

## **Chapitre 6. LES CERAMIQUES.**

### **1. Définitions :**

Le nom céramique provient du grec «Keramos», signifie matière cuite. Ce mot grec est lui-même originaire d'une vieille racine Sanskrite désignant « faire brûler ».

Selon le Larousse, les céramiques sont définies comme étant « 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 ».

L'ASTM (American Society for Testing and Materials) définit une céramique comme: « un article ayant un corps vitrifié ou non, de structure cristalline ou partiellement cristalline, ou de verre, dont le corps est formé de substances essentiellement inorganiques et non métalliques, et qui est formé par une masse en fusion qui se solidifie en se refroidissant, ou qui est formé et porté à maturité, en même temps ou ultérieurement, par l'action de la chaleur.».

Les céramiques sont des matériaux inorganiques, non métalliques, nécessitant de hautes températures lors de leur fabrication. Il s'agit en général d'oxydes métalliques, et plus généralement de métaux oxydés, mais pas uniquement.

Les céramiques ont en général une structure cristalline, parfois associée à une phase amorphe. Lorsque la majorité est amorphe, on parle de vitrocéramique ; lorsque la totalité est amorphe, on parle du verre. Le mot céramique désigne essentiellement les poteries, porcelaine brique. Il Représente actuellement l'ensemble des matériaux inorganique non métallique.

Les céramiques présentent des liaisons chimiques fortes de nature ionique ou covalente. Elles sont mises en forme à partir d'une poudre de granulométrie adaptée qui est agglomérée. Dans une deuxième étape la densification et la consolidation de cet agglomérat sont obtenues par un traitement thermique appelé frittage.

### **2. Classification des céramiques :**

On peut classer les céramiques selon les critères suivants :

- Les applications,
- Le mode d'élaboration et la forme finale
- La composition chimique.

#### **2.1.Classification selon leurs applications:**

##### **2.1.1. Les céramiques traditionnelles**

Sont en général des silicatés et alumino-silicatés , Les céramiques traditionnelles sont issues de matières premières naturelles (argile, kaolin, quartz) et généralement mise en œuvre

par coulée, exemples : la faïence, terres cuites (briques de construction), porcelaines (vaisselle, objets décoratifs). On distingue:

- À usage alimentaire, pour le bâtiment ou l'ornementation.
- Poterie, vaisselle, faïence, porcelaine, carrelage, briques, tuiles ;



Figure. 1 : Céramiques traditionnelles (poterie en terre cuite).

### 2.1.2. Les céramiques techniques :

Ces dernières sont aussi appelées céramiques de pointe, spéciales ou encore céramiques avancées. Elles sont essentiellement des composés non silicatés de grande pureté élaborées à partir de matières premières déjà synthétisées. Ce sont souvent des composés binaire à base: d'oxydes, de carbures ou de nitrures ( $\text{SiC}$ ,  $\text{ZrSiO}_4$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc.....).

Elles sont obtenues le plus souvent par frittage (traitement thermomécanique dans des fours spéciaux, qui provoque la cohésion de granulés de poudre avec un aggloméré préparé à froid) ou par électro fusion (les oxydes sont coulés directement dans un moule). On distingue les produits céramiques suivants :

- Céramiques électroniques (faibles courants), ou céramiques fonctionnelles
- Céramiques diélectriques (isolantes), conductrices, magnétiques...ect
- Pour applications électrotechniques (fortes puissances),
- Céramiques réfractaires, pour applications thermiques
- Pour les applications mécaniques : céramiques structurales, pour l'usinage
- Abrasif (polissage), outils de coupe (plaquette de carbure),
- Pour les applications optiques : transparence, émission de lumière,
- Pour le nucléaire : combustible nucléaire.

Les céramiques techniques peuvent être classées en plusieurs familles que nous présentons sous forme de tableaux :

### 2.2. Classification selon leur mode d'élaboration et la forme finale :

#### a) produits façonnés :

- Pièce livrée sous sa forme définitive,
- Pièces frittées sous pression atmosphérique,
- Pièce frittée sous pression (HIP, hot isostatic pressing),
- Pièces électro fondue ;

**b) Produits non façonnés (PNF) :**

- Produit livré sous la forme de mortier destiné à être coulé ou projeté puis « Cuit » sur place,
- Protection thermique de céramique pour revêtir une pièce.

**2.3. Classification Selon leur composition chimique :****Oxydes :**

- Produits siliceux ( $\text{SiO}_2$ ),
- Produits alumineux, avec 30 à 100 % d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) :
- Aluminosilicates (argile, mullite), Alumine-oxyde de Chrome-Silice (ACS) haute teneur en alumine.
- Produits basiques, à base de magnésie (Mago),

**Non-oxydes :**

- Carbures,
- Nitrures,
- Composites: matrice céramique à renfort céramique, ou matrice céramique à renfort métallique.

