

Semestre: 1

Unité d'enseignement: UEM 1.1.2

Matière: Elaboration et caractérisation des matériaux céramiques

VHS: 45h 00 (Cours : 1h30 TP : 1h30)

Crédits: 4

Coefficient: 2

Université Mustapha Ben Boulaid Batna 2

Faculté de Technologie

Département de Génie Mécanique

Filière : **Génie mécanique**

Spécialité : **Génie des matériaux**

Mastère 1 ; **Semestre 1**

Unité d'enseignement: **UEM 1.1**

Intitulée du module :

ELABORATION ET
CARACTERISATION DES
MATERIAUX CERAMIQUES

Objectifs de l'enseignement:

Cet enseignement permet à l'étudiant l'assimilation des techniques d'élaboration et de caractérisation mécaniques et physiques céramiques techniques utilisés dans l'industrie. Il lui permet également la compréhension des techniques d'élaboration des bimatériaux de types céramique-métal et de leurs mécanismes d'adhésion. Il donne les connaissances nécessaires sur l'importance des ces matériaux dans les performances économiques et techniques et de lui permettre être en mesure d'analyser et de comprendre les différents choix de céramiques en fonction de leurs mise en service.

1. GENERALITES

La définition de céramiques varie selon le contexte d'emploi. Certains incluront des matières composées de deux éléments dont un métal comme le sel (NaCl), des composées de deux éléments non métalliques (comme le verre SiO₂), ou des matières pures comme le silicium (Si) ou le diamant (C).

Céramique venant du grec (keramikos) Depuis des millénaires, les potiers ont choisi des matières premières argileuses qui ont la propriété de donner avec l'eau une pâte plastique qui se modèle aisément et qui devient dure après cuisson. Nous considérerons qu'un matériau céramique est un *solide inorganique non métallique obtenu par l'action de fortes températures*. Les céramiques sont des produits inorganiques ne présentant pas de propriétés métalliques.

Les céramiques, bien présentant un comportement fragile, ont été utilisées en tant que matériaux de structure depuis l'antiquité.

- Pyramides de Gizeh = 1 000 000 de tonnes de céramique massive.
- Muraille de Chine.

Les Egyptiens, les Assyriens et les Perses ont réalisé des poteries; les Chinois ont découvert la porcelaine; les Coréens et les Japonais les grès; et les Romains ont développé la céramique architecturale. La céramique s'est développée en Italie et ensuite en Europe production de faïences.

Les poteries, s'est étendu à des produits, appelés **céramiques traditionnelles**, telle la porcelaine, la poterie, les briques, les tuiles... Les céramiques silicatées sont élaborées à partir d'aluminosilicates naturels, après humidification, de devenir une pâte plastique permettant une mise en forme facile. Ont été inclus les oxydes, les carbures, les nitrures, les borures (**céramiques techniques**).

Le terme de céramique, englobe une vaste gamme de matériaux 'céramiques traditionnelles ; oxydes purs ; verres ; carbures et nitrures ; ciment et bétons ; matériaux à base de carbone. Possédant une large gamme d'applications:

Les céramiques ne sont pas définies par rapport à une technologie de (*frittage*) mais par sa nature chimique. Les matériaux inorganiques non métalliques obtenus par fusion, comme les verres et les réfractaires électro fondus, et les liants hydrauliques, (*ciments, bétons, plâtre*) obtenus par prise à partir d'un milieu aqueux, Le graphite le diamant et la glace font partie des céramiques.

Classification des céramiques

Les céramiques sont classées selon les qualités suivantes:

- *Terre cuite*: Briques, tuiles, poteries, conduits de fumée, tuyau de drainage, etc
- *Faïence* : équipement sanitaire, vaisselle, carreaux, etc ;
- *Grès* : Carreaux de sol, appareil de chimie, équipement sanitaire, etc. ;
- *Porcelaine* : Vaisselle, appareil de chimie, isolateur électrique, etc.;
- *Produits réfractaires*: application dans l'industrie thermique, etc.;
- *Céramiques techniques*: Semi-conducteur, outils de coupe, pièces chaudes de moteurs, etc.).

Tableau 1- Principales céramiques et leurs applications

<i>Gamme de céramiques</i>		<i>Gamme d'applications</i>	
Céramiques de grande diffusion	Céramique hydratées	Ciment, Plâtre, Béton,...	Bâtiment
	Roches	Granites, Marbre, Calcaires	Bâtiment
	Céramiques cuites	Briques, Poteries, Porcelaines	Bâtiment, isolation électrique, habitat
Céramiques	Fibres de renfort	Fibre de verre, Fibre de carbone	Renfort dans les composites polymères
	Particules de renfort	Alumine, Carbure de silicium, Magnésie	Renfort dans les composites polymères et métalliques,
	Particules abrasives	Alumine, Carbure de silicium, tungstène, Diamant	Polissage, outils de coupe
Céramiques techniques		Alumine, Nitrure de silicium, Carbure de silicium, Zircon	Pièces de fours à haute température. Application envisagées dans les moteurs.

2. ÉLABORATION DES CERAMIQUES

L'élaboration est spécifique à chacune des familles de matériaux céramiques, celles-ci se distinguant par leur mode d'élaboration [Fantozzi *et al.*]. Celle-ci se fait soit par frittage soit par fusion, à haute température, ou par prise, à la température ambiante, pour les liants minéraux.

Quand l'un des composants reste à l'état solide lors de la cuisson, le procédé est appelé **frittage** il a lieu avec ou sans formation de phases vitreuses selon qu'il y a fusion ou non d'un ou plus des composants. Cela se produit au cours de l'élaboration des céramiques traditionnelles et techniques.

Quand il y a fusion de tous les composants, le procédé est appelé **fusion** cas des verres, des vitrocéramiques et des réfractaires électrofondus.

Les liants hydrauliques, n'acquièrent pas leur cohésion par cuisson mais grâce à des réactions d'hydratation des composés conduisant à l'établissement de liaisons de forte intensité entre les particules constituant le liant; on parle de **prise du liant**. Le durcissement des liants hydrauliques n'est donc dû qu'à l'effet de l'eau qui, par formation de composés hydratés stables et cristallins.

