

Ministère de l'enseignement et de la recherche scientifique

Université de RELIZANE

Faculté des Sciences et de la Technologie

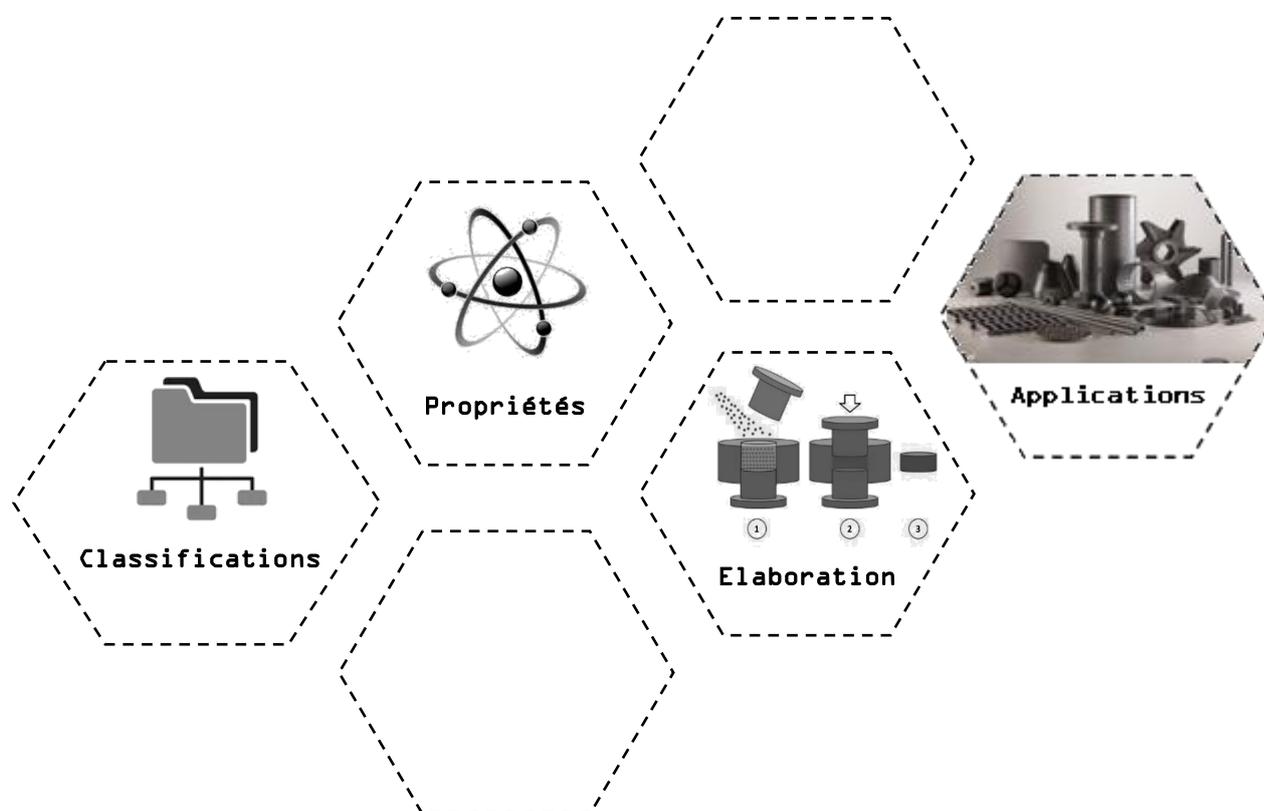
Département de Génie Mécanique



Polycopie de cours

Elaboration et caractérisation des matériaux céramiques

Domaine Sciences et Technologies - Master Académique - Unité Méthodologique



Dr. BENDAOUDI Seif-Eddine

SOMMAIRE

| | |
|---|----|
| AVANT PROPOS | 4 |
| CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES CERAMIQUES..... | 5 |
| LES GRANDES CLASSES DE MATERIAUX..... | 5 |
| ORIGINES HISTORIQUES DES CERAMIQUES..... | 5 |
| CARACTERISTIQUES DES CERAMIQUES | 6 |
| CHOIX DE LA CERAMIQUE..... | 6 |
| CLASSIFICATION DES CERAMIQUES..... | 7 |
| CHAMP D'APPLICATION..... | 8 |
| CHAPITRE II : CERAMIQUES STRUCTURALES ET FONCTIONNELLES..... | 9 |
| DEFINITION DES CÉRAMIQUES STRUCTURALES..... | 9 |
| PROPRIETES DES CERAMIQUES STRUCTURALES..... | 9 |
| LES CÉRAMIQUES FONCTIONNELLES..... | 13 |
| DIFFERENTS TYPES DES CERAMIQUES FONCTIONNELLES | 13 |
| CHAPITRE III : PROPRIETES DES CERAMIQUES TECHNIQUES | 16 |
| INTRODUCTION SUR LES CERAMIQUES INDUSTRIELLES | 16 |
| DEFINITION DE LA CÉRAMIQUE TECHNIQUE | 16 |
| MATIERES PREMIERES | 16 |
| MISE EN FORME | 17 |
| CLASSIFICATION DES CERAMIQUES TECHNIQUES..... | 17 |
| PROPRIETES DES CÉRAMIQUES TECHNIQUES..... | 19 |
| QUELQUES APPLICATIONS DES CERAMIQUES TECHNIQUES | 19 |
| CHAPITRE IV : METHODES D'ELABORATION ET MODIFICATION DE LA MICROSTRUCTURE | 23 |
| QUELQUES MATIERES PREMIERES UTILISEES EN CERAMIQUE..... | 23 |
| PROCEDES D'ELABORATION DES CERAMIQUES..... | 25 |
| ÉLABORATION DES CERAMIQUES TRADITIONNELLE..... | 26 |
| MISE EN FORME A PARTIR D'UNE POUDRE –PRESSAGE | 26 |

Chapitre I : Généralités sur les matériaux céramiques

| | |
|---|----|
| MISE EN FORME A PARTIR D'UNE PATE PLASTIQUE- EXTRUSION ET INJECTION | 28 |
| MISE EN FORME A PARTIR D'UNE PATE LIQUIDE - COULAGE..... | 29 |
| ÉLABORATION VIA UNE « PRISE » : LIANTS HYDRAULIQUES | 30 |
| MISE EN FORME DE COUCHES MINCES / TECHNIQUE SOL-GEL | 30 |
| CERAMIQUES DE REVETEMENT PAR PROJECTION THERMIQUE..... | 32 |
| ELABORATION PAR FRITTAGE | 33 |
| MISE EN FORME DES CERAMIQUES ELECTROFONDUES | 35 |
| ELABORATION DES CERAMIQUES VIA UNE FUSION..... | 36 |
| ELABORATION DES VERRES..... | 36 |
| CERAMISATION | 39 |
| CHAPITRE V : ÉVALUATION DES PROPRIETES ET METHODES DE CARACTERISATION | 41 |
| FACTEURS INFLUENÇANT LA RÉSISTANCE MÉCANIQUE..... | 41 |
| METHODES DE CARACTERISATION..... | 43 |
| BIBLIOGRAPHIE..... | 49 |

AVANT PROPOS

Ce polycopié intitulé « Elaboration et caractérisation des matériaux céramiques » est une matière de l'unité méthodologique du domaine sciences et techniques. Il s'adresse aux étudiants de premier semestre Master académique (LMD). Le contenu de ce polycopié est rédigé sous forme de cours détaillés structuré en cinq chapitres.