**Les oxydes métalliques :** Sont les plus importantes parmi les composés céramiques binaires. Dans le tableau. 1. ci-dessous on présente les principaux oxydes métalliques :

Tableau.1 : Famille des Oxydes métalliques.

| Noms               | Synonymes formules                              | Struct. cristal. couleurs                                                   | Utilisations                                                                                              |
|--------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Oxyde d'aluminium  | Alumine $\text{Al}_2\text{O}_3$                 | Hexagonale, incolore                                                        | mécanique, thermique, thermomécanique, électronique, biomédical, chimique, optique, nucléaire, militaire. |
|                    | $\alpha$ -Alumine (corindon)                    | Rhombique, incolore                                                         |                                                                                                           |
|                    | $\gamma$ - Alumine                              | Cristalline, microscopique, Blanc                                           |                                                                                                           |
| Oxyde de béryllium | (bromellite) BeO                                | Hexagonale, blanc                                                           | électronique                                                                                              |
| Oxyde de chrome    | $\text{CrO}_2$                                  | Poudre brun - noir                                                          | thermomécanique, magnétique.                                                                              |
| Oxyde de fer       | (wuestite) FeO                                  | Cubique, noir                                                               | magnétique                                                                                                |
|                    | magnétite) $\text{Fe}_2\text{O}_3$              | cubique noir ou poudre rouge - noir                                         | magnétique                                                                                                |
|                    | $\text{Fe}_3\text{O}_4$                         | cubique noir ou poudre rouge - noir                                         | magnétique                                                                                                |
| Oxyde de magnésium | Magnésie (périclase) MgO                        | Cubique, incolore                                                           | thermique                                                                                                 |
| Oxyde de silicium  | (quartz) $\text{SiO}_2$                         | Hexagonale, incolore                                                        | électronique, mécanique                                                                                   |
|                    | (tridymite) $\text{SiO}_2$                      | Rhombique, incolore                                                         |                                                                                                           |
|                    | (cristobalite) $\text{SiO}_2$                   | cubique ou tétraédrique, incolore                                           |                                                                                                           |
| Oxyde de Zirconium | Zircone $\text{ZrO}_2$ ( $\text{HfO}_2 < 2\%$ ) | monoclinique en dessous de $1000^\circ\text{C}$ et cubique au-dessus, blanc | thermomécanique, thermique, mécanique, électrique, électronique,                                          |

**Les carbures :** Ont un point de fusion élevé, une haute stabilité, une grande dureté et une très bonne conductivité thermique et électrique, mais ils sont très fragiles. De plus, de nombreux carbures réfractaires sont disposés à subir l'attaque de l'atmosphère. Les carbures métalliques, surtout WC, VC, TaC, et TiC sont souvent employés en tant qu'outils de coupe et pour la fabrication de composante haute température dans les domaines aéronautique et nucléaire. La haute section de capture des neutrons de B<sub>4</sub>C a permis son emploi dans les écrans des réacteurs nucléaires. On présente les principaux carbures dans le tableau. 2. ci-après :

Tableau. 2 : Famille des carbures.

| Noms                 | Synonymes, formules | Structure cristalline couleur.         | Utilisations                                                    |
|----------------------|---------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Carbone              | C                   | Amorphe, noir                          | nucléaire                                                       |
| Carbure de bore      | B <sub>4</sub> C    | Rhomboédrique, noir                    | Mécanique, nucléaire                                            |
| Carbure de silicium  | SiC                 | hexagonale ou cubique, incolore - noir | thermique, Thermomécanique, mécanique, électrique, électronique |
| Carbure de zirconium | ZrC                 | cubique                                | carbure d'insertion                                             |
| Graphite             | C                   | Hexagonale, noir                       | fibres réfractaires                                             |

**Les nitrures :** Les éléments de transition de troisième, quatrième et cinquième groupe de la classification périodique, les séries des actinides et des lanthanides, le bore, le silicium et l'aluminium forment des nitrures à haut point de fusion. Dans la structure des nitrures, les atomes d'azote occupent des positions interstitielles du réseau métallique. Les nitrures réfractaires ont un point de fusion plus élevé que les oxydes et les sulfures correspondant mais tendent à se dissocier plus facilement. Pour cette raison, ils sont assez peu utilisés. Toutefois, le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (nitrure de silicium) et le BN (nitrure de bore) connaissent un intérêt croissant. Ils sont stables dans l'air et résistent assez bien aux attaques chimiques. Le BN est appliqué comme abrasif ou composant en milieu oxydant à température élevée. Le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est utilisé pour la fabrication de composants statiques et dynamiques pour des emplois jusqu'à 1200°C en milieux oxydants. Ce dernier est aussi utilisé en tant qu'accessoire des turbines à gaz. On présente dans le tableau. 3, ci-après les principaux nitrures.

