

## **6. Mise en forme et frittage des céramiques**

### **6.1. Introduction**

La mise en forme est un point central dans la fabrication de céramiques car les matériaux céramiques ont inévitablement une forme spécifique, que ce soit une feuille, une couche mince, une tasse ou une bille. Les propriétés caractéristiques des matériaux mis en œuvre par la technologie céramique que sont la fragilité et le haut point de fusion ne permettent pas de produire des feuilles ou des câbles ou le coulage d'une phase fondue pour la fabrication de pièces complexes comme c'est le cas pour les métaux. Plusieurs méthodes ont été - ou sont encore - développées pour aller au-delà de ces limitations.

On peut classer les principales technologies de mise en forme des céramiques en deux grandes catégories:

- le pressage de poudres sèches ;
- la mise en forme par voie humide ou semi-humide de suspensions et pâtes.

Le choix de la méthode de mise en forme d'un objet formé de grains de poudres liés ensemble et présentant une forme et une microstructure particulières dépend de nombreux facteurs comme les propriétés requises, la forme, la taille, les tolérances dimensionnelles, le fini de surface, ainsi que le coût et la productivité.

### **6.2. Mise en forme par voie sèche : pressage**

Le pressage à sec est une méthode de mise en forme de pièces céramiques de géométrie relativement simple, couramment utilisée et économique. Les deux principaux modes de pressage sont le pressage uniaxial et le pressage isostatique.

#### **6.2.1. Le pressage uniaxial**

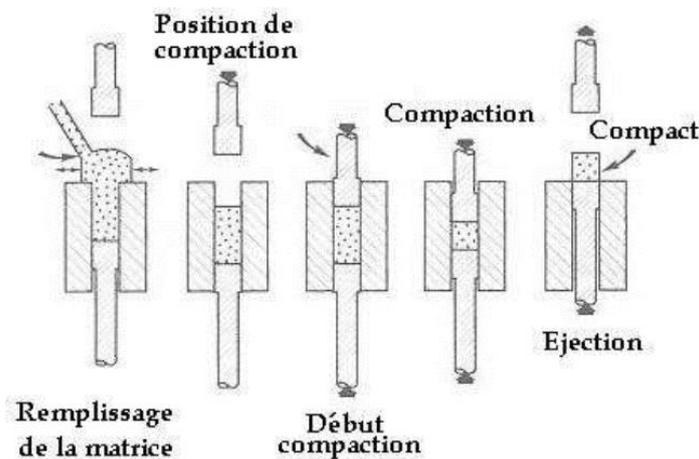
Le moule d'une presse uniaxiale est constitué de deux pistons pénétrant dans une matrice (fig. 6.1), généralement en acier trempé ou en alliage carbure de tungstène-cobalt (WC-Co). On peut réaliser ainsi des pièces de complexité variable, par l'application d'une force axiale, qui génère des contraintes radiales, assurant le moulage de la poudre contre les parois verticales des outils. Le procédé de compaction est constitué de plusieurs étapes : remplissage, fermeture de l'outil, application de la force, décharge et finalement l'éjection de l'échantillon.

Le pressage uniaxial peut être effectué par déplacement d'un seul piston (pressage dit à action simple) ou dans deux directions opposées (pressage dit à double action). La pression exercée est le

plus souvent de l'ordre de 30 MPa dans le cas de matières premières argileuses, et peut atteindre 300 ou 400 MPa dans le cas de céramiques d'oxydes.

Un des plus grands problèmes pour une compaction uniaxiale concerne la distribution de contraintes à l'intérieur du comprimé. Les contraintes générées par la compression deviennent plus faibles quand on s'éloigne du poinçon qui applique la charge, à cause du frottement entre la poudre et les parois de la matrice. Cette différence de contraintes produit une différence dans la densité à l'intérieur du compact : la densité est plus élevée près des outils et plus faible au centre de l'échantillon. Ceci crée des propriétés hétérogènes dans le compact.

Finalement l'éjection du comprimé par déplacement du piston inférieur est une étape délicate à cause du relâchement localisé des contraintes et du frottement avec les parois de la matrice. Ces efforts peuvent causer la fissuration du comprimé.