Le chapitre I sera consacré à une généralité sur les matériaux céramiques. Le chapitre II traite les céramiques structurales et fonctionnelles.

Le chapitre III aborde les propriétés des céramiques techniques. Il traite les propriétés attractives des céramiques techniques, et il est enrichi par des exemples d'utilisation dans de multiples domaines.

Le quatrième chapitre intitulé « Méthodes d'élaboration et Modification de la microstructure », regroupe plusieurs méthodes d'élaboration des matériaux céramiques afin d'obtenir des produits de différents tailles, formes et épaisseur des parois. D'autre part, la modification de la microstructure est aussi traitée dans ce chapitre.

Le dernier chapitre de cette polycopie illustre les méthodes d'évaluation des propriétés et les méthodes d'essais non destructifs qui concernant les matériaux et les pièces en céramiques.

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES CERAMIQUES

LES GRANDES CLASSES DE MATERIAUX

Il existe trois grandes classes de matériaux :

- A. ► Métaux et leurs alliages;
- B. ► Polymères organiques;
- C. ► Céramiques et verres.

À ces trois classes, il convient d'en ajouter une quatrième :

- D. ► Les matériaux composites qui sont des « mélanges hétérogènes » de matériaux des trois classes précédentes.

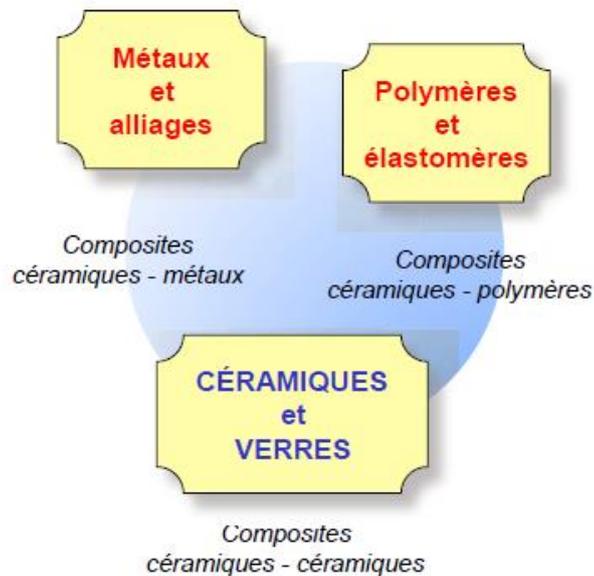


FIG.1 Les grandes classes des matériaux

ORIGINES HISTORIQUES DES CERAMIQUES

Le terme « céramique » est dérivé du mot grec « keramos » qui signifie « terre cuite » et s'emploie pour désigner les matières utilisées dans l'industrie de la poterie. Des études récentes révèlent que la transformation de l'argile a connu ses débuts vers 19000 av. J.C. Les poteries les plus anciennes, découvertes au Japon, sont datées entre 8000 et 9000 av. J.C. En

4000 av. J.C., la brique cuite servait déjà à la construction de temples, de palais et de fortifications. Il y a plus de deux mille ans, les Romains ont répandu la technique de la briqueterie dans de vastes régions de l'Europe. En Egypte, on utilisait des plaques céramiques émaillées comme décorations murales pour les pyramides et en Chine, l'art de la porcelaine était connu dès 1000 av. J.C.

CARACTERISTIQUES DES CERAMIQUES

En général, le terme « céramique » (produits céramiques) s'emploie pour désigner des matières inorganiques (éventuellement avec une certaine teneur en substances organiques), constituées de composés non métalliques et ayant subi un procédé de cuisson qui leur confère des propriétés définitives. Outre les matières à base d'argile, les céramiques actuelles comprennent une multitude de produits dont la teneur en argile est très faible, voire nulle. Une céramique peut être émaillée ou non émaillée, poreuse ou vitrifiée. La cuisson d'une pâte céramique induit une transformation temps-température de ses composants minéraux, qui aboutit généralement à un mélange de nouveaux minéraux et de phases vitreuses. Les propriétés caractéristiques des produits céramiques sont leur haute résistance, leur résistance à l'usure, leur longue durée de vie, leur inertie chimique et leur absence de toxicité, leur résistance à la chaleur et au feu, leur résistance électrique (en général) et parfois même, une porosité spécifique.

CHOIX DE LA CERAMIQUE

Le choix d'un matériau céramique face aux métaux ou aux plastiques s'impose lors de conditions d'utilisation extrêmes : température, pression, corrosion, et ce d'autant plus si ces conditions sont simultanées ou prolongées dans le temps.

Les propriétés typiques d'un matériau céramique présentent les avantages suivants :

- Haute résistance à l'usure, à la chaleur, à la pression et aux attaques chimiques (gaz et liquides).
- Dureté et rigidité élevée.
- Très bon isolant électrique et thermique.
- Matériau relativement léger.
- Température de fusion élevée et faible dilatation thermique.

CLASSIFICATION DES CERAMIQUES

Le terme de céramique étant très large, il englobe une vaste gamme de matériaux (FIG.2) :

1. Céramiques traditionnelles :

Elles regroupent les ciments, plâtres, produits à base d'argile (tuiles, briques), faïences, grès et porcelaines (carrelages, vaisselle, céramiques sanitaires : éviers, lavabos, baignoires) et les produits à base de silice.

2. Céramiques silicatées :

Elles sont élaborées essentiellement à partir d'Alumino-Silicates naturels plus ou moins complexes que sont les argiles et qui présentent cette particularité, après mélange avec de l'eau, de devenir une pâte plastique permettant une mise en forme facile d'objets (Ex. Ciment).