Les céramiques ont en commun d'être inorganiques et non-métalliques, les trois modes d'élaboration mettent en œuvre les mêmes opérations intervenant dans différent ordre tableau 2.

Tableau 2 – Ordre des étapes selon lesquelles sont élaborées les céramiques

<i>Famille de céramiques</i>	<i>1^{ère} étape</i>	<i>2^{ème} étape</i>	<i>3^{ème} étape</i>
Traditionnelles / techniques	Poudre	Mise en forme	Traitement thermique
Verres	Poudre	Traitement Thermique	Mise en forme
Liants minéraux	Traitement Thermique	Poudre	Mise en forme

2.1 Élaboration par frittage

L'industrie de la céramique traditionnelle est ancienne, alors que la céramique technique qui remplace d'autres matériaux grâce à des performances, est récente, très variée et en évolution. Bien que les deux types d'industrie soient différents, ils ont en commun le même schéma de fabrication: Poudres → prétraitement → mise en forme → séchage → Traitement thermique (*frittage*) → produit fini

Choix de la poudre avec des prétraitements facilitant sa mise en forme, avec adjonction d'adjuvants.

Des processus de façonnage utilisés pour obtenir des pièces: pressage, coulage, extrusion, moulage par injection, usinage a cru... Apres façonnage, les comprimés doivent subir un déliantage.

La *cuisson* ou *frittage* qui est un traitement thermique permettant de passer d'un système de particules individuelles vers un état solide compact. La conversion de la poudre en un solide dense a lieu par changement de la forme des grains de poudre, par le remplacement des *interfaces solide-gaz* par des *interfaces solide-solide* et par la *disparition de la porosité*. Au cours du frittage, deux phénomènes sont en compétition: la *densification* et la *croissance des grains*. On peut ainsi avoir :

- A/ Consolidation sans densification (*cas de la réalisation de filtres céramiques*) ;
- B/ Densification seule (*recherchée pour l'obtention des microstructures très fines*) ;
- C/ Densification associée a de la croissance (situation la plus fréquente).

Si aucune phase liquide n'apparaît, le frittage est dit en *phase solide* avec deux cas: le *frittage non réactif* (même constituant chimique au départ et à la fin); le *frittage réactif* (la densification est accompagnée de réactions chimiques entre les constituants).

Si une phase liquide apparaît, le frittage est dit en *phase liquide* la phase liquide (minoritaire pour la tenue mécanique de la pièce) peut provenir de la simple fusion d'un deuxième constituant présent (adjuvant ou impureté) ou d'une réaction eutectique entre différents constituants.

Selon les contraintes mécaniques appliquées, on distingue le *frittage naturel* et le *frittage sous charge*. La contrainte peut être appliquée de manière *uni axiale*, machines HP (*Hot Pressing*) ou de manière *isostatique*, machines HIP (*Hot Isostatic Pressing*). Enfin, des machines permettent d'associer l'application d'une contrainte *uni axiale*

La densification lors du frittage peut être étudiée par dilatomètre, ce qui permet de suivre l'évolution de la densité de la céramique. Des mesures de densité et de porosité permettent d'évaluer le taux de porosité *ouverte* ou *fermée* obtenue lors du frittage. Les paramètres contrôlant le frittage sont :

- ▶ La température et la vitesse de chauffage; ▶ Éventuellement, la pression appliquée;
- ▶ La taille des particules de poudre; ▶ La composition des poudre; ▶ Le temps.

3. LES CERAMIQUES TRADITIONNELLES (VITRIFIEES)

Les céramiques traditionnelles obtenues par la mise en forme à l'état plastique par addition d'eau et ensuite cuisson (frittage et fusion de silice). L'argile est une des principales matières constituant les céramiques traditionnelles. Le feldspath (un fondant) est ajouté aux meilleures qualités de céramiques.

Tableau 3- *Matériaux poreux comportant des phases vitreuses et cristallines (silicates, aluminosilicates complexes)*

<i>Types</i>	<i>Caractéristiques générales</i>	<i>Exemples d'utilisation</i>
<i>Terres cuites</i>	Porosité : 15a 30% Emaillées ou non	Brique, Tuiles, Conduits de fumés. Tuyaux de drainage. Revêtements de

	Température de cuisson : 950 à 1050°C	Sols et de murs. Poteries.
Faïences	Porosité 10 à 15% ; Surface émaillée; opaques Température de cuisson : 950 à 1200°C	Equipements 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. Equipements sanitaires.
Porcelaines	Porosité : 0 à 2% Surface vitrifiée ou non ; Température de cuisson: 1100 à 1400°C	Vaisselle. Appareils de chimie. électriques.

3.1. Élaboration des céramiques traditionnelles

Les céramiques issues des argiles est en progrès continus en termes de *procédés*, de *produits* et de *matériaux*. La première étape consiste à réaliser un mélange d'eau et de matières minérales adaptée au procédé de mise en forme. Une ébauche de la pièce est obtenue par *coulage*, *moulage*, *extrusion*, *injection*, *pressage*... L'eau contenue dans la pièce façonnée est éliminé par séchage. La pièce est ensuite cuite dans des conditions de température et d'atmosphère dépendant des matières premières utilisées et des caractéristiques recherchées pour le produit. Enfin, la céramique peut être recouverte d'une couche vitrifiée étanche, appelée email au cours du même traitement thermique. L'élaboration des céramiques passe par les étapes suivantes :

A/ Obtention des poudres:

La matière première solide des céramiques sera réduite en particules fines ($1\mu\text{m}$ de diamètre) pour réagir entre elles a l'état solide et se souder par frittage par :

- a) broyage ;
- b) précipitation à partir d'une solution ;
- c) évaporation ;
- d) évaporation sous vide ;
- e) procédé sol gel: obtention d'une suspension de particules très fines dans un solvant (eau, alcool,)

B/ Les constituants du mélange minéral

Le mélange de matières premières est une association complexe de minéraux dont les compositions chimique et minéralogique (souvent mal connues) et la morphologie (granulométrie, morphologie, agglomération, etc.) les constituants du mélange sont :

a) Les matières plastiques

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 hydrates de structure lamellaire*). Mélangée à une quantité d'eau, la poudre d'argile forme une pâte plastique, malléable et cohésive. Cette plasticité est due à la forme en plaquette des grains de phyllosilicates et à leur forte affinité pour l'eau.

