

Elaboration et caractérisation des matériaux céramiques

Le mot céramique vient du grec "Keramos" signifiant argile cuite, implique la cuisson de matières premières argileuses, matières abondantes et bon marché. Les céramiques, sous forme de poterie et de briques, sont les premiers matériaux que l'homme a fabriqués par transformation de matières premières. Ces matériaux sont essentiellement des oxydes dont la cohésion est assurée par des liaisons ioniques ou covalentes ; leurs propriétés dépendent de ces types de liaisons et de l'architecture atomique qui en résulte.

1.1. Définitions :

Définition Larousse :

Art de fabriquer les poteries, fondé sur la propriété des argiles de donner avec l'eau une pâte plastique, facile à façonner, devenant dure, solide et inaltérable après cuisson.

Définition par référence à la technologie

Les céramiques sont des matériaux minéraux consolidés par un traitement thermique ne conduisant pas une fusion complète.

Définition par référence au matériau

Les céramiques sont des matériaux inorganiques caractérisés par des liaisons fortes ioniques et/ou covalentes.

1.2. Structures des céramiques

Tout comme un métal, une céramique possède une structure à l'échelle atomique : structure cristalline ou amorphe. Elle possède également une structure à plus grand échelle : la forme et l'organisation des grains ou des phases, la taille et la fraction volumique des pores qu'elle contient. On peut séparer les céramiques en deux grandes classes.

1.2.1. Céramiques ioniques :

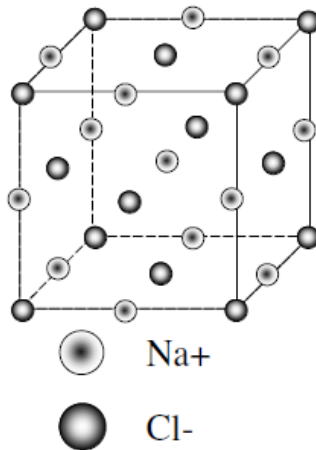
Les céramiques ioniques sont typiquement des composés d'un métal et d'un non métal. L'attraction électrostatique entre charges de signes opposés constitue la source principale de liaison. Les ions adoptent un empilement dense afin de minimiser les distances entre charges de signes opposés. Cet empilement est aussi contrôlé par une restriction que les charges de

même signe ne se touchent pas. La structure de ce type de céramique est généralement cristalline.

Exemples :

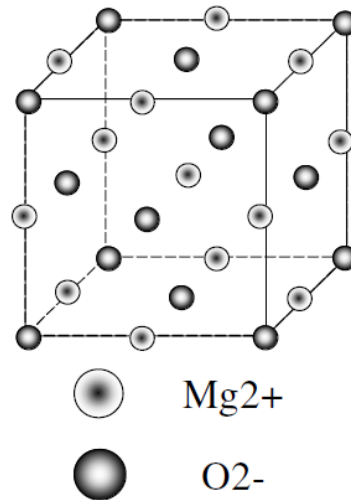
Le chlorure de sodium :

L'archétype de la céramique ionique est le chlorure de sodium NaCl. Chaque atome de sodium perd un électron au profit d'un atome de chlore, la cohésion est assurée par l'attraction électrostatique entre Na^+ et Cl^- . Au maximum d'interaction électrostatique, chaque Na^+ possède 6 voisins Cl^- et réciproquement. Les positions des atomes Na^+ et Cl^- sont équivalentes dans ce réseau.



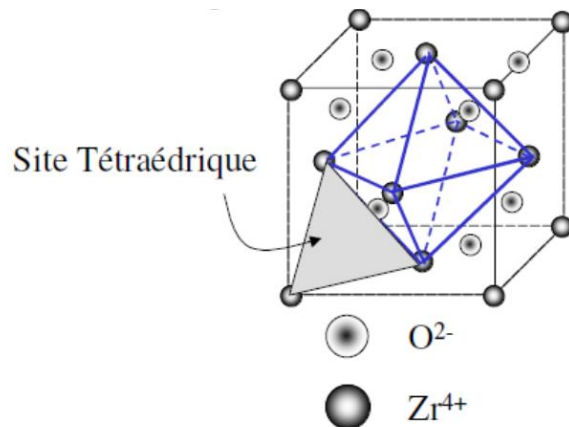
La Magnésie (MgO) :