3. Céramiques vitrifiées :

Les céramiques vitrifiées constituent un cas particulier, l'argile étant hydrophobe, c'est-à-dire que l'eau se fixe entre les particules feuilletés d'argile, les rendant plastique. On peut alors les mettre en forme par de nombreux moyens avant de les sécher puis de cuire les pièces préformées.

4. Ferrites :

Ce sont des céramiques d'oxyde de fer. Utilisées en poudre comprimée ou agglomérées dans un élastomère, elles constituent une nouvelle génération de matériaux à aimants permanents qui s'est généralisée dans les industries de consommation.

5. Verres céramiques (Vitrocéramique) :

Ce sont des matériaux intermédiaires entre verres et céramiques. Les propriétés mécaniques de ces matériaux vitrocéramiques comme le Pyrocéram sont exceptionnelles : opaques ou transparents, aussi bons isolants que les meilleures céramiques, plus légers que l'aluminium, aussi durs que l'acier jusqu'à 700 °C. Utilisés de plus en plus en cuisine, ils trouvent des applications dans l'aérospatiale.

6. Céramiques techniques :

Ce sont des produits nouveaux mais en expansion considérable. Ces matériaux gagneraient à être plus connus, non seulement en raison de leurs propriétés mécaniques, thermiques, électriques et leur biocompatibilité, mais aussi surtout parce qu'ils permettent de concevoir

des systèmes actifs. Des systèmes aussi bien adaptés au secteur biomédical qu'à l'aéronautique ou à l'automobile.

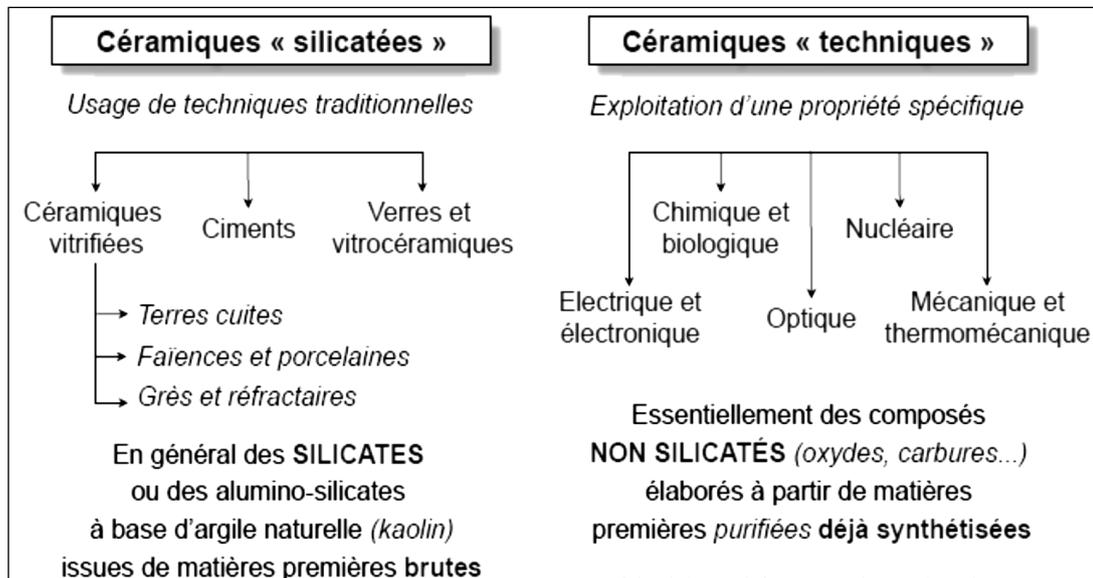


FIG.2 Classification des céramiques silicatées et techniques

CHAMP D'APPLICATION

Les différents secteurs de l'industrie céramique recouvrent un vaste éventail de matières premières et de techniques de fabrication, mais tous ces secteurs comportent une sélection d'argiles ou d'autres matières principalement inorganiques qui sont traitées, puis séchées et cuites. Les principaux secteurs reposant sur des produits céramiques (la céramique) manufacturés sont les suivants :

- Carreaux pour sols et murs
- Briques et les tuiles
- Céramiques ornementales (céramiques domestiques)
- Produits réfractaires
- Appareils sanitaires
- Céramiques techniques
- Tuyaux en grès
- Granulats d'argile expansée
- Abrasifs inorganiques
- Bâtiment et génie civil

CHAPITRE II : CERAMIQUES STRUCTURALES ET FONCTIONNELLES

DEFINITION DES CÉRAMIQUES STRUCTURALES

Les céramiques structurales, interviennent dans la construction d'appareils ou de machines dont certaines pièces nécessitent une haute dureté, rigidité et résistance à l'abrasion. Leur emploi intervient parfois dans des conditions sévères nécessitant, non seulement de bonnes propriétés mécaniques, mais également une tenue convenable en température.

PROPRIETES DES CERAMIQUES STRUCTURALES

1. Réfractarité et propriétés thermiques :

Les céramiques sont connues pour leur bon comportement aux températures élevées. Pour commenter leur comportement thermique, il faut introduire les notions de conductivité thermique, dilatation thermique et résistance aux chocs thermiques.

Les éléments ayant une température de fusion supérieure à 1580°C, sont appelés « Réfractaires ». Le tableau ci-dessous, représente des valeurs de température de fusion pour quelques exemples de céramiques.

TAB.1 Valeurs de température de fusion de certaines céramiques.

| Céramiques | Aluminate de baryum | Aluminate de cobalt | Aluminate de zinc | Carbure de calcium | Chrome magnésie |
|-------------------------------|---------------------|---------------------|-------------------|--------------------|-----------------|
| Température de fusion (°C) | 2000 | 1955 | 1950 | 2160 | 2000 |
| Densité (Kg/dm ³) | 3,99 | 4,37 | 4,58 | 3,22 | 4,39 |

Il y a deux possibilités d'utilisation des céramiques pour les applications thermiques :

A. Dans le cas de **chocs thermique**.

- Le matériau à utiliser doit avoir un coefficient de dilatation thermique le plus faible possible et une conductivité thermique élevée.
- Le choc thermique est dû aux contraintes thermiques qui interviennent quand le matériau est soumis à des différences de températures entre la surface de la pièce et l'intérieur.
- La résistance aux chocs thermiques est d'autant meilleure que le coefficient de dilatation est faible.

- Afin de quantifier la résistance aux chocs thermiques des matériaux, on laisse tomber des échantillons chauffés à des températures croissantes dans de l'eau. L'écart maximum de température auquel survivent les échantillons sans se rompre donne une valeur de résistance aux chocs thermiques.

