industrielle considérable.

## IV-2 Liaison et structures des céramiques non-silicatées :

Presque chaque oxyde inorganique qui ne contient pas du silicium, aussi bien que de nombreux carbures et nitrures, peut être considéré, dans une certaine mesure, comme une céramique non-silicatée. Les liaisons à travers cette grande variété de composés varient largement, et aucun type général de liaison ne prédomine.

Un grand nombre de céramiques importantes adoptent la structure de l'halite (NaCl). Ceux-ci incluent les oxydes comme l'oxyde de magnésium (MgO) et l'oxyde de nickel (NiO) et de nombreux carbures et nitrures, comme le carbure de titane (TiC) et le nitrure de titane (TiN). Les oxydes sont souvent considérés comme des solides ioniques. Les carbures et les nitrures ont des propriétés métalliques.

L'alumine,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , est un oxyde de caractère ionique. Il est capable de résister les hautes températures et il est utilisé dans les fours du laboratoire. Un nombre important d'autres oxydes, incluant  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , adoptent la même structure (corindon). La structure est peut être facilement décrite comme un réseau hexagonal compact d'ions oxygène, avec des ions  $\text{Al}^{3+}$  distribués d'une manière ordonnée sur les deux tiers des sites octaédriques disponibles.

Un certain nombre de pierres précieuses très connues qui sont composés de corindon dopé avec de petites quantités d'impuretés d'un métal de transition. Le Rubis est le corindon contenant environ 50% de  $\text{Cr}^{3+}$  qui remplace  $\text{Al}^{3+}$ , tandis que le saphir contient une petite quantité de  $\text{Ti}^{4+}$  et de  $\text{Fe}^{2+}$  qui remplace  $\text{Al}^{3+}$ . Bien que la couleur de ces pierres précieuses est due aux défauts de substitution présents, la teinte exacte exposée est liée au paramètre de la cellule unitaire de la matrice.

Le Zircon,  $\text{ZrO}_2$ , est une céramique importante car elle est capable de supporter des températures élevées. A la température ambiante, la structure contient des polyèdres irréguliers formés par sept ions d'oxygène entourant chaque cation  $\text{Zr}^{4+}$ . La structure est monoclinique. À une température d'environ  $1100^\circ\text{C}$  il devient tétragonal, un changement causé par la coordination du polyèdre devient plus régulier. À des températures d'environ  $2300^\circ\text{C}$  la structure devient cubique et adopte la structure fluorite,  $\text{CaF}_2$ , (Figure 6.15). Dans cette structure, chaque ion  $\text{Zr}^{4+}$  est entouré de huit ions d'oxyde aux sommets d'un cube. La structure peut être visualisée comme un réseau de cubes  $\text{ZrO}_8$ , chacun lié par tous les bords. La transformation cristallographique monoclinique vers tétragonal à environ  $1100^\circ\text{C}$  implique un changement significatif dans le volume des cristaux. Ceci provoque des fissures et des

fragilités dans les composants des céramique et rend impossible l'utilisation de la zircone dans son état pur pour les composants à haute température. Cependant, la forme cubique peut être stabilisée par l'addition d'impuretés telles que l'oxyde de calcium, CaO, dans lequel Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  remplacent les ions du  $\text{Zr}^{4+}$  dans la structure. La zircone résultant stabilisé avec l'oxyde de calcium reste cubique depuis la température ambiante jusqu'à la température de fusion, au-dessus de  $2300^{\circ}\text{C}$ , en lui permettant d'être utilisé pour les applications à haute température.

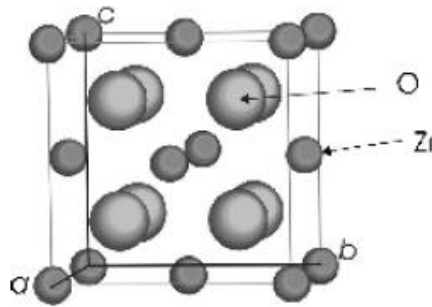


Figure 6.15

#### IV-3 La préparation et le traitement des céramiques :

Beaucoup de propriétés caractéristiques aux céramiques apparaissent pendant leur fabrication. Les céramiques sont faites par voie de cuite à hautes températures (chauffage) qui induit des réactions chimiques à se produire, pendant lesquels le matériau final est produit. Les céramiques traditionnelles sont fabriquées principalement à partir des mélanges des argiles, de la silice (souvent extraite en silex) et feldspaths (en particulier  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$  et  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{-Si}_6\text{O}_{16}$ ). Les produits structurels de basse qualité tels que les briques et les tuyaux sont fabriqués directement à partir de l'argile appropriée. Les céramiques de haute qualité comme la porcelaine sont fabriqués à partir des quantités d'argile spécifique soigneusement contrôlées, silex et feldspath.