C'est une céramique d'usage industriel (céramique technique), utilisée comme réfractaire dans les fours, et sa structure est exactement celle du sel de cuisine ; les atomes sont empilés de manière à maximiser la densité, avec la contrainte que des ions de même nature ne doivent pas être proches voisins. La structure de la magnésie peut être décrite comme un empilement de deux réseaux FCC oxygène et magnésium ou comme un réseau FCC d'oxygène avec un atome de magnésium dans chaque interstices octaédriques.



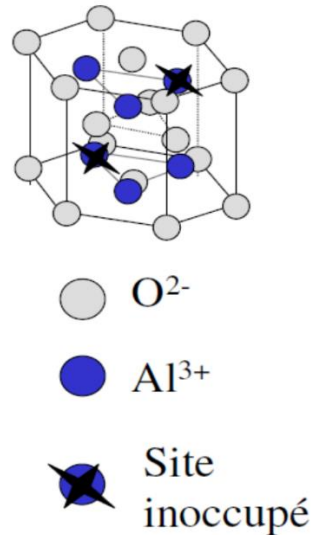
La zircone cubique (ZrO₂) :

La zircone est une céramique de plus en plus répandue industriellement. Sa structure cristallographique est constituée d'un empilement CFC de Zirconium, avec des ions O²⁻ dans les sites tétraédriques. Comme il existe 2 sites tétraédriques par atome de réseau, la formule de la zircone est ZrO₂.



L'alumine (Al₂O₃):

L'alumine est une céramique structurale utilisée dans les outils de coupe et les meules, et qui entre également dans la composition des briques et des poteries. Sa structure cristallographique est constituée d'un empilement HC d'ions oxygène avec des ions Al³⁺ situés dans les sites octaédriques. La structure HC présente un site octaédrique et deux sites tétraédriques (comme les CFC). Les ions Al³⁺ sont entourés par 6 ions O²⁻, mais pour que le cristal soit électro neutre, le nombre d'ions Al correspond au remplissage des deux tiers des sites. Donc un site sur trois demeure vide.



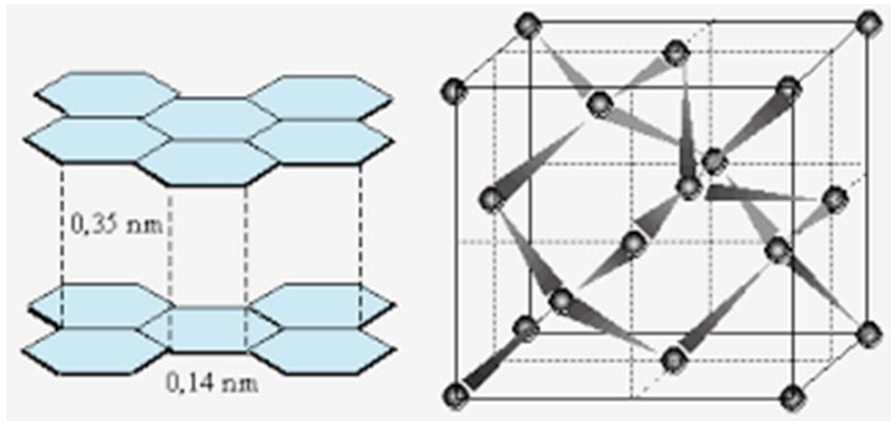
1.2.2. Les céramiques covalentes :

Les céramiques covalentes sont composées de deux non-métaux comme la silice SiO_2 , ou, à l'occasion, simplement des éléments purs comme le diamant C, ou le silicium Si. Un atome d'une céramique de ce type se lie en partageant des électrons avec ses voisins pour produire un nombre fixé de liaisons directionnelles. 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.