Les argiles classées selon leur plasticité (*aptitude au façonnage*) et leur comportement à la cuisson.

- + Les argiles rouges (terre cuite). Leur teneur en fer (Fe_2O_3) est à l'origine de la couleur brun.
- + Les argiles plastiques se distinguent par la forte plasticité des pâtes et l'apparition d'un abondant flux visqueux durant la cuisson.

- + Les argiles réfractaires sont constituées de kaolinite.
- + Les produits appelés ball clay sont des argiles plastiques avec un caractère réfractaire

b) Les dégraissants

La pâte constituée d'argile serait déformable pour permettre sa manipulation. Le séchage et la cuisson s'accompagnerait d'une contraction (*retrait*). Pour limiter ces effets indésirables, des produits non plastiques et a même de former un squelette rigide interconnecte doivent être présents dans le mélange initial (dégraissants), sous la forme de gros grains $> 10 \mu\text{m}$. (*Sable, calcaire, les feldspaths, chamottes*)

c) Les fondants

Le frittage des mélanges minéraux riches en silicates, fait intervenir l'écoulement d'un flux visqueux riche en silice. Pour que celui-ci ait une influence 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 a environ 10^7 Pa.s. Afin d'abaisser la température de frittage, introduire dans les mélanges initiaux des fondants, Ces derniers se comportent comme des **dégraissants** pendant la mise en forme et comme des fondants pendant le frittage.

3.2. Compactage et mise en forme (avec liant)

Les procédés de façonnage se fait à partir d'une suspension (*voie humide*), d'une pate plastique (*voie semi-humide*) ou de granules (*voie sèche*). Pendant le séchage, la pièce subira un retrait 3 % pour la. Après l'opération de cuisson, il subira un retrait (13 %) pour la porcelaine. On obtient un retrait de 16 %.

A/ Les procédés manuels: Mise en forme manuelle à partir d'une pâte plastique

- a) Le modelage ;
- b) Le moulage ;
- c) Le tournage .

B/ Les procédés mécanisés :

Quatre types de façonnage sont utilisés dont :

a) Le pressage

À partir de granulés la mise en forme de pièces de géométrie simple peut être réalisée par pressage. Pour obtenir un remplissage homogène de la matrice, il est d'usage d'utiliser les matières premières sous forme de granules sphéroïdales (entre 300 et 600 μm de diamètre) présentant une grande aptitude à l'écoulement. Obtenus par granulation mécanique ou par atomisation/ séchage, ces granules contiennent l'eau (*liant temporaire*) nécessaire à leur cohésion. Il est aisé de sécher la pièce.

- + *Pressage unidirectionnel* ;
- + *Pressage isostatique*.

b) Coulage de barbotine (dans des moules en plâtre)

Les suspensions de matières premières (*barbotines*). Elles contiennent une fraction de gros grains $>40\mu\text{m}$. Sont utilisées dans les procédés de coulage en moules poreux et de coulage sous pression.

Une consolidation (*prise*), se produit avant le démoulage. Elle intervient après extraction d'une partie de l'eau de la barbotine et formation contre les parois du moule d'une couche de matière humide, appelée gâteau ou cake. La mise en forme est suivie de séchage.

c) Le moulage par injection

A la poudre céramique est ajoutée une résine organique pour obtenir une pâte rigide (*plastique*) utilisées pour le façonnage par injection, par pressage ou par extrusion (pièces de géométrie simple et/ou de symétrie axiale). Leur teneur en eau dépend de la nature de l'argile contenue dans le mélange minéral et des conditions de mise en forme. Elle varie entre 18 % (*pâte dure pour extrusion*) et 30% (*pâte molle pour injection*) de la masse de matière sèche. Les produits doivent être secs avant cuisson.

d) L'extrusion

Profilés, pleins ou alvéolés, tubes, tiges ou filtres...

4. TRAITEMENTS THERMIQUES DES CERAMIQUES

4.1 Séchage

A/ Eau éliminée au séchage

a) Eau interstitielle ou eau libre:

Qui remplit les espaces libres entre les particules et dans les pores ; son départ (à $100-200^{\circ}\text{C}$) entraîne un **retrait**

b) Eau d'humidité (eau d'adsorption):

Eau adsorbée par la surface du minéral ; son départ (vers 300°C) ne détruit pas la structure cristalline et donne lieu à des phénomènes réversibles

c) Eau zéolithique

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

4.2 La Cuisson

A/ Cuisson (*Eau éliminée à la cuisson*)

e) **Eau de constitution** : résultant de la libération des hydroxydes de réseau. Son départ (vers 560°C) détruit la structure cristalline du minéral. Il donne lieu à un phénomène irréversible.

Les céramiques traditionnelles sont obtenues à partir d'un mélange de minéraux silicates. Au cours de la cuisson, des flux riches en silice apparaissent. Leur viscosité est très dépendante de la composition et de la température.

La quantité de pores qui peut être éliminée sans dissolution / précipitation ne pouvant pas excéder la quantité de flux, une forte densification suppose la présence temporaire d'un flux abondant (35 à 40 % en volume pour obtenir une porosité fermée).