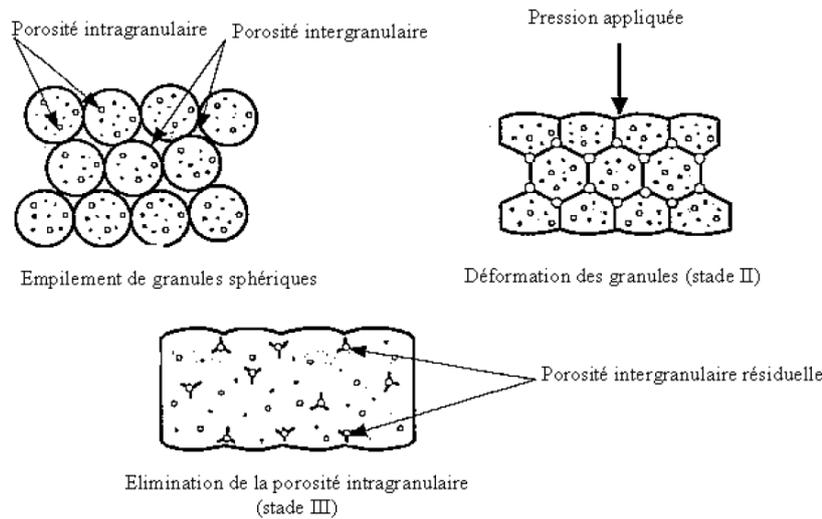
**Fig.6.1.** Schéma de principe du pressage uniaxial.

La séquence des étapes intervenant lors du pressage est décrite selon trois stades (fig.6.2):

Stade 1 : réarrangement des particules entre eux sans déformation de ceux-ci.

Stade 2 : Fragmentation des gros grains et diminution de la porosité entre les grains (porosité intergranulaire).

Stade 3 : Elimination de la porosité présente dans les granules (porosité intragranulaire).



**Fig.6.2.** Illustration des étapes de compactage et évolution de la porosité

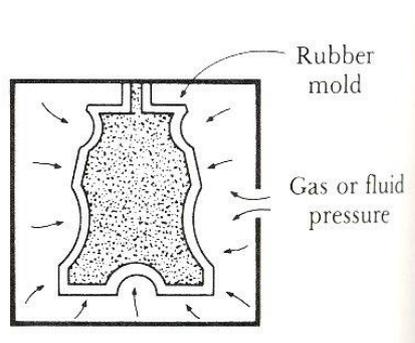
### 6.2.2. Le pressage isostatique

Le pressage isostatique met en œuvre un moule plastique rempli de la poudre à presser. Ce moule est disposé dans une enceinte où la pression est appliquée par l'intermédiaire d'un liquide ou d'un gaz. Le pressage isostatique à froid est utilisé pour réaliser des pièces de formes compliquées à deux ou trois dimensions, pour des pièces de formes plus allongées comme des tubes et des pièces de plus grands volumes.

Cette méthode offre l'avantage de permettre une répartition homogène de la pression au sein de la pièce et permet, ainsi, de produire des pièces avec une densité élevée et très uniforme (billes de broyage, ...). Dans la pratique, deux types de pressage isostatique sont employées : pressage en moule humide et pressage en moule sec :

#### a. Pressage en moule humide (figure 6.3):

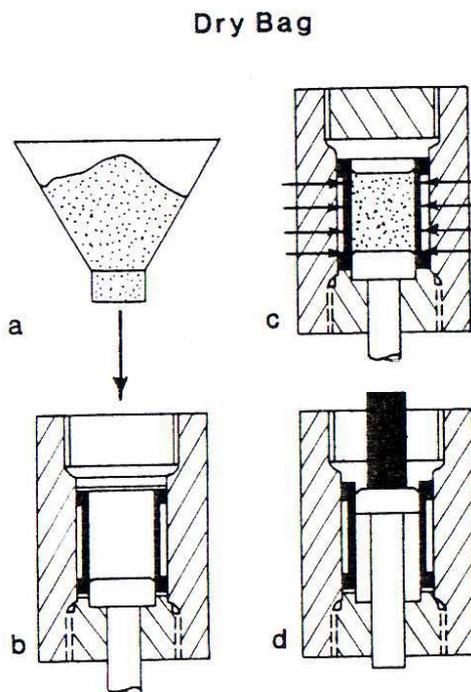
Le moule déformable (caoutchouc synthétique, silicone, polyuréthane) est rempli de la poudre puis il est fermé pour assurer l'étanchéité. Ensuite, il est désaéré puis immergé dans le liquide contenu dans la chambre pour être comprimé. Ce procédé est utilisé dans la fabrication des pièces pleines : sphères, petites séries de pièces complexes. Le débit de production est relativement lent.