Le tableau ci-dessous représente la différence de température critique Dt_c pour plusieurs céramiques.

TAB.2 Température critique de quelques matériaux céramiques.

| Matériaux | SSN | SiALON | RBSN | SiC | PSZ | Al ₂ O ₃ | AlN |
|-------------|-----|--------|------|-----|-----|--------------------------------|-----|
| Dt_c (°C) | 650 | 540 | 480 | 340 | 300 | 220 | 225 |

Dans le tableau ci-dessous :

SSN : Nitrure de Silicium obtenu par frittage naturel.

RBSN : Nitrure de Silicium obtenu par frittage réactif.

PSZ : Zircone partiellement stabilisée.

B. En tant qu'isolant thermique.

- Le matériau à utiliser doit avoir une faible conductivité thermique autrement-dit, une grande capacité à limiter la transmission de flux de chaleur. Ce phénomène est caractérisé par la résistance thermique notée R (unité : m².K/W).

TAB.3 Propriétés thermiques de deux matériaux céramiques.

| Céramiques | Coef dilatation ther 25-1000°C (10 ⁻⁶ .K ⁻¹) | Conductivité thermique (W/m.K) | Temp max d'utilisation (°C) | Résistance aux chocs thermiques | Isolation thermique |
|------------|---|--------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------|
| Alumine | 7,5 à 9,5 | 18 à 30 | 1500 à 1700 | + | ++ |
| AlN | 5,5 | 140 à 180 | 800 | ++ | + |

2. Propriétés mécaniques

A. Module d'élasticité :

Le comportement mécanique des céramiques à température ambiante est de type linéaire élastique. Elles présentent un module d'élasticité très élevé et des déformations élastiques extrêmement restreintes.

$$E_{\text{céramiques}} > E_{\text{métaux}} > E_{\text{polymères}}$$

En outre, les céramiques sont constituées d'atomes légers (C, O, Si, Al) et présente une structure cristalline souvent non compacte (poreuse) :

$$\rho_{\text{métaux}} > \rho_{\text{céramiques}} > \rho_{\text{polymères}}$$

Comme les masses volumiques ρ des céramiques sont faibles, leurs modules spécifiques E/ρ (raideurs spécifiques) très élevés les rendent très attractives. On constate ceci dans le tableau ci-après.

Comme les masses volumiques ρ des céramiques sont faibles, leurs modules spécifiques E/ρ (raideurs spécifiques) très élevés les rendent très attractives (voir le tableau ci-après).

$$E/\rho_{\text{céramiques}} \gg E/\rho_{\text{métaux}}$$

TAB.4 Raideurs spécifiques des matériaux céramiques et métalliques.

| Matériaux | Alumine | Nitride d'aluminium | Nitride de silicium | Carbure de silicium | Fer | Cuivre | Fibre de carbone |
|----------------------|---------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------|--------------|------------------|
| E/ρ (en GPa) | 86,85 | 90,91 | 98,44 | 132,26 | 26,68 | 12,30 | 2,42 |

La taille des grains est un autre facteur très important pour la résistance mécanique. Une diminution entraîne une augmentation de la résistance à la rupture.

Cette propriété fait que les céramiques constituent un matériau de choix comme charge **renforçante** dans les composites.

B. Dureté :

Les céramiques présentent la plus grande dureté de tous les matériaux. Elles sont utilisées comme abrasifs pour couper, meuler ou polir tous les matériaux, y compris le verre.

$$H_{\text{céramiques}} > H_{\text{alliages métalliques}} > H_{\text{métaux purs}} \gg H_{\text{polymères}}$$

Les mesures de dureté se font par lecture directe de la diagonale d'une empreinte laissée par une charge. Les céramiques sont des matériaux très durs, mais aussi très fragiles.

TAB.5 Duretés des matériaux céramiques et métalliques.

| Matériaux | Vitrocéramiques 9606 | Verre 7900 | Alumine frittée | Aciers |
|----------------------|----------------------|------------|-----------------|----------------|
| Duretés Knoop (500g) | 619 | 477 | 1530 | 180-300 |

3. Propriétés thermomécaniques :

La variation des propriétés mécaniques avec la température est le principal obstacle limitant l'utilisation des céramiques. Dans le cas de chocs thermiques, des contraintes sont générées au sein de la céramique.

A température élevée, c'est à dire supérieure à la moitié de la température absolue de fusion, les céramiques peuvent présenter des endommagements de type viscoélastique (fluage).

Les paramètres de résistance mécanique varient en fonction de la température. Une élévation de la température diminue la rigidité des liaisons atomiques à cause de la dilatation thermique.

Les céramiques présentant une phase vitreuse ségréguée aux joints des grains, voient leur contrainte à la rupture et leur ténacité décroître rapidement à partir de 800°C, effet renforcé par l'augmentation de la taille des défauts et la taille des grains.

Au contraire, les céramiques sans phase vitreuse voient leurs caractéristiques mécaniques se maintenir jusqu'à 1200 voire 1400°C. La chute des propriétés mécaniques est alors liée à la constitution d'une phase amorphe par oxydation des impuretés métalliques contenues dans les joints de grains.

L'état de surface des pièces a une importance sur la résistance mécanique. Tout dommage en surface abaisse la résistance mécanique et la résistance due au choc thermique.

4. Propriétés chimiques et environnementales :

Les céramiques présentent généralement une très grande inertie chimique et résistent bien aux attaques de substances agressives, à l'oxydation et aux agressions climatiques. Ce caractère de matériaux neutres et inertes fait qu'elles ne présentent pas de danger pour l'homme et pour la nature. On les utilise d'ailleurs largement pour les équipements sanitaires, médicaux ou alimentaires.

5. Propriétés tribologique :

Les propriétés particulières des céramiques peuvent également être utilisées pour réduire les frottements entre les pièces mécaniques et lutter contre l'usure. On les trouve à l'état massif ou sous forme de revêtements pour des éléments de moteurs, des éléments de guidage, des outils de coupe et de nombreuses pièces qui doivent résister à l'usure.

6. propriétés de bio-réactivité / bio-inertie :

Les céramiques peuvent offrir les avantages d'une composition chimique ne conduisant pas au dégagement de composés toxiques. Exemple : La réactivité entre l'implant en polyéthylène et les tissus mène à des conséquences néfastes, provoquer par la production de poussières.

Pour cela, on recouvre les parties en contact à l'aide d'aluminates à haute dureté qui assurent une faible production de corps étrangers.