Simultanément au frittage, des cristallisations sont susceptibles d'intervenir pendant la cuisson. Elles peuvent s'accompagner de la consommation d'une partie du flux. La nature des cristaux obtenus dépend de la composition du mélange initial et du cycle thermique appliqué. Le flux présent en fin de frittage forme une phase vitreuse au cours du refroidissement.

a) Les paramètres de cuisson

Les caractéristiques des céramiques traditionnelles sont très dépendantes des conditions de cuisson. La température maximale atteinte (*qui agit à la fois sur la viscosité du flux et sur la nature des phases cristallisées formées*) est un paramètre déterminant. Cette température, dite de cuisson, dépend du mélange initial utilisé et des propriétés recherchées. Ainsi, les poteries poreuses obtenues à partir d'argiles très fondantes peuvent être cuites à 850 °C environ, alors qu'il faut dépasser 1 450 °C pour obtenir certaines porcelaines alumineuses.

La vitesse de montée en température est un paramètre important du cycle de cuisson. Cette aptitude permet d'abaisser la température de cuisson des carreaux de grès et de faïence obtenus par le procédé de frittage rapide, utilisant des vitesses de chauffe à haute température pouvant atteindre plusieurs dizaines de °C/min. La cuisson est effectuée en atmosphère oxydante (*air*). Il peut agir en conditions réductrices.

4.3. Frittage

Cycle thermique pour densifier le matériau et réduire la porosité L'action de la chaleur conduit à la:

- * Pertes de masses ;
- * Variations de longueur ;
- * Transformations du réseau cristallin.

Le frittage Basé sur la diffusion à l'état solide, Consolidation sous l'effet de la température d'un agglomérat pulvérulent. Les particules se soudent entre elle pour donner un solide mécanique cohésive

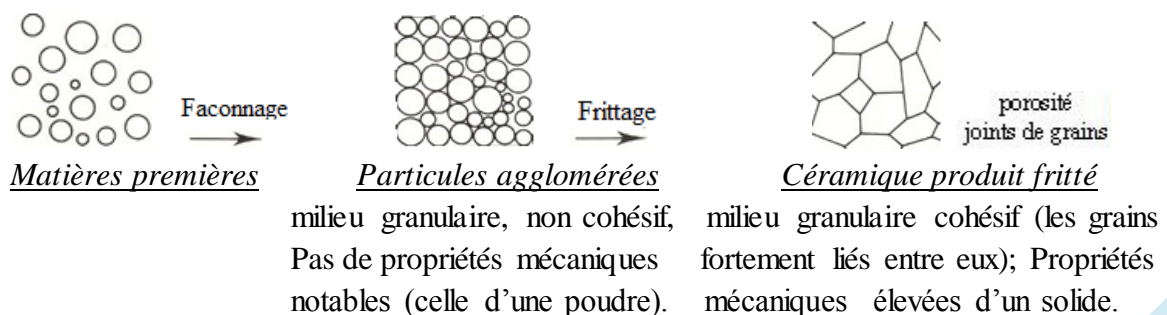


Figure 1- Consolidation thermique

Consolidation	développement de cols qui soudent les particules. Au début du frittage la consolidation se fait par évaporation des surfaces et condensation sur le pont
Densification	Particules de départ → frittage avec densification et retrait → réduction de la porosité → retrait: $l_{finale} = l_0 - \Delta l$
Frittage naturel	consolidation par traitement thermique sans pression extérieure
Frittage sous Charge	consolidation par traitement thermique avec application d'une pression extérieure (pression uniaxiale ou pression isostatique) (10-100 MPa)
Frittage en phase solide	la consolidation et l'élimination de la porosité se fait sans apparition <u>dépôt sous vide</u> de phase liquide nécessité de particules très fines et de hautes températures
Frittage en phase liquide	écoulement visqueux et réarrangement des grains, dissolution-reprécipitation puis développement d'un squelette solide
Frittage sans réaction	frittage précédé d'un chamottage (matières premières traitées à haute température puis broyées)
Frittage réactif	mélange de poudre; réaction chimique pendant du traitement thermique

A/ Transformations physico-chimiques

a) 450°C–800°C: décomposition:

- + Matières argileuses: départ d'eau de constitution ; il reste la métakaolinite ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) ;
- + Décomposition des calcaires, dolomie, sulfate de calcium... ;
- + Matières organiques: elles brûlent entre 450°C et 800°C (CO_2).

b) 600°C-1000°C recomposition:

Formation d'alumino silicates de fer silicates et aluminosilicates de magnésium

B/ Fusions et cristallisations

a) 750°C–800°C: *débuts de fusions* «locales», vont permettre aux cristaux de se "souder" pour former le tesson, en laissant une porosité ouverte résiduelle. Retrait du tesson ;

b) 1000°C–1300°C: *augmentation des processus de fusion* ;

c) *Cristallisations*: Dans les feldspaths en fusion et les argiles se forment des cristaux de mullite.

4.4 Revêtements des céramiques (Habillage, métallisation, émaillage)

On réalise des revêtements céramiques sur un substrat en utilisant des techniques de dépôt. Ces revêtements permettent d'obtenir des propriétés de surface différentes de celles du support. On peut réaliser des couches minces (quelques couches atomiques) ou des couches épaisses (quelques mm) par projection plasma. Les revêtements céramiques utilisés pour améliorer l'aspect de surface ou décoration.

De nombreux produits sont recouverts d'une pellicule vitreuse d'email dont l'épaisseur est le plus souvent comprise entre 150 et 500 μm . Elle a généralement pour objet de masquer la porosité du tesson, de rendre la surface lisse et brillante, d'améliorer la résistance chimique et l'esthétique de la pièce et éventuellement de supporter un décor.

Cet email peut reposer sur une sous-couche poreuse, appelée engobe, dont le rôle est de masquer la couleur du tesson et/ou de faciliter l'adhérence de l'email. Un email destiné à la protection des céramiques poreuses est appelé glaçure. La couverte désigne l'email qui recouvre les tessons

pratiquement exempts de porosité ouverte. La coloration de l'email est généralement obtenue à l'aide d'oxydes métalliques.

L'opération d'émaillage est réalisée sur un support cru, sur une pièce partiellement frittée suite à une cuisson dite de dégourdi (température maximale de cuisson inférieure à celle d'émaillage) ou sur un biscuit (tesson préalablement traité à une température supérieure à celle d'émaillage).