Tableau. 3. Famille des Nitrures.

| Noms                | Synonymes, formules            | Structure cristalline couleur. | Utilisations                       |
|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| Nitrure d'aluminium | AlN                            | Hexagonale, blanc              | électronique                       |
| Nitrure de bore     | BN                             | Hexagonale, blanc              | mécanique, nucléaire               |
| Nitrure de silicium | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | poudre amorphe                 | mécanique, thermique, électronique |
| Nitrure zirconium   | ZrN                            | hexagonale                     | mécanique                          |

**Les borures :** Ont un point de fusion très élevé, compris entre 1900 et 3000°C, et sont peu volatiles. De plus, ils ont une basse résistivité électrique, une haute stabilité et une dureté élevée. Mais ils sont très peu résistants à l'oxydation à des températures supérieures à 1200°C. L'application des borures la plus répandue est la fabrication de creusets pour les métallisations sous vide. Dans le tableau. 4, ci-dessous on classe les principaux borures.

Tableau. 4. Famille des Borures

| Noms                | Synonymes<br>Formules chimiques | Struct. cristal.<br>Couleurs |
|---------------------|---------------------------------|------------------------------|
| Borure de barium    | BaB6                            | cubique                      |
| Borure de titane    | TiB2                            | hexagonale                   |
| Borure de zirconium | ZrB2                            | hexagonale                   |

**Les sulfures métalliques :** Appartiennent surtout aux groupes 3B, 4B, 5B, et 2A. Ils sont Thermo dynamiquement stables à haute température et possèdent un point de fusion élevé.

Tableau. 5. Famille des Sulfures.

| Noms                 | Synonymes formules       |
|----------------------|--------------------------|
| Sulfure de magnésium | MgS                      |
| Sulfure de thorium   | ThS, ThS2 , Th2S3, Th4S7 |
| Sulfure de titane    | TiS                      |

### 3. Méthodes de préparation des céramiques :

La technique choisie pour former un solide ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé. Les céramiques sont élaborées selon l'ordre suivant :

- Préparation des poudres
- Mise en forme
- Traitement thermique ou frittage

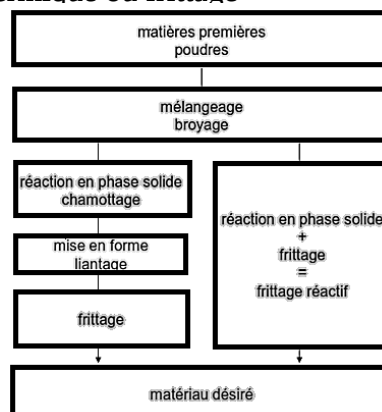


Figure. 2. Méthodes de préparation des céramiques.

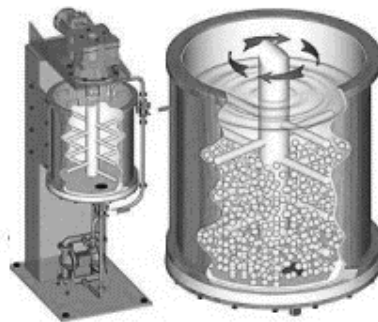
### 3.1. Matières premières :

Consiste à mélanger des matières premières pulvérulentes (en poudres), puis à les calciner (ou chamotter). Les poudres sont élaborées à partir de précurseurs par deux types de procédés :

- **voie sèche** : calcination, pyrolyse, broyage mécanique...)
- **voie humide** : Précipitation à partir d'une solution, d'un sel fondu, Co précipitation, (procédé sol-gel).

**3.2.1. Synthèse par voie sèche** : C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste en une réaction à l'état solide d'un mélange de poudre (mélange d'oxyde ou de carbonate de métaux). Ce mélange est porté à des température de calcination très élevées (1100 à 1400°C pendant des durées relativement longues) pour permettre l'inter-diffusion des ions à l'intérieur du solide et d'obtenir un corps homogène; les particules formées sont de grande taille et l'air spécifique est très faible activité électrocatalytique. Les étapes de la synthèse par voie sèche sont :

**Le Broyage. Malaxage** : elle a pour effet de broyer les matières premières mais surtout de mélanger les divers constituants : matériaux de base, chamottes, liants organiques, ajouts divers. C'est également au cours de cette opération que sont dispersés les agglomérats de grains dont sont généralement formées les poudres minérales. Le broyage est effectué en milieu humide.