Exemples :

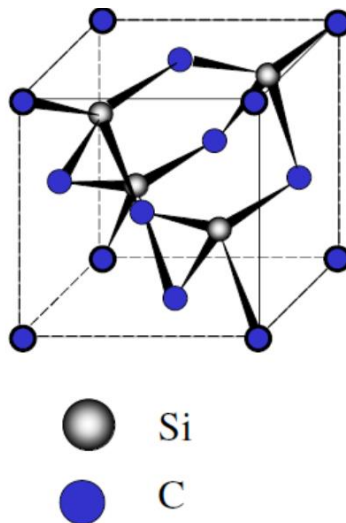
Le diamant (c) :

La céramique covalente typique est le diamant, d'usage très répandu chaque fois qu'une bonne tenue à l'usure et une très grande résistance mécanique sont nécessaires. Sa structure correspond à un arrangement à coordinance 4 des atomes à l'intérieur de la maille élémentaire : chaque atome est lié à 4 voisins. Il se trouve au centre d'un tétraèdre et ses 4 liaisons sont dirigées vers les 4 sommets du tétraèdre. La densité du diamant est relativement faible car les atomes de carbones sont peu massifs. Cette densité, très supérieure à celle du graphite, traduit cependant un état bien ordonné.



Le carbure de silicium (SiC) :

Le carbure de silicium (SiC) a une structure proche du diamant, on remplace un atome de carbone sur 2 par du silicium. Après le diamant, les carbures de silicium sont une des substances les plus dures. Utilisées généralement pour des pièces fortement sollicitées comme les paliers travaillant à haute température ou les pièces de moteurs.



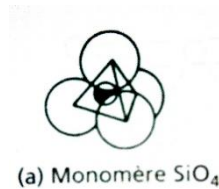
1.3. La silice et les silicates

L'écorce terrestre est essentiellement composée de silicates. Parmi tous les matériaux bruts utilisés par l'homme, la silice et ses composés sont les plus largement répandus, abondants et bon marché. Un atome de silicium se lie fortement à quatre atomes d'oxygène pour former un motif tétraédrique très stable SiO_4 .

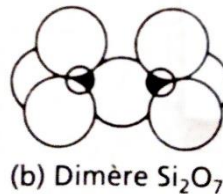
Les tétraèdres SiO_4 (correspondant au monomère) peuvent se lier entre eux soit directement soit par l'intermédiaire d'une liaison avec un ion métallique (M). Quand la silice est combinée

à des oxydes métalliques tels que MgO, CaO ou Al₂O₃, trois cas de figures peuvent se produire, en fonction du rapport MO/SiO₂ :

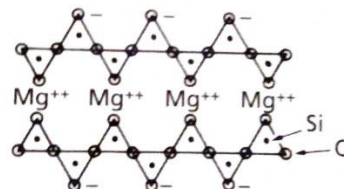
- a. Supérieur à 2 : Le silicate résultant est composée de monomères SiO₄ isolés et reliée par des molécules d'oxyde métallique (MO) (l'olivine, matériau constituant principal des couches supérieures du manteau de l'écorce terrestre, est un silicate de ce type).



- b. Légèrement inférieur à 2 : Des dimères de silice se forment avec 1 atome d'oxygène commun aux 2 monomères (pont d'oxygène). Ceci constitue le premier pas vers une polymérisation du monomère pour donner des chaînes, des feuillets et des réseaux.

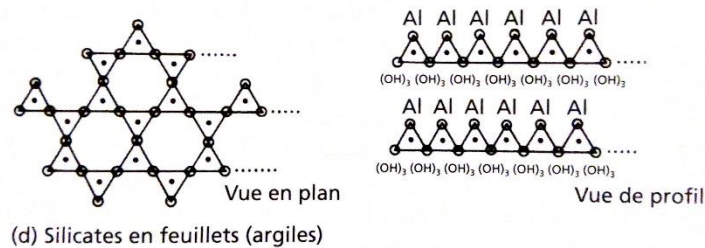


- c. Inférieur à 2 : Le degré de polymérisation croît, avec formation de longues chaînes de tétraèdres -Si-O-Si-O-. Deux oxygènes de chaque tétraèdre sont partagés. Les autres forment des liaisons ioniques entre chaînes, associées aux MO. Ces dernières liaisons sont plus faibles que les liaisons -Si-O-Si- qui constituent le squelette, de sorte que ces silicates sont fibreux ; l'amiante, par exemple, possède ce type de structure.