La bio-inertie est l'absence de réaction du milieu physiologique. Les céramiques bio-inertes sont essentiellement des céramiques à base d'oxydes, de carbones ou de nitrures.

L'alumine, mis à part le carbone, est la principale céramique bioinerte. Elle est parfaitement biocompatible, c'est à dire qu'elle est chimiquement inerte et électriquement neutre. Son coefficient de friction est très bas, son taux d'usure presque nul et son coefficient de résistance à la compression excellent.

La zircone a des caractéristiques intéressantes car elle présente une élasticité identique à celle des métaux et une ductilité élevée. Elle apparaît comme une biocéramique d'avenir.

LES CÉRAMIQUES FONCTIONNELLES

Les céramiques fonctionnelles dites « électroniques », sont employées pour leurs propriétés électriques ou magnétiques particulières. Elles servent pour faire des composants passifs (R, L, C).

DIFFERENTS TYPES DES CERAMIQUES FONCTIONNELLES

1. Céramiques diélectriques :

Les céramiques diélectriques, c'est-à-dire isolantes, sont utilisées comme support de circuits (substrat, plaques de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur) ou comme boîtier. Elles sont concurrencées par les plastiques. Du fait de leur prix, les céramiques diélectriques sont réservées aux applications de pointe, lorsque la puissance dissipée est très élevée (résistance au claquage) ou que les conditions environnementales sont agressives (température, humidité).

2. Céramiques piézoélectriques :

La piézoélectricité, c'est lorsqu'une tension électrique crée une déformation d'un objet, ou à l'inverse lorsque la déformation crée une tension électrique.

Les cristaux piézoélectriques sont donc utilisés comme :

Actionneurs : ils permettent de faire des mouvements de faible amplitude mais très précis ;

Capteur : on peut détecter un mouvement, un effort.

Les applications sont multiples : Sonars de sous-marins ; Cuves à ultrason ; Hauts-parleurs et Microphones compact (pour appareils mobiles) ; Micro-moteurs ; ...

3. Céramiques conductrices :

Certaines céramiques sont semi-conductrices. On peut ainsi exploiter cette propriété dans ces céramiques, en les utilisant comme :

Fusible : la céramique utilisée est totalement isolante à faible tension et conductrice lorsque l'on dépasse une « tension de claquage », par exemple pour protéger des circuits contre une surtension ;

Thermomètre : en employant une céramique dont la résistance varie avec la température, ce qui permet de mesurer celle-ci.

4. Supraconducteurs à haute température critique

Les céramiques supraconductrices qui sont caractérisées par l'absence de résistance électrique et l'expulsion du champ magnétique, lorsqu'elles sont refroidies (à -196°C); au-delà d'une certaine température, elles retrouvent une résistance électrique.

5. Céramiques magnétiques :

Un matériau ferromagnétique est une substance dont la perméabilité magnétique est très grande et qui conserve une aimantation rémanente en l'absence de champ magnétique.

Ferrite est une céramique ferromagnétique caractérisée par sa haute perméabilité en même temps que par sa résistance électrique élevée.

Ferrites doux sont susceptibles de réagir à un faible champ magnétique et qui sont employés comme antennes de réception, inductances, noyaux de transformateurs, bandes magnétiques,

Ferrites durs peuvent conservés une aimantation permanente forte. Ils sont utilisés pour la construction de moteurs, de haut-parleurs, d'enceintes acoustiques...

Certains oxydes sont magnétiques et isolants (à la différence des métaux magnétiques). Donc ils peuvent être soumis à des champs électromagnétiques de haute fréquence sans produire l'apparition de courants induits.

6. Céramiques à fonctions optiques (électro-optiques) :

Un matériau est dit électro-optique s'il est susceptible de transformer un signal optique en une information électrique et vice versa.

Les céramiques transparentes suscitent un vif intérêt pour des applications en tant que milieux amplificateurs de lasers de haute puissance

Au delà des propriétés optiques, les céramiques optiques vont de l'opaque au transparent, avec des luminosités variables, des effets de fluorescence, d'opalescence, avec des couleurs et des saturations différentes.

Les céramiques électro-optiques permettent de faire des fenêtres transparentes dans de larges domaines, (des infrarouges aux micro-ondes), et utilisées pour les écrans de télévision à cristaux liquides, des diodes électroluminescentes et les plaques vitrocéramiques transparentes aux infrarouges (plaques de cuisson).

CHAPITRE III : PROPRIETES DES CERAMIQUES TECHNIQUES

INTRODUCTION SUR LES CERAMIQUES INDUSTRIELLES

La céramique apparue bien avant la métallurgie et le travail du verre, son développement a été dédié principalement aux ustensiles de cuisine et à l'art. L'évolution de la chimie au début du XX^{ème} siècle et l'étude des matériaux, a initié le développement de nouvelles céramiques pour des applications industrielles : la céramique industrielle est née. Depuis les 30 dernières années, les céramiques ont connu un grand essor technologique et regroupent actuellement tous les produits obtenues le plus souvent par frittage ou électro-fusion.

DEFINITION DE LA CÉRAMIQUE TECHNIQUE

La céramique technique ou industrielle est une branche de la céramique qui traite des produits conçus pour des applications industrielles particulièrement exigeantes. L'objectif de cette industrie est la création et l'optimisation de céramiques aux propriétés physiques spécifiques.

Les céramiques techniques se distinguent des céramiques traditionnelles par une température de mise en forme plus élevée (1250° à 2600 °C), un contrôle plus précis des éléments constituants et des procédés de mise en forme particuliers et plus rigoureux.

MATIERES PREMIERES

Les céramiques techniques, qui ne comportent qu'une faible quantité d'argile, voire pas du tout, reposent toutes sur les matières suivantes : oxydes, carbures, nitrures et borures de Al, Mg, Mn, Ni, Si, Ti, W, Zr et autre ions métalliques. Comme exemples types, on peut citer Al₂O₃ (l'alumine), MgO (la périclase ou magnésie calcinée à mort), SiC (le carbure de silicium), TiN (le nitrure de titane) et WB₂ (le borure de tungstène). Néanmoins, les argiles plastiques (par exemple le kaolin), le feldspath et le quartz peuvent également servir de matière première pour les céramiques techniques, notamment pour la fabrication des isolants électriques. On utilise en outre des additifs (agents auxiliaires) tels que les auxiliaires de frittage (inorganiques) et les auxiliaires de formage (généralement organiques), qui sont aussi importants que les matières premières elles-mêmes.