**Fig.6.3.** Principe du procédé de pressage en moule humide

**b. Pressage en moule sec (figure 6.4):**

Les presses isostatiques dites à moules secs, ont des moules souples fixés dans l'enceinte du fluide de pression et comportent un noyau central métallique entouré par le moule souple et séparé de celui-ci par la matière première à presser. C'est ce noyau central qui constitue le moule sec à proprement parler. Comparativement au cas précédent, les flux de production sont plus rapides et plus facilement automatisés. Ces presses dites à moules secs sont par exemple utilisées pour mettre en forme des tubes.



**Fig.6.4.** Principe du procédé de pressage en moule sec

### **6.3. Mise en forme par voie plastiques :**

Les méthodes de mise en forme plastique utilisent des pâtes de poudres céramiques alliées avec une teneur en eau ou liquide nettement inférieure à celle utilisée en coulages en bande ou en barbotine. Ces méthodes trouvent leur origine dans la propriété des argiles à former des pâtes quand elles sont mélangées à de petites quantités d'eau. A une époque lointaine, ces mélanges d'argiles étaient alors mis en forme à la main (briques de boue ou technologies de mise en forme par modelage, par moulage). Plus tard, des tables rotatives furent utilisées par les potiers pour simplifier l'obtention de formes symétriques (procédés de mise en forme par tournage). Les techniques industrielles de mise en forme de pâtes plastiques développées aujourd'hui sont essentiellement l'extrusion, le calibrage et le moulage par injection. La réalisation de cette pâte repose sur le mélange de la poudre céramique avec des auxiliaires de mise en forme à l'aide d'un malaxeur.

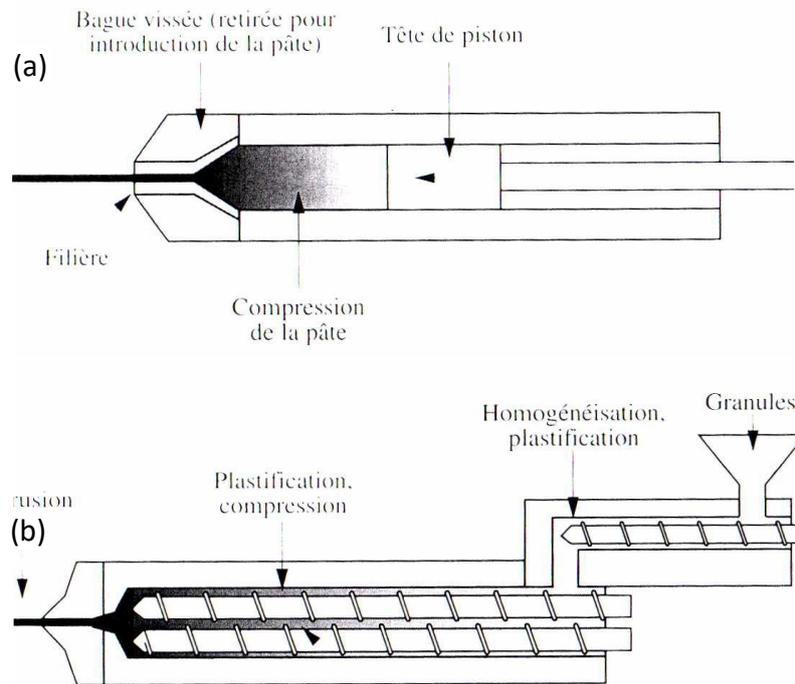
Les principaux constituants de ce mélange sont :

- La poudre céramique, dont la forme et la taille des particules doivent être adaptées, en vue d'obtenir une compacité maximale de l'empilement granulaire et une bonne réactivité au frittage.
- Le liant permet d'assurer la cohésion du milieu granulaire pendant et après l'étape de mise en forme. Dans les céramiques traditionnelles, ce sont les argiles qui assurent la fonction de liant dans le mélange, tandis que dans les céramiques techniques, c'est l'ajout de polymères qui assure la cohésion du mélange.
- Le plastifiant rend plus ductile le mélange lors de la mise en forme. c'est généralement l'eau pour les céramiques traditionnelles ou des cires végétales pour les céramiques techniques.
- Le lubrifiant permet de minimiser les frottements entre pâte céramique et les outils de mise en forme, comme les parois de la filière.
- Le dispersant permet d'améliorer la stabilité et l'homogénéité du mélange en éliminant les agglomérats au sein du mélange. Il permet d'abaisser la viscosité du mélange et d'augmenter la concentration volumique en particules céramiques.