Les émaux

La couche d'email, transparente ou opaque, blanche ou colorée, est obtenue à partir d'un mélange de composition plus ou moins riche en silice. Ce mélange doit former un liquide nappant pendant le traitement thermique d'émaillage et un verre au refroidissement. De nombreux oxydes sont présents dans la composition d'un email, ils contribuent à ajuster la température de fusion et la viscosité aux conditions d'émaillage, à assurer le mouillage et l'adhésion de l'email sur le tesson et à conférer à la céramique l'aspect et la couleur recherchés.

Les matières premières minérales utilisées pour obtenir un email sont les feldspaths, le kaolin, le quartz et la craie ou la dolomie. Des frites sont de plus en plus utilisées. Elles sont préparées par fusion d'un mélange de matières premières à environ 1 500 °C suivie d'une trempe à l'air ou dans l'eau et d'un broyage. Ces frites vitreuses permettent de masquer la réactivité de certains constituants vis-à-vis de l'eau ou de l'atmosphère et de diminuer la température et le temps d'émaillage.

5. LES CERAMIQUES TECHNIQUES

La plus connue reste le diamant, utilisé industriellement pour élaborer des outils de coupe, des filières, etc. Son coût élevé a largement contribué au développement de nouveaux matériaux.

La résistance mécanique d'une céramique dépend de :

- Sa ténacité ;
- La distribution en taille des micro fissures.

Ainsi les céramiques techniques modernes présentent-elles, des valeurs de ténacité plus importantes couplées à une distribution moins dispersée en taille de micro fissures.

Les céramiques techniques se distinguent des céramiques traditionnelles par une température de mise en forme plus élevée, un contrôle plus précis des éléments constituants et des procédés de mise en forme particuliers et plus rigoureux.

Si à l'origine, l'argile constituait la matière première fondamentale, l'emploi de nouvelles matières premières naturelles ou synthétiques a favorisé l'essor des céramiques techniques. Très fort développement depuis.

- Liaison covalente très forte
- Très haute résistance mécanique élastiques (*mais faible ténacité et fragiles*)

- Haute résistance à la température
- Peu chères
- Abondantes...

5.1. Les différentes céramiques techniques

A/ A base d'oxydes :

- a) Réfractaires et abrasifs : Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO ;*
- b) Céramique magnétique pour l'électronique ;*
- c) Céramiques pour le nucléaire ;*
- d) Céramiques pour l'optique ;*
- e) Membranes ;*
- f) A porosité: Membranes tamis moléculaires, échangeurs de cations, applications catalytiques,*
- g) Biocéramiques: Al_2O_3 .*

B/ A base de nitrures et oxynitrures: Céramiques réfractaires : N_4Si_3 et les SIALON ;

C/ A base de carbures abrasifs : SiC , TiC , B_4C ;

D/ A base de borures réfractaires : TiB_2 , ZrB_2 ;

E/ Composites céramiques: matrice céramique avec fibres ou dispersion de céramiques, métaux ou polymères ;

F/ Abrasifs et outils de coupe ;

a) Abrasif : Particules géométriques irrégulières, à arêtes vives, qui agissent sur le matériau à usiner (meulage, rodage, polissage...). Les abrasifs les plus utilisés :

- + *Sable de silice ;*
- + *Emeri (alumine + oxydes de fer) ;*
- + *Produits synthétiques : alumine, SiC , nitrure de bore, diamant.*

Outils de coupe: particules possédant une ou plusieurs arêtes tranchantes qui coupent le matériau (tournage, fraisage...)

- + *Dureté élevé ;*
- + *Rigidité élevée ;*
- + *Résistance mécanique élevée ;*
- + *Bonne tenue à chaud.*

b) Outils de coupe: particules fixées sur un support métallique

- + *Carbure de tungstène (matrice de cobalt) ;*
- + *Nitrure de bore cubique ;*
- + *Carbure de titane (matrice de nickel et molybdène) ;*

+ Alumine polycristalline frittée.

G/ Céramiques pour la construction mécanique ;

La fragilité est souvent un obstacle à l'emploi des céramiques pour des utilisations mécaniques notamment quand les pièces sont soumises à des contraintes de tension. Avec des propriétés particulières :- résistance à l'usure-tenue à haute température-inertie chimique. Certaines céramiques sont utilisées en construction mécanique Nécessité d'un très bon contrôle de la composition et de la microstructure (*pores, fissures*).

Céramiques dans certaines parties de moteurs à turbine (ex : Aube en nitrure de silicium et écrans thermiques) –joints d'étanchéité des arbres de pompes : alumine dense.

H/ Biocéramiques : Chirurgie : prothèses, par exemple hanche (tête et cotyle en alumine frittée) :

- a) Faible taux d'usure des surfaces de frottement ;
- b) Excellente biocompatibilité de la céramique.

I/ Electronique – électrotechnique :

Céramiques isolantes : isolateurs en verre ou porcelaine (système $Al_2O_3-SiO_2-MgO$)

- a) Céramiques ferroélectriques : titanate de magnésium, strontium, calcium, baryum ;
- b) Céramiques ferrimagnétiques.

- + *Ferrites doux : antennes de réception, noyaux de transformateurs d'impulsion ou de puissance ex : Spinelle $MO-Fe_2O_3(M=Ni, Mn, Zn, Mg)$;*
- + *Ferrites durs : aimants permanents, hauts parleurs... ferrite de baryum.*

J/ Céramiques réfractaires :

- a) Des matériaux minéraux de synthèse, de grande diffusion ;
- b) Résistant à des températures élevées et à des agressions sévères (corrosion, contraintes mécaniques à haute température...).

5.2. Microstructures des particulières : Matériaux hétérogènes :

- a) Plusieurs phases minérales (agrégats) ;
- b) Un système de liaison (cohésion de l'ensemble) ;
- c) Une porosité.

5.3. Réfractaire en service :

A/ Comportement thermochimique : corrosion

- a) La dissolution ;
- b) Les réactions complexes entre solides, liquides et gaz ;
- c) L'érosion.