Dans le troisième cas, si 3 oxygènes de chaque tétraèdre sont partagés, des structures en feuillets se forment. C'est la structure fondamentale des argiles, du talc et des micas, etc.). Le

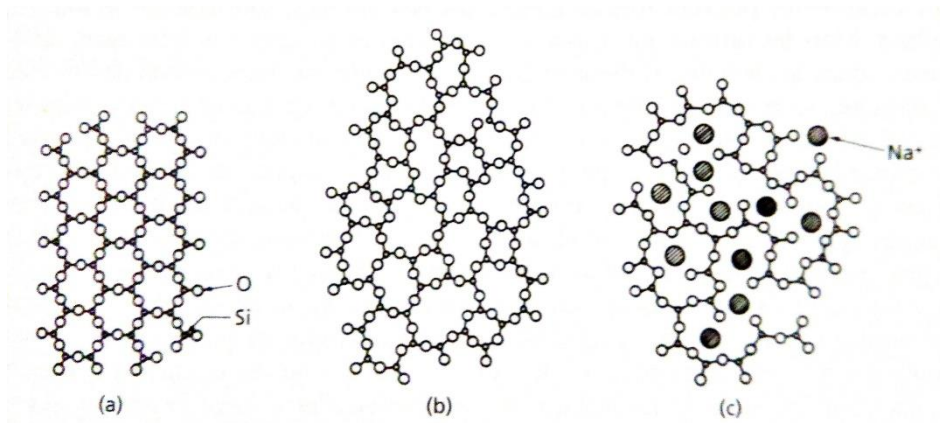
M supplémentaire s'attache préférentiellement sur l'un des côtés du feuillet, celui du premier atome d'oxygène disponible. Les feuillets sont fortement polarisés, c'est-à-dire qu'ils possèdent des charges négatives sur l'une des faces et positives sur l'autre. Ceci provoque de fortes interactions avec l'eau (fortement polaire), conduisant à la formation d'eau entre les feuillets et rendant plastique les argiles. Les feuillets peuvent glisser facilement les uns sur les autres, lubrifiés par les couches d'eau. Les silicates feuilletés sont très résistants dans le plan de leurs feuillets, mais se clivent ou se fendent facilement entre deux feuillets.



1.4. Les verres de silice

Les verres commerciaux sont principalement basés sur la silice. Ils sont constitués des mêmes tétraèdres SiO_4 que les silicates, mais disposés selon un arrangement amorphe. Les tétraèdres sont reliés par leurs sommets selon un arrangement aléatoire. La silice pure forme un verre qui a une température de ramollissement élevée (environ 1200°C). Sa stabilité, sa bonne résistance mécanique, de même que sa faible dilatation thermique, la rendent intéressante pour certaines applications particulières, mais est difficile à travailler en raison de sa viscosité élevée.

Ce problème a pu être surmonté dans les verres ordinaires par l'introduction d'agents modificateurs, ou fondants, qui réduisent la viscosité. Ce sont des oxydes métalliques, habituellement Na_2O et CaO , qui ajoutent des ions positifs dans la structure, et perturbent le réseau. L'introduction de Na_2O , par exemple, entraîne la présence de deux ions Na^+ s'attachant chacun à un oxygène d'un tétraèdre et empêchant la formation d'un pont. Cette diminution du nombre de ponts conduit à une réduction de la viscosité et de la température de transition vitreuse du verre.