#### **a. Extrusion**

L'opération d'extrusion consiste à forcer, à l'aide d'un piston ou d'une vis, le mélange plastique à travers une filière qui matérialise la section transversale du produit. La longueur désirée est obtenue par coupage en sortie de l'extrudeuse, ou peuvent être repris pour être façonnés finalement par un

autre procédé : pressage en pâte humide ou calibrage (figure 6.5). Cette technique est utilisée dans la production des briques, des tubes protecteurs, des parois des fours tubulaires....

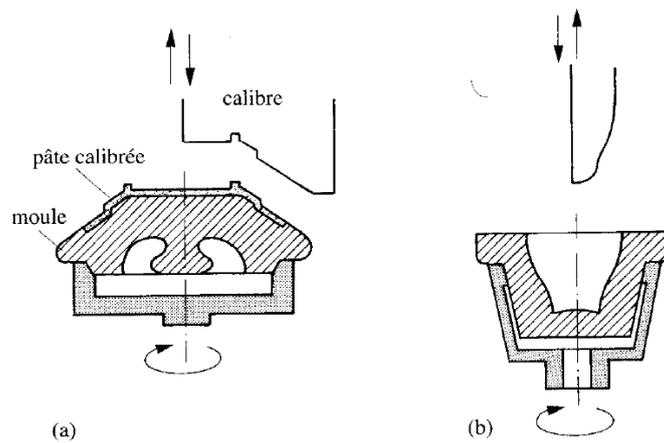


**Fig.6.5.** Extrudeuses (a) à piston ; (b) à vis

### b. Calibrage

Le principe de la mise en forme par calibrage consiste à étaler une pâte plastique contre la surface d'un moule pendant la rotation de celui-ci. L'action mécanique ayant pour conséquence cet étalement de la pâte sur les parois du moule est due à un calibre qui, de plus, enlève l'excédent de pâte et laisse à la surface du moule la couche de pâte constituant la pièce. L'une des faces de l'objet façonné, intérieure ou le plus souvent extérieure, est obtenue par moulage de la pâte contre la paroi du moule, tandis que la surface de l'autre face est profilée par le calibre.

On calibre sur bosse (façonnage des assiettes par exemple, fig. 6.6 (a)) si la surface utile du moule est en saillie et donne la forme de la partie creuse de la pièce. On calibre en creux (les tasses par exemple, fig. 6.6 (b)) si la surface utile du moule définit l'extérieur de la pièce, tandis que le calibre pénétrant dans le moule forme la surface interne de la pièce.



**Fig.6.6.** Principe de mise en forme par calibrage : (a) calibrage sur bosse ; (b) calibrage en creux

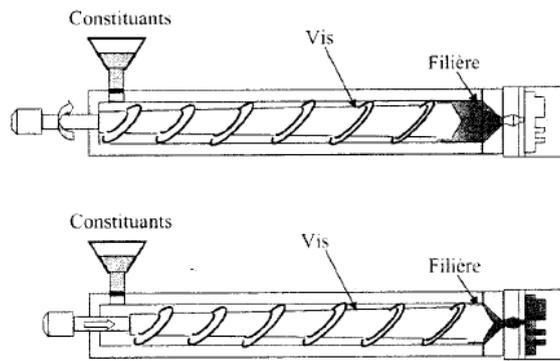
### c. Moulage par injection

La technique d'injection des céramiques est similaire à la technique d'injection des matières plastiques ou métalliques. Elle consiste à forcer la pâte plastique dans l'empreinte du moule constitué par deux ou plusieurs parties. Outre ses différentes parties qui définissent les formes extérieures, le moule peut contenir des noyaux qui matérialisent les formes intérieures. Les caractéristiques rhéologiques de la pâte céramique doivent être parfaitement contrôlées en vue de remplir entièrement le moule, de manière homogène et d'assurer la cohésion de la pièce après démoulage. Généralement, la pâte céramique thermoplastique est injectée à des températures de l'ordre de 120-150°C, ce qui permet de diminuer la viscosité lors du remplissage du moule.