B/ Comportement thermomécanique : dégradations thermomécaniques dues :

- a) Aux chocs thermiques ;
- b) A l'érosion mécanique à chaud ;
- c) Aux sollicitations mécaniques.

C/ L'usinage des céramiques

- a) Dureté élevée ;
- b) Faible ténacité.

D/ Usinage avec outils diamantés

- a) Arrosage important (eau ou autres lubrifiants) ;
- b) Vitesse de rotation importante ;
- c) Profondeur de passe faible.

5.4. Caractérisation

A/ Influence de la porosité Couramment 20% de porosité.

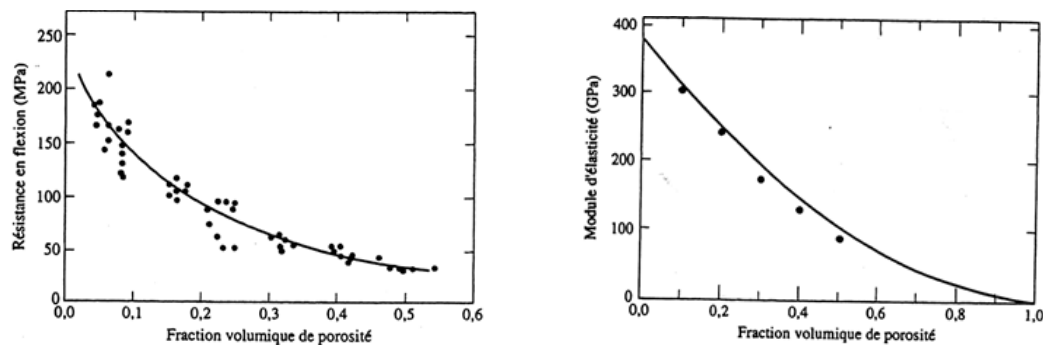


Figure 2- Influence de la porosité

B/ Autres propriétés

- a) Résistance à l'usure ;
- b) Résistance aux hautes températures ;
- c) Faible conductivité thermique ;
- d) Isolantes ;
- e) Certaines sont piézoélectriques, d'autres supraconductrices...

5.5. Les différentes céramiques

A/ Oxydes :

a) Alumine :

- + Al_2O_3 ;
- + Résistance 2500 MPa ;
- + Dureté 1600 Hv ;

- + $T_f 2000^\circ\text{C}$;
- + *Isolateurs, support d'éléments chauffants, abrasifs...*

b) Oxyde de zirconium :

- + ZrO_2 ;
- + *monocristal : zircon* ;
- + $T_f = 2700^\circ\text{C}$;
- + *Dureté élevée 1700 Hv* ;
- + *Céramiques dentaires, filtres, pièces d'usure : vannes «céramique».*

c) Titanate d'aluminium :

- + Al_2TiO_5 et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_2$;
- + *Résistance au choc thermique* ;
- + *Résistance aux métaux fondus* ;
- + $T < 1000^\circ$.

Ex. : Filtres à particules de diesel

B/ Silicates :

a) Porcelaine :

- + *Mélange de quartz, feldspath et kaolin* ;
- + *Produits artistiques, arts de la table...* ;
- + *Isolation électrique* ;
- + *450 MPa en compression, 50 en traction.*

b) Autres :

- + *Silicate d'aluminium (argiles) : Briques, tuiles, carreaux, éviers...*
- + *Stéatite, talc : MgO-SiO_2*
- + *Mullite $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ $T < 1725^\circ\text{C}$: réfractaire Pièces pour fonderie à base de mullite .*

C/ Carbures (Cermets) :

a) Carbure de tungstène :

- + WC : *CerMet (métal céramique)* ;
- + *Dureté 2400 Hv* ;
- + *Remplace l'acier pour les outils de coupe (depuis ~1940) ; + e) Très dense ($\rho = 15.600 \text{ kg/m}^3$).*
- + $T_f = 2870^\circ\text{C}$;
- + *Grande résistance à l'usure* ;

b) Carbure de silicium :

- + SiC , *n'existe pas dans la nature* ;
- + *Semi-conducteur* ;
- + *Très dur : 2500 Hv* ;
- + *Carborundum (abrasif)* ;
- + $T_f = 3000^\circ\text{C}$;
- + *Fibres de SiC* .

c) Carbure de bore :

- + B_4C ;
 - + Deuxième matériau le plus dur : 3200 Hv ;
 - + Buses de sableuses, blindages militaires, outils de coupe (revêtements).
- + Densité 2520 ;
+ $T_f = 2450^\circ C$;

d) Diamant :

- + C. En feuillets : graphite, cristallin : diamant ;
- + Monocristal (synthétique ou naturel). Matériau dur. $T_f = 3550^\circ C$;
- + Polycristal Dur, mais $T < 1000^\circ C$;
- + Couche de diamant polycristallin (EPFL).

C/ Nitrures (Cermets) :**a) Sialon :**

- + Nitrure de silicium, nitrure d'aluminium et oxyde d'aluminium ; + fibres ;
- + Grande tenue à la chaleur $T > 1000^\circ C$; + 1800 Hv.

b) Nitrure de silicium :

- + Si_3N_4 ;
 - + Billes de roulements céramiques ;
 - + Roulement acier/céramique, Roulement céramique ; + Roulement céramique (lily-bearing).
- + Dur 1500 Hv ;
+ Résistant aux chocs ;

d) Nitrure de bore :

- + Structure graphitique 400 Hv, lubrifiant ;
- + Structure diamant (cubique). ?? Hv, juste sous le diamant.

6. PROPRIETES DES CERAMIQUES

Les céramiques sont des matériaux qui ont généralement les propriétés suivantes :

- Mauvais conducteurs de chaleur ;
- Mauvais conducteurs d'électricité ;
- Température de fusion élevée ;
- Rigidité élevée ;
- Faible résistance en tension (matériau fragile) ;
- Très résistant à la corrosion.

Les propriétés physiques, thermiques et chimiques des céramiques sont dominées par la nature des liaisons interatomiques (*liaisons fortes, iono-covalentes*) et leur structure cristalline. Dans certains matériaux (*silicates, graphite*), il existe des liaisons faibles de type van der Waals. Leur microstructure, joue un rôle très important sur leurs propriétés mécaniques.

