

## 3. Classification des céramiques

### 3.1. Céramiques Traditionnelles

Les céramiques traditionnelles dites aluminosilicates, utilisent comme matières premières essentiellement des composés dont la structure cristalline comporte de l'aluminium et le silicium.

Elles sont produites à partir d'argiles ou, dans le cas des céramiques nobles, de la matière constituant les argiles, le kaolin.

On obtient les céramiques traditionnelles par cuisson (frittage), à partir d'argiles et les kaolins qui ont pour point commun d'acquies, par mélange avec l'eau, des propriétés de plasticité qui en permettent la mise en forme d'objets. Ces matières premières sont dites plastiques.

A l'opposé, on leur adjoint également des matières premières non plastiques dites également matières dégraissantes.

#### 3.1.1. Matières premières plastiques

##### a. Argiles

La matière première de base des céramiques traditionnelles est l'argile. Ce terme est utilisé pour désigner un ensemble constitué de grains de taille inférieure à 2  $\mu\text{m}$ , riche en phyllosilicates (aluminosilicates hydratés de structure lamellaire) et susceptible de former une suspension colloïdale dans l'eau. Parmi les phyllosilicates présents dans les argiles, on peut distinguer les silicates d'alumine, tels la kaolinite et l'halloysite, des produits contenant dans leur réseau cristallin des alcalins ou des alcalino-terreux, tels les micas (muscovite et illite) et les smectites. Mélangée à une certaine quantité d'eau, la poudre d'argile forme une pâte plastique, malléable et cohésive, semblable à celle utilisée par le potier sur son tour. Cette plasticité est due à la forme en plaquette des grains de phyllosilicates et à leur forte affinité pour l'eau liquide. Les céramistes ont l'habitude de classer les argiles en fonction de leur plasticité (aptitude à la mise en forme) et de leur comportement à la cuisson.

- Les argiles rouges sont surtout utilisées pour la fabrication des produits de terre cuite. Leur forte teneur en fer (plusieurs % massiques en équivalent  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) est à l'origine de la couleur brun rouge des tessons après cuisson.
- Les argiles plastiques grésantes se distinguent par la forte plasticité des pâtes qu'elles forment avec l'eau et l'apparition d'un abondant flux visqueux (phénomène de grésage) durant la cuisson.
- Les argiles réfractaires sont constituées très majoritairement de kaolinite.

- Les produits appelés ball clay sont des argiles plastiques présentant un caractère réfractaire marqué.

L'argile, par la nature colloïdale de ses particules des silicates, développe en présence d'eau des propriétés de plasticité qui en permet la mise en forme. Elle est formée d'un mélange de silicate, dits minéraux des argiles (kaolinite, montmorillonite), en outre, elle contient de constituants fins tels que : silice, calcaire, matériaux organiques.

Les argiles sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés et la majorité des minéraux argileux appartiennent au groupe des silico-aluminates phylliteux. Ils sont organisés en couches planes, constituées d'unités structurales tétraédriques et octaédriques reliées par leurs sommets.

Dans les argiles, on retrouve souvent des impuretés, sous forme d'oxydes métalliques (CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, MgO, TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, etc.), impuretés qui exercent une influence sur la couleur du produit final.

#### **b. Le kaolin**

Constituant de base des argiles, sert à la fabrication de la porcelaine ; sa formule chimique peut s'écrire  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  ( $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ ) (kaolinite). Ils proviennent généralement de l'altération des feldspaths de roches granitiques. Il a une structure en feuillets et est constitué de grains plats de 1 à 5 µm de diamètre et d'environ 0,05µm d'épaisseur.

#### **3.1.2. Matières premières non plastiques**

Bien que facile à mettre en forme, une pâte constituée uniquement d'argile serait trop déformable pour permettre la manipulation de la préforme. De plus, le séchage et la cuisson d'une telle préforme s'accompagnerait d'une importante contraction (retrait) qui rendrait difficile la maîtrise de la forme et des dimensions de la pièce finale.

Pour limiter ces effets indésirables, des produits non plastiques et à même de former un squelette rigide interconnecté doivent être présents dans le mélange minéral initial. De façon plus usuelle, on les dénomme dégraissants, se présentant sous forme de grains relativement gros (> 10 µm).