Les céramiques traditionnelles à base d'argile sont d'abord formées suivant la forme désirée en utilisant des techniques traditionnelles de potiers ou processus automatisés. Les formes résultantes sont ensuite chauffées jusqu'à  $1000^{\circ}\text{C}$  ou plus. À ces températures, les argiles réagissent d'abord pour perdre l'eau et ensuite les ions hydroxyles. Les résidus réagissent pour donner un mélange de nouvelles phases, y compris les verres. Un rétrécissement considérable se produit habituellement pendant ces réactions, et la production d'un objet avec une taille et une forme précise reste difficile.

L'ingénierie des céramiques et électro-céramiques sont généralement monophasés. Beaucoup sont faites par (a) broiement des composants pour produire une poudre fine ; (b) la presser pour obtenir la forme souhaitée et (C) la cuire (chauffage à haute température). Cette troisième étape est importante pour la production de la forme finale dans une forme utile, et les cycles de chauffage sont souvent complexes. Le chauffage initial est habituellement effectué à basse température, 100-400 °C, pour enlever l'eau et brûler le liant (un matériau organique utilisé pour cimenter les grains secs ensemble). À une opération ultérieure du traitement, le matériau est chauffé à une température finale supérieure à 1000 °C, pour fritter les particules et permettre à tout réactions chimiques à se produisent. Dans cette dernière étape, certains composants peuvent se fondre et dans certains cas (exemple : la porcelaine) l'un des produits est un verre. Ceci est appelé la vitrification.

Les revêtements de surface en céramique dure sur les composants métalliques peuvent être faits en chauffant le métal dans une atmosphère gazeuse appropriée. La réaction se déroule à la surface du métal et les atomes du composant gazeux diffusent vers la couche de la surface. Ainsi, si le titane est chauffé dans une atmosphère d'azote gazeux, une couche de nitrure de titane (TiN) se formera sur la surface comme une couche dure.

#### **IV-4 Les principales propriétés de céramique**

Les principales propriétés des céramiques proviennent de la combinaison de la liaison chimique et les défauts atomiques et la microstructure résultante des techniques de fabrication.

La liaison, quelque soit ionique ou covalente, est forte, ce qui garantit que les solides sont chimiquement inerte et souvent stable à des températures élevées (réfractaire). Les céramiques réfractaires sont largement utilisées dans les fours et autres équipements à haute température. En outre, les composants réfractaires dans les applications aérospatiales sont utilisés à la fois extérieurement, pour protéger l'extérieur des modules de rentrée, et intérieurement, dans les moteurs de fusée.

Le manque d'électrons libres confère aux céramiques de base une mauvaise conductivité thermique et électronique. La flexibilité chimique des céramiques, cependant, leur permet d'être sélectivement dopés avec d'autres ions. Notamment, le dopage avec les ions des métaux de transition ou lanthanides génère une grande variété de couleurs et peut radicalement

modifier les propriétés électroniques et magnétiques. Ainsi, les isolants peuvent être transformés en supraconducteurs.

Les céramiques ne se déforment pas facilement à température ambiante, car les liaisons chimiques fortes doivent être cassées et, contrairement aux métaux, le mouvement des dislocations est fortement gêné. Généralement, le stress entraîne des fractures cassantes, en particulier sous l'impact. Cependant, en grande partie, la nature fragile des céramiques ne provient pas de la liaison ou la densité des dislocations mais de la microstructure. Les défauts de surface causent un échec catastrophique dans nombreuses céramiques lorsqu'elles sont fléchies, et les pores dans la structure, résultant des réactions chimiques qui se produisent pendant la fabrication à haute température, sont une autre source de fragilité. Bien que les céramiques aient une résistance à la traction plutôt faible et facilement fracturé lorsqu'elles sont étirées, ils sont beaucoup plus forts lorsqu'elles sont compressées. Cette propriété, couplée avec la liaison forte, rend la céramique dure, et elles sont utilisées comme abrasifs, outils de coupe et des revêtements durs. L'échec mécanique sous compression se produit également à cause de défauts structurels, y compris les vides et les pores, les gros grains et les impuretés, plutôt que par la rupture de liaison.