*attriteur de laboratoire*

Figure. 3. Détail d'un malaxeur..

**Calcination** : Cette opération a pour but de transformer le mélange de poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définies. Elle consiste à faire subir aux matériaux pulvérulents un cycle thermique, éventuellement sous atmosphère contrôlée, au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir, et former la phase cristalline recherchée.

**3.2.2. Synthèse par voie humide** : Ce type de préparation inclut : co-précipitation, processus sol gel, pulvérisation et pyrolyse. L'idée consiste à former des précipités ou des gels à partir d'une solution homogène contenant les cations désirés sous la pression atmosphérique normale, puis à obtenir des précipités ou des gels à partir d'une solution homogène puis à calciner ces précipités pour former la phase et la microstructure recherchées. Dans la majorité

des cas ces méthodes de synthèse permettent d'obtenir des poudres dont les caractéristiques (finesse, pureté, frittabilité, reproductibilité...) sont nettement supérieures à celles chamottes.

### 3.3.Méthode céramique (Réactions à l'état solide):

La méthode céramique consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides pour les faire réagir et former le produit désiré, les étapes sont:

- **Préparation des poudres** : Disposer de matières premières. après broyage dans un mortier en agate ou un broyeur planétaire ils sont mis en poudres, tamisage pour régler la taille des grains puis un mélangeage et broyage par attriteur de laboratoire.
- **Mise en forme** : compaction dans un moule pour un formage
- **Déliantage** : dans une étuve pour chasser les résidus indésirables
- **Frittage** : réaction en phase solide pour obtenir le matériau désiré

La méthode céramique est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire. Elle présente plusieurs inconvénients. :

- Elle met en jeu de haute température qui nécessite des grandes quantités d'énergie.
- La lenteur des réactions à l'état solide, le temps de réaction se mesure en heures, et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique.
- L'hétérogénéité de composition du produit final.

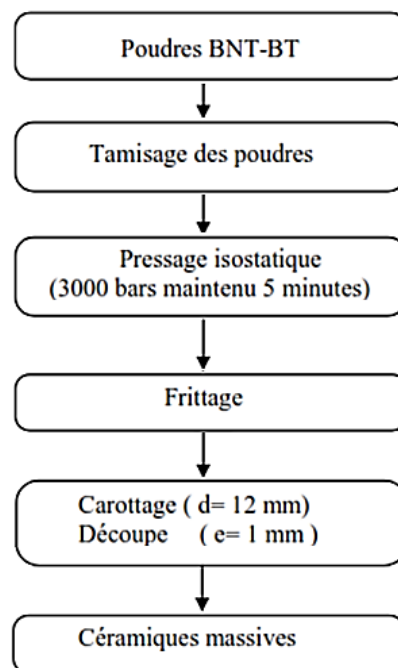


Figure.4. Principe de la méthode de métallurgie des poudres.

### 3.4. Méthode du précurseur :

Dans la méthode du précurseur, on réalise le mélange au niveau atomique par formation d'un solide, le précurseur, dans lequel les éléments métalliques du composé désiré

sont présents dans la stœchiométrie correcte. Par exemple, pour un oxyde  $MM'2O4$ , on forme un sel mixte d'un oxyacide, tel un acétate, contenant les cations M et M' dans le rapport.

### 3.5. Synthèse par micro-ondes

La cuisson des aliments est un exemple d'utilisation du rayonnement micro-onde pour accélérer la vitesse de réaction. Cette méthode a été récemment appliquée à la synthèse de matériaux à l'état solide, tels des oxydes mixtes. L'utilisation du chauffage micro-onde dans la synthèse à l'état solide impose qu'au moins un des réactifs absorbe le rayonnement. La vitesse du processus est alors augmentée à la fois par accroissement de la vitesse de réaction à l'état solide et de la vitesse de diffusion

## 4. Propriétés des céramiques:

Toutes les céramiques présentent des caractéristiques similaires dues à la nature de ces liaisons atomiques :

- haut module d'élasticité
- faible réactivité chimique, bonne tenue à la corrosion
- haute température de fusion
- conductibilité thermique généralement faible
- fluage par plasticité le plus souvent négligeable, tout au moins à l'ambiante
- bonne résistance à l'usure
- charge de rupture pouvant être élevée, etc....