MISE EN FORME

La mise en forme des pièces en céramiques techniques est basée sur les principes suivants :

- À partir d'une poudre céramique : Frittage ; Pressage
- Avec un liant polymère : Extrusion ; Moulage par injection
- Avec un liant liquide : Coulage ; Par enduction (trempage, centrifuge)

CLASSIFICATION DES CERAMIQUES TECHNIQUES

Elles sont classées dans trois catégories différentes :

1. Céramiques oxydées :

Les céramiques oxydées se composent principalement d'oxydes de métaux tels que l'oxyde d'Aluminium ou Alumine, PZT, ...



FIG.3 Pièces en Alumine Al_2O_3 ; Résistance 2500MPa ;
Dureté 1600 Hv ; Température de fusion 2000°C.

2. Céramiques non-oxydées :

Les céramiques non oxydées forment un groupe de matériaux faits de composés carbonés, nitrogenés et siliconés tels que : Carbure de Silicium ou Nitrure d'Aluminium.



FIG.4 Bruleur en carbure de silicium

3. Céramiques composites / composite à matrice céramique CMC :

Les céramiques composites sont caractérisées par un ensemble de fibres céramiques incorporées dans une matrice également céramique. Fibres et matrice peuvent en principe être constituées de toutes les céramiques connues en y incluant les oxydes et les non-oxydes.

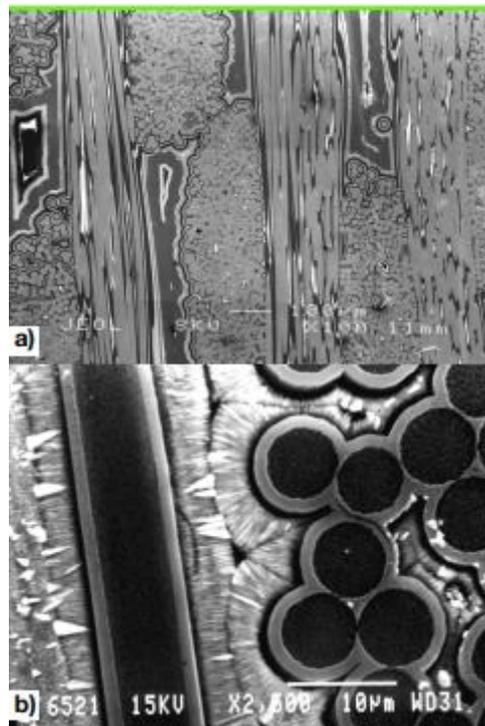


FIG.5 Micrographies en MEB de deux CMC :

a) Cf -SiC ; b) SiCf -SiBC avec une matrice multicouche autocicatrisante

PROPRIETES DES CÉRAMIQUES TECHNIQUES

Les céramiques techniques sont utilisées dans une variété d'applications industrielles (automobile, électronique, technologie médicale, énergie et environnement...), car elles combinent des propriétés uniques :

- Mécaniques : résistance à l'usure, à l'abrasion, et à la compression, grâce à leur dureté extrême.
- Thermique : résistance aux très hautes températures (jusqu'à 2000°C).
- Electrique : excellents isolants électriques, matériaux amagnétiques, piézoélectrique.
- Chimique : inertie chimique, biocompatibilité, étanchéité au vide et ultra-vide.
- Optique : certaines céramiques transparentes possèdent des propriétés optiques exceptionnelles (dans le visible, l'IR, ou l'UV).

QUELQUES APPLICATIONS DES CERAMIQUES TECHNIQUES

Les céramiques techniques s'utilisent dans de nombreuses industries et concernent à la fois les produits établis, comme les isolants, et les nouvelles applications. Elles fournissent des éléments pour les industries aérospatiale et automobile (pièces de moteur, supports de catalyseurs), électronique (condensateurs, piézoélectriques), pour les produits biomédicaux (remplacement osseux), pour la protection de l'environnement (filtres) et pour beaucoup d'autres domaines.

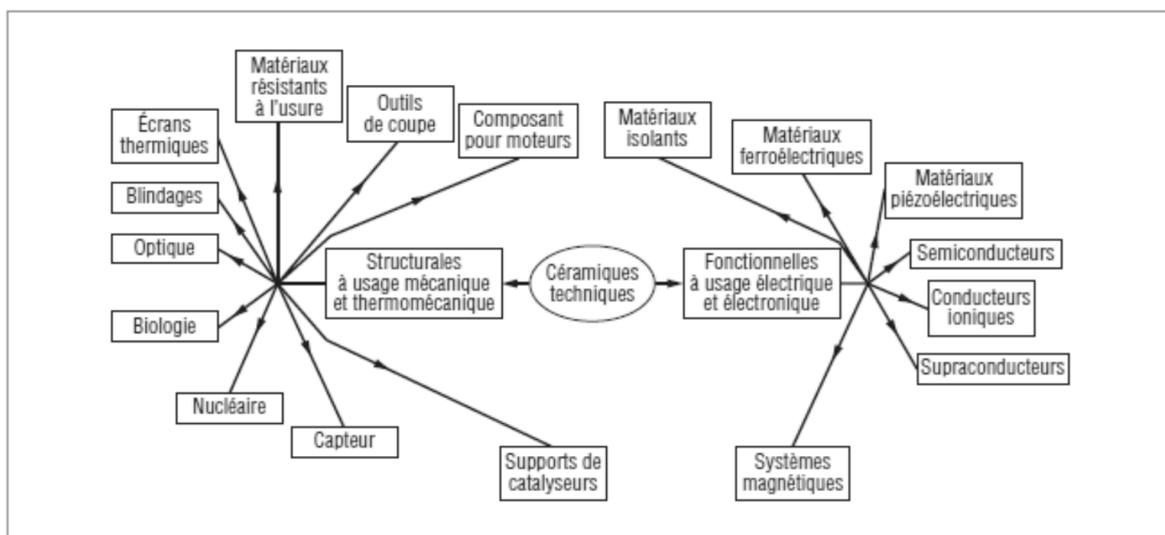


FIG.6 Les différentes céramiques techniques

1. Pièces électroniques en céramique technique

Bougie d'allumage :

L'isolateur permet que la haute tension, traversant la céramique de la bougie, ne parte pas à la masse. Il est placé entre l'électrode centrale et le corps de la bougie.



FIG.7 Schéma détaillé d'une bougie d'allumage

Composants électroniques :

La céramique technique est très appréciée dans l'industrie électronique, elle participe à la réalisation de composants aussi variés que les capteurs, les condensateurs ou les boîtiers de protection.