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

##### **a. Dégraissants**

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

Le rôle des dégraissants est de :

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

Le **sable** siliceux (petites particules de quartz  $\text{SiO}_2$ ) ajouté à l'argile forme un composé réfractaire qui ne subit aucune transformation au cours de la cuisson, mis à part des transformations cristallographiques allotropiques. Il modifie la plasticité et le comportement des argiles au séchage et à la cuisson.

**Les Chamottes** sont des compositions argileuses calcinées, issues d'un traitement thermique à haute température de certains types d'argiles.

#### **b. Les fondants**

Le frittage des mélanges minéraux riches en silicates, tels ceux utilisés pour fabriquer les céramiques traditionnelles, fait intervenir l'écoulement d'un flux visqueux riche en silice. Pour que lui-ci ait une influence significative sur l'évolution de la microstructure (consolidation et densification), il faut qu'il puisse représenter une fraction volumique importante et que sa viscosité soit inférieure à environ  $10^7$  Pa.s. Afin d'abaisser la température de frittage, il est d'usage d'introduire dans les mélanges initiaux des minéraux, appelés fondants, qui sont à la fois formateurs de flux et pourvoyeurs d'éléments fluidifiants (alcalins, alcalino-terreux ou certains éléments de transition). Ces fondants peuvent être des phyllosilicates riches en alcalins (micas ou smectites) ou des minéraux non plastiques comme les feldspaths ou la craie. Ces derniers se comportent alors comme des dégraissants pendant la mise en forme et comme des fondants pendant le frittage.

#### **Les feldspaths**

Les feldspaths sont des roches dures composées de silice, d'alumine et d'alcalins. Les feldspaths sont des fondants : au cours de la cuisson, ils forment, avec la silice et le kaolin, des composés à bas point de fusion, qui deviennent liquides, cimentant les particules de kaolin et de silice et réduisant ainsi la porosité. Les plus utilisés sont :

Orthose ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) (fusion: 1150)

Albite ( $6\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ ) (fusion : 1100)

Anorthite ( $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ ). (fusion : 1532)

#### **Talc**

Le talc est un silicate de magnésium hydraté, utilisé comme fondant auxiliaire pour les porcelaines électriques, les appareils sanitaires et la porcelaine vitreuse. Son emploi permet d'abaisser la température de cuisson ou de régler le comportement dilatométrique.

Il existe beaucoup d'autre minéraux utilisés comme fondants, comme exemple, on site:

- Spodumène ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ )
- Baryte ( $\text{BaSO}_4$ )

- Witherite ( $\text{BaCO}_3$ )
- Fluorine ( $\text{CaF}_2$ )

Types	Caractéristiques générales	Exemples d'utilisation
Terres cuites	Porosité: 15 à 30 % Émaillées ou non Température de cuisson: 950 à 1050 °C	Briques. Tuiles. Conduits de fumée. Tuyaux de drainage. Revêtements de sols et de murs. Poteries.
Faïences	Porosité: 10 à 15 % Surface émaillée; opaques Température de cuisson: 950 à 1200 °C	Équipements sanitaires. Vaisselle. Carreaux.
Grès	Porosité: 0,5 à 3 % Surface vitrifiée Température de cuisson: 1100 à 1300 °C	Carreaux de sols. Tuyaux. Appareils de chimie. Équipements sanitaires.
Porcelaines	Porosité: 0 à 2 % Surface vitrifiée ou non; translucides Température de cuisson : 1100 à 1400 °C	Vaisselle. Appareils de chimie. Isolateurs électriques.

Tableau 3.1. Types de céramiques traditionnelles

### 3.2. Céramiques techniques

À côté des céramiques traditionnelles très largement utilisées dans le bâtiment, on rencontre une grande variété de céramiques techniques indispensables à la réalisation d'un grand nombre d'activités technologiques dans les secteurs des plus divers: mécanique, électrotechnique et électronique, chirurgie, optique, industrie nucléaire, etc. Dans la majorité des cas, ces céramiques sont élaborées avec soin, depuis le choix et le traitement des matières premières (naturelles ou synthétiques) jusqu'aux étapes finales de fabrication, afin qu'on puisse contrôler parfaitement les microstructures ainsi que la proportion et la morphologie des phases en présence.