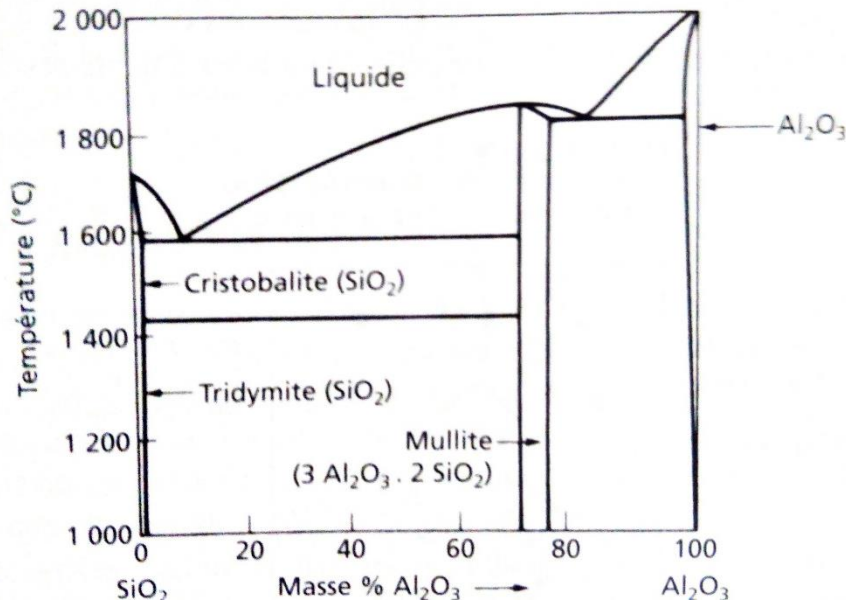


1.5. Les alliages de céramiques

Les céramiques peuvent former entre elles des alliages, tout comme le font les métaux. Mais les raisons qui poussent à effectuer ces alliages sont totalement différentes : dans les métaux, il s'agit en général d'obtenir une amélioration de la limite d'élasticité, de la tenue en fatigue ou bien de la résistance à la corrosion ; dans les céramiques, on cherche à faciliter une densification complète lors du frittage, ou à améliorer la ténacité. Les oxydes fondus ont pour la plupart de larges intervalles de solubilité avec les autres oxydes (c'est la raison pour laquelle ils constituent de bons flux de soudage, qui permettent la dissolution d'impuretés indésirables dans un laitier inoffensif). Au refroidissement, ils se solidifient sous forme d'une ou plusieurs phases : des solutions solides ou des composés nouveaux. Exactement comme pour les métaux, la constitution d'un alliage de céramiques est décrite par le diagramme de phases approprié.

Prenons comme exemple le système silice-alumine. Le diagramme de phases est particulièrement simple, comme le montre la figure. Il existe un composé, la mullite, de composition $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ est légèrement plus stable qu'une simple solution solide des deux oxydes, ce qui fait que les alliages se décomposent en mélanges de mullite et alumine ou mullite et silice.

Le diagramme de phase de MgO et Al_2O_3 est similaire, et donne le spinelle de composition MgOAl_2O_3 . Celui de MgO et SiO_2 donne la forstérite de composition $(\text{MgO})_2\text{SiO}_2$.



1.6. La microstructure des céramiques

Les céramiques cristallines forment des microstructures polycristallines, similaires à celles des alliages métalliques. Chaque grain est un monocristal plus ou moins parfait, accolé à ses voisins par un joint de grains. La structure des joints de grains est plus complexe dans les céramiques que dans les métaux, car les interactions électrostatiques apportent des contraintes d'équilibre supplémentaires (les ions de même signe ne doivent pas se toucher).

Nombreuses sont les céramiques qui ne sont pas totalement denses. Une fraction de porosité de l'ordre de 20 vol% est fréquemment rencontrée dans les céramiques. Ces pores vont affaiblir le matériau en entraînant des concentrations de contraintes à leurs voisinages.

Les microfissures sont plus nuisibles ; bien qu'elles soient beaucoup plus difficiles à détecter, elles n'en sont pas moins présentes dans la plupart des céramiques, produites par le procédé de fabrication ou initiées par les différences de coefficients de dilatation ou de modules d'élasticité entre grains ou phases. Ce sont ces microfissures qui déterminent au bout du compte la résistance mécanique de ce type de matériaux. Les plus récents développements dans les procédés d'élaboration des céramiques visent à réduire la taille et le nombre de ces pores et microfissures, pour fabriquer des céramiques possédant des résistances à la traction aussi élevées que celles d'un acier à haute résistance.