FIG.8 Composants électroniques et électriques à base de céramique

Antenne en céramique :

L'antenne utilisée habituellement en microscopie par IRM est une bobine de cuivre qui est limitée par ses propres pertes et les interactions champ électrique-échantillon, qui sont responsables du bruit de mesure. L'antenne en céramique combine un champ magnétique

très intense avec un minimum de champ électrique dans l'échantillon, et par conséquent, améliorent ainsi la qualité des images IRM.

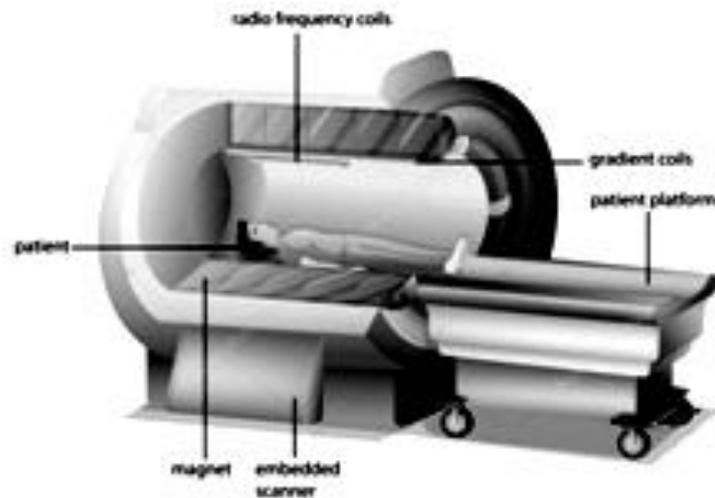


FIG.9 Imagerie par résonance magnétique (IRM)

2. Pièces mécaniques en céramique technique

Catalyseur :

Les catalyseurs usuels possèdent une structure en nid d'abeille régulière. Leur support céramique formé d'une seule pièce (monolithique) est recouvert d'une couche active qui renferme des métaux précieux qui s'échappent du moteur tels que du platine, du rhodium ou du palladium.

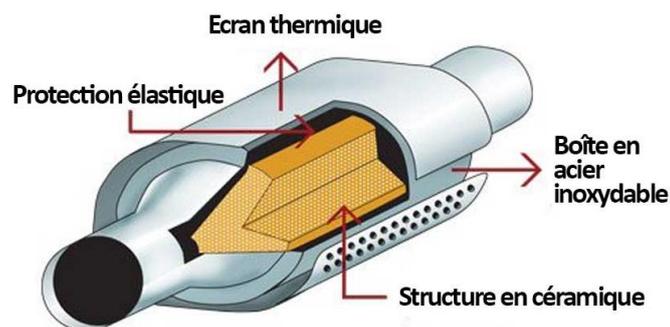


FIG.10 Catalyseur en céramique dans un pot d'échappement d'un véhicule

Plaquette d'usinage :

Extrêmement résistante, la plaquette céramique pour l'usinage à grande vitesse ce qui permet de réduire les temps d'usinage et garantir une productivité optimale pour les matières difficiles à usiner.



FIG.11 Plaquette d'usinage en céramique

Roulement en céramique (totalement ou hybride) :

Les roulements en céramique sont plus silencieux et ont une durée de vie plus longue que les roulements traditionnels en acier. Ils sont également plus résistants à la corrosion et peuvent fonctionner à des températures plus élevées.



FIG.12 Roulement à billes en céramique

Prothèse en céramique :

Les prothèses en céramiques tels, les couronnes, prothèse de hanche,... assurent à la fois une grande résistance, une longue espérance de vie et un résultat esthétique toujours plus naturel.

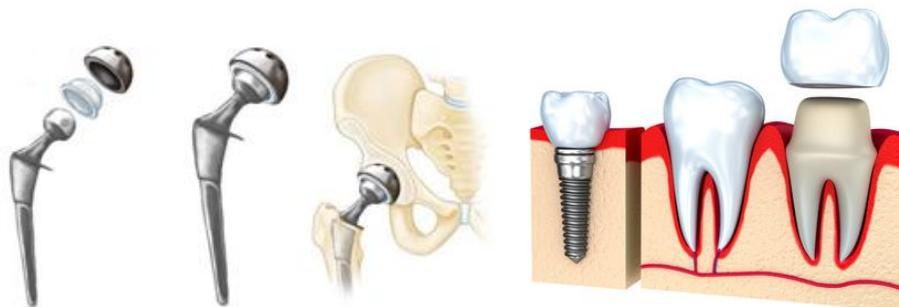


FIG.13 Prothèses en céramique

CHAPITRE IV : METHODES D'ELABORATION ET MODIFICATION DE LA MICROSTRUCTURE

QUELQUES MATIERES PREMIERES UTILISEES EN CERAMIQUE

1. Argile :

Terre principalement composée de silicates hydratés d'aluminium, mais aussi de métaux et de molécules provenant de restes sensiblement organiques (composés présents dans les estuaires). "L'argile théorique" est composée de silice, d'alumine et d'eau : $2 \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Le matériau le plus proche de cette définition idéale est le kaolin. Produite par la "décomposition" de feldspath et souvent altérée au cours du cycle de formation des roches métamorphiques, l'argile peut avoir diverses teintes : blanche lorsqu'elle est calcaire (voir marne, kaolin), jaune en présence d'oxyde de fer hydraté (voir ocre jaune), ou rouge (alors créée dans les fonds océaniques, paraît-il). Certaines argiles sont naturellement plus grasses que d'autres. Celles qui contiennent du carbone sont particulièrement visqueuses. D'autres, comme la faïence rouge, le sont plus modérément, mais encore assez pour rendre parfois nécessaire l'emploi d'agents "dégraissants" : "les silices" et la chamotte.

2. Silice :

La silice est constituée de dioxyde de silicium, un composé chimique qui entre dans la composition de nombreux minéraux ; sa formule est SiO_2 .

La silice existe à l'état libre sous différentes formes cristallines ou amorphes et à l'état combiné dans les silicates, les groupes SiO_2 étant alors liés à d'autres atomes (Al : Aluminium, Fe : Fer, Mg : Magnésium, Ca : Calcium, Na : Sodium, K : Potassium...).

Base de plusieurs arts du feu (glaçure, verrerie et poterie essentiellement), la silice est une substance transparente ou blanche qui peut prendre neuf formes différentes. Elle est très présente dans les terres à cuire et encore plus dans le verre. Cuite pure, elle donne d'ailleurs un verre parfait.