En fonction de la pression appliquée, on distingue deux techniques d'injection :

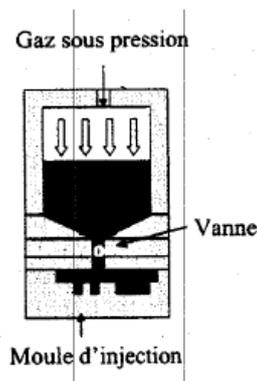
- l'injection haute pression allant de 50 à 300 MPa ;
- l'injection basse pression 1 à 5 MPa.

Dans le cas de l'injection haute pression, les polymères généralement employés pour la mise en forme présentent un point de fusion élevé et confèrent à la pâte une haute viscosité. L'injection de la pâte céramique à travers la buse d'alimentation du moule implique alors des contraintes de cisaillement élevées et une haute pression. La température de la pâte céramique est alors maintenue au-dessus du point de fusion du liant au cours de l'injection (100-220°C) selon la nature du polymère. La température du moule est inférieure de 60 à 80°C afin d'assurer une solidification progressive du liant (fig.6.7).



**Fig.6.7.** Principe de la technique d'injection haute pression

L'injection basse pression permet de fabriquer des pièces céramiques sous conditions de pressions et température plus accessibles et moins onéreuses. Les polymères employés sont les paraffines, cires et autres liants à bas point de fusion et faible viscosité. La température d'injection n'excède pas les 130°C et le moule est régulé ou non en température (fig.6.8).



**Fig.6.8.** Principe de la technique d'injection basse pression

#### **6.4. Mise en forme de barbotines : coulage**

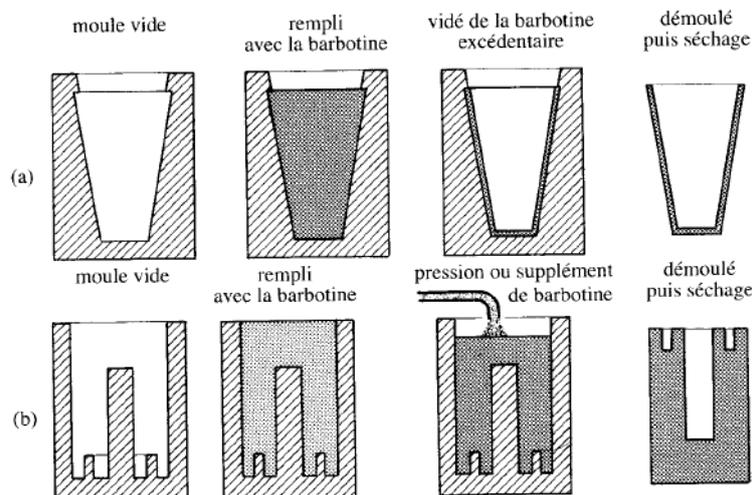
Dans ce procédé, on prépare la barbotine à partir de la poudre, d'un liquide suspensif approprié (généralement de l'eau) et d'un agent défloculant. Ensuite, cette barbotine est coulée dans un moule. Cette méthode de mise en forme est simple et économique et permet la reproductibilité des formes. Elle exige la connaissance de la rhéologie des systèmes céramiques utilisés dans l'élaboration. Celle-ci dépend de la forme des particules, de leur concentration, de leur répartition granulométrique, mais également des forces d'interactions entre les particules dans la suspension.

##### **a. Coulage en moules poreux**

Le coulage en moule poreux est une technologie de mise en forme de céramique largement utilisée lorsque des formes compliquées et/ou de grandes pièces doivent être réalisées. La méthode consiste à remplir un moule poreux, généralement en plâtre, avec une suspension céramique coulable (la

barbotine). Le moule poreux absorbe l'eau de la barbotine par capillarité et les particules céramiques se concentrent sur les parois du moule, formant une couche consolidée (fig. 6.9). Le moule en plâtre est généralement constitué de plusieurs pièces qui permettent de faciliter le démoulage de la pièce avant séchage et frittage.