Les liaisons ioniques et covalentes impliquent tous les électrons de valence des atomes en présence.

Il n'y a donc pas d'électrons libres et les céramiques sont, de mauvais conducteurs. Elles sont utilisées comme diélectriques et isolants thermiques. Les liaisons ioniques et covalentes sont des liaisons fortes et stables, les températures de fusion des céramiques sont élevées (matériaux réfractaires). Du fait la stabilité des liaisons chimiques, les céramiques possèdent une grande inertie chimique et sont donc résistant à la corrosion.

6.1. Liaisons chimiques et microstructure

On peut classer les céramiques en deux classes, *cristallines* ou *amorphes*.

A/ Céramiques covalentes :

Composées de deux non-métaux ou d'éléments purs. Tel que: Silice (SiO_2); Diamant (C); Silicium (Si). La cohésion du solide est assurée par la présence de liaisons covalentes. L'énergie est minimum, non par le développement d'un empilement dense comme pour les céramiques ioniques, mais par la formation de chaînes, feuillets ou réseaux. Les céramiques à liaisons covalentes sont plus fréquemment *amorphes*.

B/ Céramiques ioniques :

Composées d'un métal et d'un non-métal. Tel que: Chlorure de Sodium (NaCl), Magnésie (MgO), Alumine (Al_2O_3), Zircon (ZrO_2). L'attraction électrostatique entre charges de signes opposés constitue la source de liaison. La structure de ce type de céramique est généralement *cristalline*.

6.2. Microstructure et porosité

A/ Céramiques cristallines:

Microstructures polycristallines similaires aux alliages métalliques. Chaque grain = monocristal plus ou moins parfait accolé à ses voisins par un joint de grains.

B/ Porosité des céramiques (Porosité résiduelle) :

Du fait de la structure en poudre (0,1 à 1 μm) ou ultra-fine (1 à 100 nm), les effets de surfaces auront une importance sur les propriétés mécaniques. De même la porosité inévitable doit être réduite: au-delà de 10% la céramique est inutilisable. La densification est fonction de la :

- a) Pression ; b) Température ; c) Durée du palier.

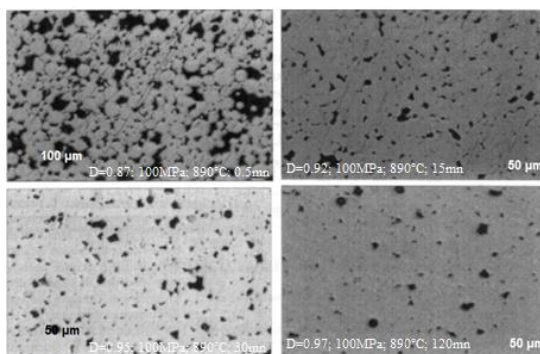


Figure 3 : La porosité

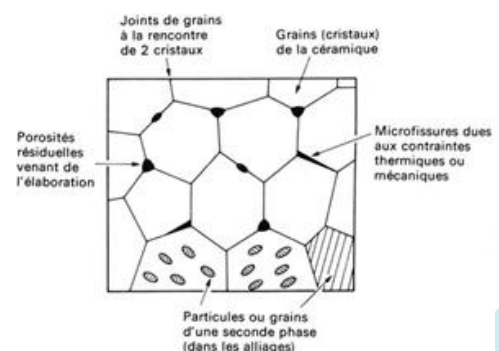


Figure 4 : les joints de grains et la porosité

6.3. Propriétés mécaniques

- A/ Dureté et fragilité élevée, ténacité faible** (1/50 de la ténacité des bons métaux ductiles) ;
B/ Microfissures (de fabrication, ou dues aux différences de dilatation) → **affaiblissement du matériau** ;
C/ Résistance aux chocs thermiques Module d'Young élevé ;
D/ Comportement fragile et rupture sans déformation plastique :

- Défauts de surface (rayure) et défauts internes (pores): sièges de concentrations de contraintes;
- Faible résistance à la rupture en traction et meilleur comportement en compression ;
- Dureté élevée : abrasifs, outils de coupe, surfaces de frottement qui résiste à l'usure.

Tableau 4- propriétés des différents matériaux

<i>Matériaux et composition</i>	<i>Dureté Knoop</i>	<i>Module d'élasticité(GPa)</i>	<i>Résistance a la compression (Mpa)</i>	<i>Température de fusion ou de décompression (°C)</i>
<i>Diamant ©</i>	8000	930	7000	> 3500
<i>Nitride de bore cubique (BN)</i>	5000	860	7000	1540
<i>Carbure de bore (B₂C)</i>	3500	450	2900	2425
<i>Carbure de titane (TiC)</i>	3100	350	2800	3100
<i>Carbure de silicium (SiC)</i>	3000	400	1000	2400
<i>Carbure de tungstène(WC)</i>	2700	600	5000	2780
<i>Alumine (Al₂O₃)</i>	2100	350	3000	2050
<i>Quartz (SiO₂)</i>	1000	54	1200	-
<i>Silice vitreuse</i>	550	72	700	≈ 1600
<i>Acier trempé</i>	800	210	1200	-

6.4. Les éléments influençant les propriétés mécaniques des céramiques:

- * Matières premières employées ;
- * Méthodes de fabrications qui fixent les microstructures finales et déterminent la répartition des différentes phases en présence

7. APPLICATIONS DES CERAMIQUES

7.1. Les fonctions assurées par des céramiques

Les céramiques remplissent des fonctions déterminant leurs applications et les développements industriels. Les principales fonctions assurées par des céramiques et sont :

- ▶ Fonctions électriques et magnétiques ;
- ▶ Fonctions chimiques et électrochimiques;
- ▶ Fonctions thermomécaniques;
- ▶ Fonctions militaires;
- ▶ Fonctions optiques ;
- ▶ Fonctions thermiques;
- ▶ Fonctions nucléaires;
- ▶ Fonctions biomédicales.