Leur grand défaut est leur fragilité, Cette fragilité se manifeste de diverses manières :

- absence de ductilité : les céramiques sont rarement déformable plastiquement
- une faible ténacité : c'est-à-dire leur inaptitude à résister à la propagation des défauts critiques: le facteur KIC des céramiques n'est généralement que de quelques  $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ .
- un dernier inconvénient de cette fragilité est la rupture par chocs thermiques, qui est un problème crucial pour les céramiques fonctionnant à des températures variables.

### Propriétés mécaniques:

La dureté des céramiques est très élevée ; la limite élastique est très faible leur module de Young à la température ambiante est compris entre 300 et 400GPa et la résistance à la compression entre  $2.10^3$  et  $30.10^3\text{Pa}$ , La figure. 5, montre que le module de Young diminue avec la température.

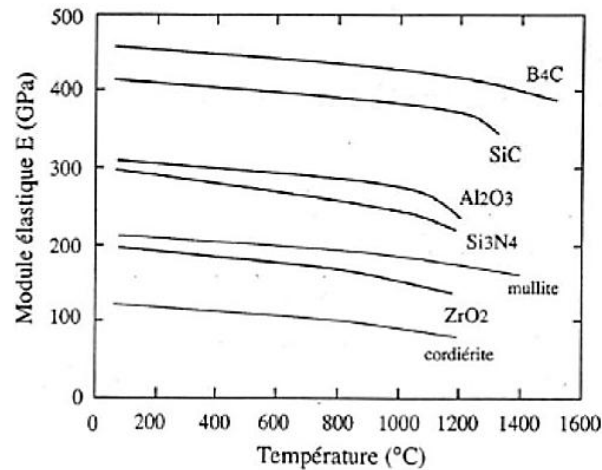


Figure.5. Influence de la température sur le module d'Young pour différentes céramiques.

### Propriétés thermiques:

Les céramiques sont caractérisées par leur capacité à résister à haute température. La température de fusion des céramiques est très élevée 2050°C. La chaleur spécifique; la conductivité thermique et le coefficient de dilatation thermique augment avec la température. La figure.6. illustre l'évolution de la conductibilité thermique des matériaux en fonction de la température.

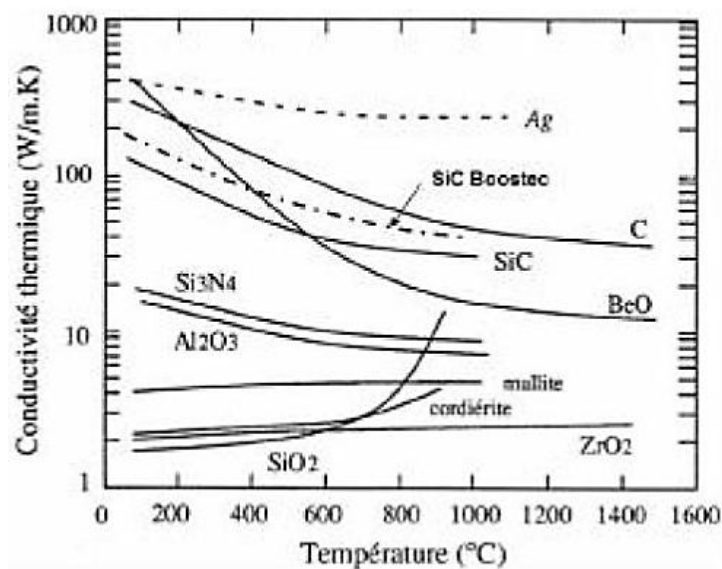


Figure.6. l'évolution de la conductibilité thermique des matériaux en fonction de la température.

**Propriétés électriques:** La physique du solide permet de distinguer trois familles de matériaux en fonction de leur structure électronique, suivant comment sont organisées et

remplies d'électrons leurs bandes de valence et de conduction (Figure). Il existe des céramiques dans chaque famille.

- Les matériaux conducteurs sont caractérisés par une structure électronique où les électrons ne sont pas liés à un atome en particulier. Ils sont de bons conducteurs électriques. Le graphite, habituellement inclus dans les matériaux céramiques, ainsi que quelques carbures, se comportent, du point de vue électronique, comme des métaux.
- Les matériaux semi-conducteurs : caractérisés par l'existence d'un domaine d'énergies interdites entre les bandes de valence et de conduction. L'énergie minimale nécessaire à un électron excité pour passer de la bande de valence à la bande de conduction s'appelle l'énergie de «gap»  $E_g$ , ou largeur de bande interdite. Pour les semi-conducteurs, celle-ci est inférieure à 3eV. A température nulle (0 K), la bande de valence est complètement remplie et la bande de conduction vide. A une température plus élevée, le gain d'énergie d'origine thermique permet aux électrons d'atteindre la bande de conduction, le matériau devient alors conducteur.