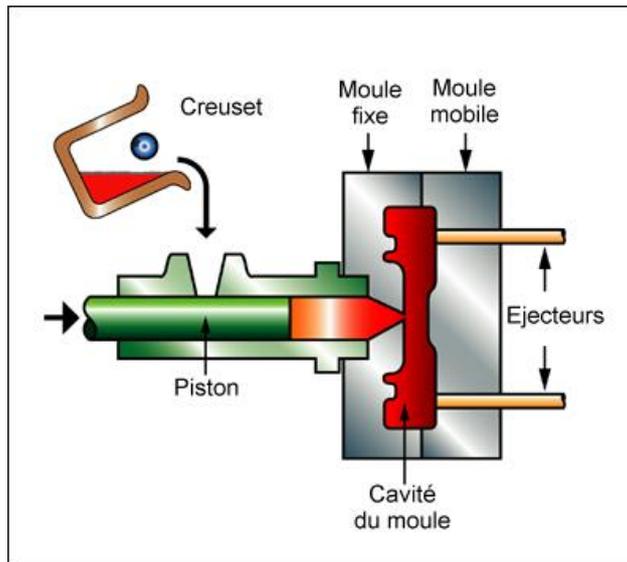
Pour les coulages «en creux», une fois que l'épaisseur désirée est atteinte, la barbotine excédentaire est vidée hors du moule. Si un coulage «en plein» est requis, de la barbotine supplémentaire peut être ajoutée pour assurer un apport constant de solide lors de la diminution du volume de barbotine (due au passage de l'eau de la barbotine dans le moule). La pièce est ensuite retirée du moule immédiatement ou après une période de séchage, suivant ses propriétés mécaniques. Les temps de coulage sont généralement compris entre 20 et 90 minutes, mais peuvent être plus longs pour les coulages en plein (entre deux plâtres») de suspensions constituées de fines particules. Si la pièce coulée est suffisamment plastique, elle peut être ébarbée et modifiée avant séchage.



**Fig.6.9.** Schématisation des principes (a) du coulage «à ciel ouvert» ou «en creux» et (b) du coulage «entre deux plâtres» ou en plein.

### b. Coulage sous pression

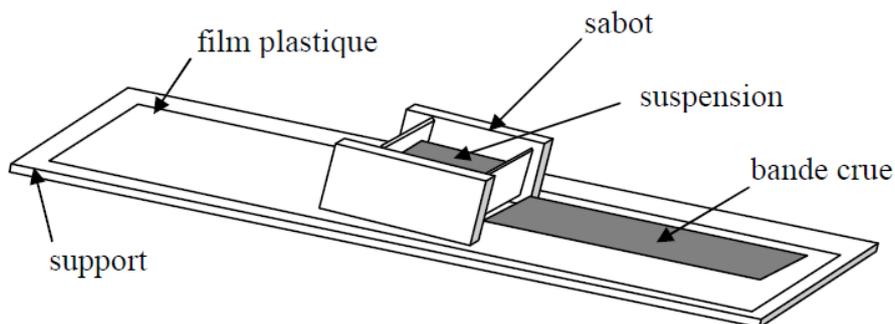
Le coulage sous pression consiste à couler sous pression une suspension céramique dans un moule poreux (figure 6.10). L'intérêt par rapport au coulage en moule poreux traditionnel est de diminuer le temps de prise de la couche consolidée à la surface du moule sous l'action du gradient de pression. Ce gradient de pression facilite la migration du solvant dans la porosité du moule. De plus, la pièce obtenue présente un taux d'humidité plus faible, une densité et une cohésion plus élevées.



**Fig.6.10.** Coulage en moule sous pression

### c. Coulage en bande

Le coulage en bande est une technique de mise en forme par voie liquide qui consiste à étaler une suspension de poudre et de constituants organiques sur une surface plane. L'étalement de la bande est obtenu par le mouvement relatif d'un réservoir ou sabot contenant la suspension et d'un support. La suspension est ainsi laminée par son passage entre la lame du réservoir et le support, ce qui confère à la bande déposée une épaisseur uniforme (50 microns à plusieurs centaines de microns), sur toute sa longueur. La hauteur du couteau du réservoir par rapport au support détermine l'épaisseur de la bande (figure 6.11).