#### 3.2.1. Les céramiques à base d'oxydes

Les céramiques oxydes se caractérisent par une température de fusion très élevée, une grande stabilité chimique même à haute température, une résistance à l'oxydation évidente, une dureté élevée. L'ensemble de ces propriétés sont liées au caractère fortement ionique de leur liaison.

Parmi les oxydes les plus utilisés pour des applications thermomécaniques, citons l'oxyde d'aluminium appelé communément alumine, l'oxyde de zirconium (la zircone) et la cordiérite ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ). Leurs principales propriétés sont rassemblées dans le tableau 3.1.

### 3.2.2. Les céramiques non-oxydes

Les céramiques non-oxydes se caractérisent par des températures de fusion ou de décomposition élevées, une bonne stabilité chimique même à haute température, une assez bonne résistance à l'oxydation, des duretés et des résistances mécaniques très élevées. Toutes ces propriétés sont liées au caractère fortement covalent de leurs liaisons interatomiques. Dès lors, on retrouvera ces céramiques en tant qu'abrasifs et outils de coupe grâce à leur dureté exceptionnelle et leur bonne ténacité ainsi que comme éléments de structure à moyenne et haute température en milieu corrosif en raison de leur bonne tenue mécanique.

Parmi les non-oxydes les plus utilisés pour des applications thermomécaniques, figurent les carbures de silicium, de titane, de bore et de tungstène, le diamant, le borure de titane et les nitrures de silicium, de bore et de titane.

### 3.2.3. Domaines d'application

#### a. Abrasifs et outils de coupe

Les rôles des abrasifs et des outils de coupe sont analogues: dans les deux cas, un matériau très dur est utilisé pour enlever des copeaux d'un matériau moins dur. En ce qui concerne les abrasifs, ce sont des particules de géométries irrégulières, mais à arêtes vives, qui agissent sur le matériau à usiner (meulage, rodage, polissage, etc.) ; les outils de coupe, pour leur part, possèdent une ou plusieurs arêtes tranchantes qui coupent le matériau (tournage, fraisage, brochage, etc.).

Le tableau 3.2 présente les propriétés caractéristiques des principaux matériaux utilisés comme abrasifs ou servant à fabriquer des outils de coupe.

Matériau et composition	Dureté	Module d'élasticité (GPa)	Résistance à la compression (MPa)	Température de fusion ou de décomposition (C°)
Diamant (C)	8000	930	7000	>3500
Nitride de bore cubique (BN)	5000	860	7000	1540
Carbure de bore ( $\text{B}_4\text{C}$ )	3500	450	2900	2425
Carbure de titane (TiC)	3100	350	2800	3100
Carbure de titane (TiC)	3000	400	1000	2400
Carbure de silicium (SiC)	2700	600	5000	2780

Carbure de tungstène (WC)	2100	350	3000	2050
Alumine (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1000	54	1200	-
Quartz (SiO <sub>2</sub> )	550	72	700	≈ 1600
Silice vitreuse				

Tableau 3.2: Valeurs caractéristiques des propriétés de quelques matériaux utilisés comme abrasifs ou comme outils de coupe

### **b. Construction mécanique**

A cause de leurs propriétés particulières, comme la résistance à l'usure, la tenue à haute température et l'inertie chimique, on utilise certaines céramiques en construction mécanique. Dans ce cas, il faut toutefois particulièrement bien contrôler la composition du matériau et sa microstructure ; on doit avoir ainsi: une porosité à peu près nulle, une absence totale de défauts, des grains très fins et, surtout, une absence de phase vitreuse.

On utilise certaines céramiques sous forme de fibres pour la fabrication de matériaux composites (fibres de verre, de carbone et de nitrure de silicium, par exemple).

On retrouve des céramiques dans certaines parties des moteurs à turbine (aubes en nitrure de silicium et écrans thermiques, par exemple). On a fabriqué des moteurs diesels expérimentaux en utilisant, autant que faire se pouvait, des céramiques (alumine et zircon, ZrO<sub>2</sub>) pour les pipes d'échappement, le recouvrement de la tête des pistons et les coussinets.

### **c. L'isolation thermique**

L'isolation thermique est utilisée pour réduire l'énergie dépensée dans les processus industriels et le chauffage des bâtiments mais elle permet également de protéger les matériaux, les équipements et les personnes des températures excessives. Son importance économique est donc considérable. Les isolants thermiques sont obtenus à partir de matériaux peu conducteurs de la chaleur (polymères et céramiques) et présentant une structure de pores fermés.