7.2. Gamme de matériaux céramiques

A/ Habitat et design : "céramiques traditionnelles": Vaisselle, carreaux de sol et de mur, sanitaire, matériaux de construction : briques, tuiles. bâtiment : sanitaires, carreaux ;

B/ Industries céramiques et métallurgie : hautes températures (2000°C). matériaux réfractaires (haut fourneau, poche de coulée...)

C/ Energie et transport : éléments chauffants pour les fours haute température, bougies d'allumage et de préchauffage, filtres à particules, supports de catalyseurs...

D/ Aéronautique et spatial : *composites à matrice céramique* : volets de tuyères, chambre de combustion, nez, bord d'attaque, bouclier thermique des navettes spatiales. Silice: Navette spatiale

E/ Médical : *biocéramiques* chirurgie réparatrice, domaine dentaire;

F/ Electrotechnique et électronique : substrat, condensateurs multicouches, composants piézoélectriques , thermistance, céramiques magnétiques...

G/ Revêtements céramiques : dépôts de borures, carbures, nitrures, carbonitrures, carbone et oxyde.

7.3. Avantages inconvénients et remèdes

Avantages	Inconvénients	Remèdes
Résistance à la corrosion	Ténacité (<< Métaux)	Vitesse de réaction avec Chauffage micro-onde ;
Résistance à l'usure	Hautes températures : a) Grande dépense d'énergie ; b) Composé produit peut être instable a haute température.	Obtention de petites particules : a) Méthode sol-gel ; b) Méthode de précurseur ; c) Méthode hydrothermale.
Résistance à l'endommagement		
Résistance à la dégradation thermique	Lenteur de réaction : a) Car la réaction à l'état solide; b) Broyage minutieux pour avoir très fine particules réactifs.	Permet d'opérer à des températures plus basses.
Résistance aux interactions chimiques		
Résistance en compression		
Isolation thermique & Electrique		

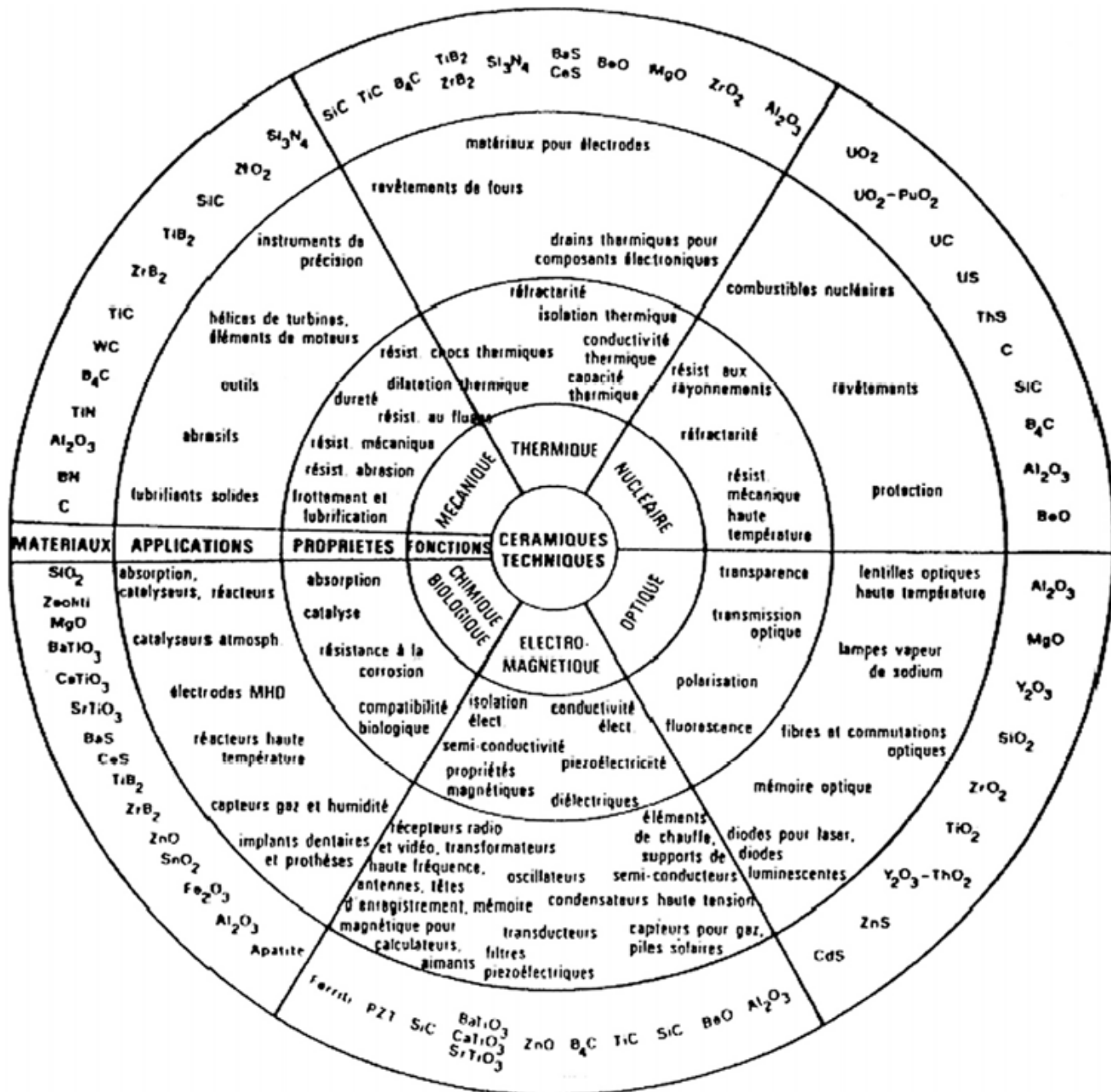


Figure 5 – Variété des applications des céramiques techniques et des matériaux qui les constituent. [Source : Palmonari C. et Timellini G., *La Ceramica*, vol. 1, 1986]