**Fig.6.11.** Principe de la mise en forme par coulage en bande

### 6.5. Séchage

Dans chaque procédé, qui exige l'utilisation d'un liquide pour la mise en forme, une opération ultérieure de séchage est exigée. Le but est de dégager le liquide contenu dans les produits façonnés par transport à travers le matériau et évaporation libre à partir de sa surface. Donc, les deux facteurs

à considérer sont la vitesse de diffusion à travers la masse à sécher et la vitesse d'évaporation vers le milieu environnant. Cette opération doit être soigneusement conduite pour éviter la génération des contraintes par rétrécissement non uniforme ou par pression des vapeurs. Il faut que la vitesse d'évaporation ne soit pas supérieure à celle de diffusion.

L'eau contenue dans les produits céramiques peut être de trois types:

1- l'eau interstitielle ou libre : Elle remplit les vides entre les particules ainsi que les pores.

L'élimination demande une faible énergie (100-200°C) et cause un certain retrait.

2- L'eau zéolithique : Celle qui reste autour de chaque particule (surtout les argiles) par l'effet des forces de liaison de Van der Waals. Son élimination nécessite, donc, une énergie supplémentaire et ne cause pas de retrait.

3- L'eau de constitution : Celle qui rentre dans l'édifice cristallin et qui ne peut être éliminée qu'avec des énergies importantes, donc des températures très élevées.

#### **6.6. Elimination des liants (déliantage)**

Lors de la mise en forme de matériaux argileux, un premier cycle thermique appelé dégourdi est souvent imposé à la céramique, cycle thermique qui a pour objectif de lui faire subir un début de densification. La pièce céramique acquiert alors des propriétés mécaniques lui permettant d'être manipulée tout en restant fortement poreuse. Elle est portée pour ce faire à une température suffisamment élevée pour que les matières premières argileuses perdent leur eau de constitution et se transforment en matériaux, certes fortement différents des matériaux finaux obtenus à l'issue du cycle de cuisson final, mais ne présentant plus la propriété de se plastifier et de se déliter par ajouts d'eau. Ceci permet le dépôt ultérieur éventuel d'émaux ou de couvertes destinés à donner un aspect définitif aux pièces et à les décorer.

Dans la plupart des procédés de mise en forme de matériaux non argileux, l'incorporation à la composition d'un additif - généralement organique - est nécessaire pour contrôler ou modifier un des paramètres du procédé. Ces additifs doivent être éliminés avant la densification (le frittage ou la cuisson) de la céramique issue du cycle de mise en forme. Cette opération est réalisée en une étape appelée déliantage. Elle s'effectue souvent par décomposition thermique de ces liants. Elle doit être effectuée soigneusement, car mal conduite, elle génère des défauts au sein de la pièce. Ces défauts sont représentés par les contraintes résiduelles, la fissuration, le déplacement des grains et la formation des résidus carbonés.

## 6.7. Frittage

La dernière étape dans la production des céramiques est la consolidation par frittage, au cours de laquelle la pièce acquiert la résistance et les dimensions du composant final. Le frittage est un traitement thermique effectué à une température au-dessous du point de fusion du composant principal du matériau qui permet la génération de liaisons fortes entre les particules par diffusion de matière. Dans la plupart des cas, le frittage est accompagné d'un retrait (réduction des dimensions de la pièce) et donc d'une densification (réduction de volume de la pièce). Le cycle de frittage comprend généralement une période de chauffage à la température de frittage, ensuite une période isotherme et finalement un refroidissement. Les vitesses de chauffage et refroidissement doivent être contrôlées pour éviter une fissuration, surtout dans les matériaux céramiques. L'élimination des lubrifiants et liants ajoutés à la poudre avant la mise en forme se déroule au début de la période de chauffage.

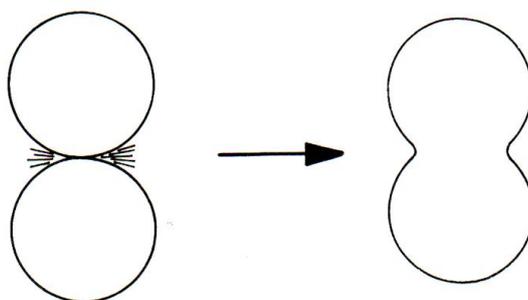
Le frittage peut se faire en phase solide ou en présence d'une phase liquide. D'autres méthodes de consolidation d'une poudre sont le frittage réactif et le frittage sous pression.