On les utilise par exemple entre les réfractaires denses et le revêtement extérieur des fours. Les matériaux isolants peuvent être façonnés ou non, ou se présenter sous forme de fibres ou mousses.

### **d. Céramiques pour isolateurs**

Dans le cas des basses fréquences (BF), les matériaux les plus employés sont les verres et les porcelaines. Ces céramiques sont le plus souvent vitrifiées en surface (émaux et glaçures) dans le but d'éviter l'absorption d'eau et pour améliorer en outre leur résistance mécanique. On utilise de tels isolateurs pour les lignes de transmission à basse ou à haute tension, dans tous les systèmes de

transmission, dans les appareils électriques (interrupteurs et boîtiers) et pour la fabrication des bougies de moteurs à essence (en ce cas, l'isolant employé est l'alumine).

Quand les fréquences sont élevées (HF ou UHF), les matériaux sont alors du même type que ceux qu'on utilise dans les circuits BF, mais on fait un choix plus sélectif des matières premières et on fabrique ces matériaux avec beaucoup plus de soin (contrôle des impuretés, petits grains de taille uniforme et porosité). Dans ces conditions, les produits ne sont pas vitrifiés en surface, car, d'une part, ils ne sont pas poreux et, d'autre part, la surface vitrifiée augmenterait la valeur du facteur de dissipation.

#### **e. Céramiques ferroélectriques**

Les matériaux utilisés pour la fabrication des condensateurs doivent avoir une permittivité électrique  $\epsilon_r$  élevée, afin de pouvoir emmagasiner le plus d'énergie possible dans un volume restreint. On distingue les diélectriques à constante  $\epsilon_r$  faible ( $\epsilon_r < 200$ ) des diélectriques à constante  $\epsilon_r$  élevée ( $\epsilon_r > 500$ ).

Dans le premier cas les condensateurs fabriqués avec de tels matériaux peuvent supporter une surtension très élevée ; on les utilise pour réaliser des circuits de grande stabilité, et ils présentent une variation précise de leurs propriétés en fonction de la température. Les matériaux ferroélectriques de cette classe sont des titanates de magnésium, de strontium ou de calcium, des niobates ou des zirconates, par exemple.

Les diélectriques à constante  $\epsilon_r$  élevée sont à base de titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ). On utilise ces diélectriques pour réaliser des condensateurs à faible surtension (inférieure à 500 V) ; la stabilité de leurs propriétés en fonction de la température est médiocre.

Les céramiques ferroélectriques présentent souvent un effet piézoélectrique; une déformation mécanique engendre un champ électrique, et vice versa. On utilise les matériaux piézoélectriques du type  $\text{BaTiO}_3$  pour la fabrication des cellules de lecture des tourne-disques, des accéléromètres ainsi que des capteurs et des émetteurs ou récepteurs d'ultrasons, par exemple.

#### **f. Céramiques ferrimagnétiques**

Les ferrites sont des céramiques, ils ont une faible conductibilité électrique; par contre, à l'inverse des autres céramiques, ils manifestent, sous l'effet d'un champ magnétique, un comportement analogue à celui des matériaux ferromagnétiques.

**Ferrites doux.** On utilise de tels ferrites dans la fabrication des antennes de réception, dans les inductances et dans les noyaux de transformateurs d'impulsion ou de puissance.

**Ferrites durs.** On les utilise dans la fabrication d'aimants permanents et dans la construction de petits moteurs, de haut-parleurs et d'enceintes acoustiques, par exemple, Les ferrites de baryum ( $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Outre la conductibilité électrique très faible des ferrites, leur masse volumique est un facteur important: cette masse volumique est environ trois fois moindre que celle des aimants métalliques traditionnels, ce qui constitue un critère important quand il faut minimiser la masse des équipements électroniques (équipements portatifs ou aéroportés).

#### **g. Céramiques à application biomédicales**

L'utilisation des céramiques pour la réalisation de prothèses biomédicales est justifiée par le fait que les matériaux mis en œuvre sont soit neutres pour le corps humain, soit présentent une composition voisine de celles des tissus osseux et donc jouent un rôle actif dans la fonction de réparation du corps humain.