### 6.7.1. Le frittage en phase solide

La poudre est chauffée à haute température mais aucun des constituants ne fond. Les liaisons entre les particules se font principalement par déplacement d'atomes, on parle de diffusion de matière à l'état solide. La densification est produite par la soudure et le changement de forme des grains. Ce frittage peut donc être monophasé, à un constituant, ou polyphasé. On peut de façon ponctuelle ajouter des additifs qui permettent, sans créer de phase liquide, d'accélérer la densification. Ce mode de frittage est particulièrement utilisé pour les céramiques techniques dont la pureté des joints de grains est importante pour les propriétés d'usage : thermo-mécaniques (outil de coupe, barrières thermiques, combustible nucléaire], électriques ou magnétiques (diélectriques, supraconducteurs), optiques, voire biologiques (substituts osseux).

Dans le cas du frittage à l'état solide, on admet l'existence de trois stades :

- a. Formation de ponts** : Les particules en contact commencent à s'unir par formation de ponts suite à la diffusion des espèces chimiques les composants. (Pas de retrait macroscopique).



**Fig.6.12.** Formation de col entre deux particules sphériques.

**b. Densification des comprimés et croissance des grains :** Les particules commencent à perdre leur identité et ont tendance à arrondir les arêtes vives et à former une structure poreuse. La porosité formée est continue et ouverte. Lorsque le frittage se poursuit, on peut observer une croissance des grains. A ce stade, on peut enregistrer un retrait macroscopique important de l'échantillon et qui est très proche de la valeur finale de toute l'opération.

**c. Formation de porosité fermée :** Les pores ont tendance à prendre des formes sphériques isolées dans la masse du produit. A ce moment la vitesse de densification subit un ralentissement et le retrait de l'échantillon devient beaucoup moins marqué. Si l'on n'atteint pas une densification complète, il arrivera un certain moment à partir duquel la continuation du traitement devient pratiquement inutile.

### 6.7.2. Le frittage en phase liquide

Dans ce procédé de frittage l'un des constituants (minoritaire) du mélange de poudres passe en phase liquide. Comme dans le frittage en phase solide la réduction de l'énergie interfaciale est la force motrice. La propriété de mouillage de la phase solide par la phase liquide est importante pour réaliser le frittage. La densification durant le frittage en phase liquide se déroule en 3 étapes : réarrangement, dissolution - précipitation et grossissement de grains comme on peut l'observer sur la figure 6.13. Pendant le chauffage pour atteindre la température de fusion d'un des composants, une densification en phase solide peut se produire. Elle peut être conséquente d'une mauvaise répartition du liquide. Une fois que la phase de plus bas point de fusion devient liquide, l'étape de réarrangement de grains est activée. Ensuite il y a un ajustement de forme des grains qui conduit à une élimination de pores importante. Finalement pendant la dernière étape une croissance microstructurale est observée, au cours de laquelle la taille moyenne des grains et des pores augmente continuellement.

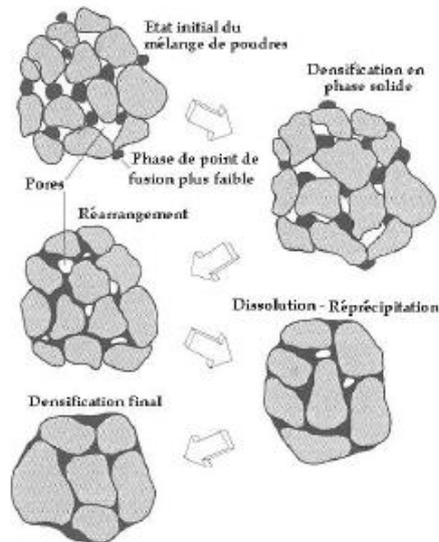


Fig.6.13. Diagramme schématique du frittage en phase liquide

### 6.7.3. Frittage réactif

Si le matériau après frittage à la même composition chimique que la poudre initiale on parle de frittage non réactif, c'est le cas le plus général. Dans certains cas particuliers, la poudre initiale peut être composée d'un mélange de deux (ou plus) composés chimiques, dans ce cas le traitement thermique permet, d'une part, de former un nouveau composé chimique, d'autre part, de densifier ce nouveau matériau, on parle alors de frittage réactif.

### 6.7.4. Frittage sous pression mécanique

Le frittage sous contraintes est effectué quand on veut obtenir une densification plus complète ou utiliser une température plus basse. Pour appliquer la pression on peut mettre en œuvre la compaction en matrice ou la compaction isostatique.