### **3.3. Céramiques réfractaires**

Les céramiques ont en général une température de fusion élevée, et elles conservent des propriétés mécaniques acceptables jusqu'à des températures considérables. Par ailleurs, leur conductibilité thermique est faible et, à toute température, les céramiques ont une inertie chimique importante dans de nombreux milieux. À cause ces propriétés particulières, on utilise un grand nombre de céramiques dans la fabrication d'équipements qui doivent supporter de hautes températures (industrie métallurgiques, industrie du verre, fours à ciment, etc) ; ce sont les réfractaires. Dans ces équipements il faut également réduire le plus possible les pertes thermiques; c'est le rôle que jouent les isolants.

#### **3.3.1 Propriétés générales des réfractaires**

On admet en général qu'une céramique est réfractaire quand sa résistance pyroscopique est au moins égale à 1500 °C. La résistance pyroscopique d'un réfractaire est la température à laquelle une éprouvette conique faite du matériau à étudier s'affaisse d'une valeur donnée.

Outre leur résistance pyroscopique, les réfractaires doivent posséder un certain nombre d'autres propriétés pour pouvoir satisfaire à leurs conditions d'utilisation:

**Résistance mécanique à chaud.** On détermine la résistance mécanique à chaud à partir de la température à laquelle un début d'affaissement se produit lorsqu'on soumet le matériau à une contrainte de compression de 175 ou de 200 kPa, selon le cas.

**Résistance aux chocs thermiques.** On détermine la résistance aux chocs thermiques tant au niveau de l'amorce des fissures qu'à celui de leur propagation.

**Variations dimensionnelles.** Les variations de dimensions sont fonction du coefficient de dilatation linéique et des transformations allotropiques dont certaines phases peuvent être le siège.

**Densité et porosité.** La densité des matériaux frittés dépend des conditions de frittage. La résistance des réfractaires à la dégradation diminue quand la porosité augmente; ce sont surtout les pores ouverts reliés les uns aux autres qui exercent une influence prédominante.

**Résistance mécanique à froid.** Elle constitue un indice de la qualité des liaisons établies entre les divers constituants du matériau, et elle reflète la qualité du frittage.

**Composition des matières premières.** C'est essentiellement d'elle que dépendent les qualités physiques des réfractaires et leur résistance à la dégradation. En général, la présence d'impuretés a pour effet d'altérer la qualité du matériau; entre autres, les impuretés exercent une influence sur la proportion de phases vitreuses, en favorisant l'apparition de phases à bas point de fusion, ce qui limite la résistance pyroscopique des produits.

L'industrie métallurgique, dans son ensemble, consomme une très grande quantité de réfractaires (fours d'élaboration et d'affinage, poches de coulée, fours de traitements thermiques, etc.).

### 3.3.2. Types de réfractaires

#### **Réfractaires acides :**

Les réfractaires acides sont des mélanges de silice,  $\text{SiO}_2$ , et de corindon, ou alumine,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Plus la teneur en alumine est élevée, meilleur est la tenue à chaud des réfractaires.

#### **Réfractaires basiques :**

Les réfractaires basiques contiennent une proportion importante d'oxydes de métaux alcalins, principalement le magnésium, mais également le calcium. Les principaux réfractaires basiques sont: La magnésie ( $\text{MgO}$ ), la dolomie ( $\text{MgO}$  et  $\text{CaO}$ ), les mélange de chromite et de magnésie, qui présentent les avantages, puisqu'ils ne contiennent pas de silice, d'être libres de phase vitreuse et d'avoir une meilleure tenue à haute température. Ce dernier type de réfractaire est abondamment utilisé dans l'industrie sidérurgique. Par ailleurs, la résistance aux chocs thermiques des réfractaires basiques est supérieure à celle des réfractaires acides.

#### **Réfractaires à base de graphite :**

Le carbone, sous forme de graphite, est thermiquement très stable : sa température de sublimation est d'environ  $4000^\circ\text{C}$ . Il faut toutefois noter que, en atmosphère oxydante, il s'oxyde pour donner du gaz  $\text{CO}$ . Puisque, à haute température, il y a réorientation des cristaux de graphite, les propriétés mécaniques de ces matériaux s'améliorent avec la température. Les réfractaires à base de graphite sont utilisés dans les parties inférieures des hauts fourneaux et comme creusets.