La température de fusion de la silice, très élevée - de l'ordre de $1\ 800^\circ\text{C}$ (avec un début de liquéfaction au-delà de $1\ 700^\circ\text{C}$), en fait un matériau si réfractaire qu'en comparaison, les autres molécules fréquemment employées lors des cuissons - à part l'alumine et quelques autres - jouent toutes le rôle de "fondants".

Le verre de silice pure est le plus résistant à tous points de vue, mais sa haute température de fusion (1710°C sans fondant sinon autour de 1200°C très approximativement) et les difficultés de mise en forme à l'état liquide expliquent qu'il soit peu courant. La chaux carbonée (pierre à chaux) et la soude sont des "fondants" communs permettant d'abaisser cette température.

3. Feldspath :

Les feldspaths sont des ensembles de deux, quatre ou six molécules de silice liées à une molécule d'alumine et un oxyde de métal alcalin (potassium, sodium, calcium ou lithium. Ils sont peu colorés, mises à part les impuretés. Comme toutes les roches siliceuses, dans certains cas, les feldspaths peuvent, à la suite d'un échauffement, devenir cristallins (refroidissement lent, donnant parfois de gros cristaux) ou vitreux (refroidissement rapide).

Il existe différents "feldspaths théoriques", c'est-à-dire différentes formules chimiques de feldspaths, mais la plupart du temps, elles sont mélangées. L'orthose, variété majoritaire, est potassique. En sculpture et en poterie, elle est préférentiellement adjointe à la terre qui joue le rôle de substrat tandis que l'albite, variété sodique, est un peu plus utilisée pour les glaçures à cause de légères différences de comportement lors de la cuisson. Seule l'anorthite (base calcique) en grande quantité réagit vraiment autrement à chaud. En effet, les oxydes de potassium, de sodium et de lithium ont des comportements proches et différent nettement de CaO.

4. Alumine :

L'alumine ou oxyde d'aluminium, de formule chimique Al_2O_3 , est un composé chimique qui existe à l'état naturel dans la bauxite, sous forme d'alumine hydratée mélangée avec de l'oxyde de fer.

L'extraction de l'alumine de la bauxite est réalisée suivant un procédé chimique appelé procédé Bayer. La bauxite y est attaquée par la soude à haute température et sous pression. L'alumine représenterait plus de 15% de la masse de la croûte terrestre. Son minerai principal est la bauxite, mais elle est présente dans d'innombrables roches. L'alumine et l'hydrate d'alumine se présentent sous la forme de poudres très fines et légères.

Sa température de fusion extrêmement élevée (2040°C environ) rend nécessaire :

- un usage parcimonieux. En fait, le plus souvent, l'alumine n'est guère introduite à l'état pur dans une glaçure mais plutôt sous la forme de feldspath ou d'autres matériaux naturels ou synthétiques qui contiennent cette molécule.
- l'adjonction de "fondants" ou l'emploi de matériaux "porteurs" d'alumine étant eux-mêmes des fondants.

5. Fondants:

Un "fondant" est un additif incorporé à une terre à cuire ou un autre minéral (comme la silice en ce qui concerne le verre) de sorte à abaisser la température de fusion de cette terre, de ce minéral.

Les cendres végétales, le talc, l'oxyde de fer, les frites et le feldspath sont des fondants des terres ou du moins de certaines terres car toutes ces matières n'ont pas les mêmes températures de cuisson et certains "fondants" risqueraient de jouer le rôle inverse pour des terres cuisant à basse température. Par exemple, le feldspath est fondant du kaolin mais pas d'une faïence.

La pierre à chaux et la soude sont des fondants du verre.

6. Craie:

La craie est une roche sédimentaire contenant presque exclusivement du carbonate de calcium CaCO_3 et un peu d'argile. La craie est perméable, poreuse et friable.

La craie est un calcaire un peu particulier. Généralement très pure, elle peut cependant être marneuse (lorsque le calcaire et l'argile sont en proportions à peu près égales), glauconieuse (si elle contient de la glauconie), dolomitique (si elle contient des recristallisations de dolomite comme dans la craie de Vernon), à silex, etc.

La craie est avant tout un minéral naturel. Pour être considérée comme craie, une roche doit contenir au moins 90% de calcite, en deçà de quoi elle est considérée comme simplement calcaire.

PROCEDES D'ELABORATION DES CERAMIQUES

Les céramiques connus par leur grande dureté, non ductiles et de haute température de fusion. Les méthodes de fabrication conventionnelles par usinage, déformation plastique ou par fonderie sont donc peu appropriées ou impossibles pour ces matériaux. C'est pourquoi, les procédés d'élaboration céramique consistent en la mise en forme d'une poudre préalablement à l'étape de consolidation de l'objet à haute température. Celle-ci se fait soit par frittage soit par fusion, à relativement haute température, ou soit par prise, à la température ambiante, pour les liants minéraux. Le tableau ci-après expose les trois principaux modes d'élaboration mettant en œuvre quasiment les mêmes opérations mais intervenant dans un ordre différent.

TAB.6 Duretés des matériaux céramiques et métalliques.

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

La fabrication des céramiques fait appel à différents types de fours et à toute une gamme de matières premières pour donner des produits pouvant revêtir diverses formes, tailles et couleurs. Le procédé général de fabrication des céramiques, quant à lui, est plutôt uniforme, en dehors du fait qu'une cuisson en plusieurs étapes est souvent requise pour la fabrication de carrelage mural ou de sol, d'articles domestiques, de sanitaires et de céramiques techniques.

ÉLABORATION DES CERAMIQUES TRADITIONNELLE

La céramique traditionnelle est une industrie dont les savoirs faire sont très anciens, alors que la céramique technique qui remplace d'autres matériaux grâce à de meilleures performances, se retrouve dans des savoirs faire industriels très récents, très variés et en perpétuelle évolution. Toutefois et bien que les deux types d'industrie soient très différents, ils ont en commun le fait de mettre en œuvre le même schéma de fabrication :

Poudres → Prétraitement → Mise en forme → Séchage → Traitement thermique → Produit fini

FIG.14 Schéma de fabrication des céramiques

Tout commence par la poudre qui se doit d'être sélectionnée suivant des critères précis et de subir des prétraitements facilitant sa mise en forme, avec adjonction d'adjuvants, souvent organiques. Différents processus de mise en forme peuvent être utilisés pour obtenir des pièces.

MISE EN FORME A PARTIR D'UNE POUDRE -PRESSAGE

1. Pressage uni-axial :

La technique de pressage uni-axial est plutôt limitée aux formes simples (cylindres), mais présente l'avantage de pouvoir réaliser un grand nombre de pièces assez rapidement. La poudre est compactée par matrice rigide à l'aide d'un poinçon. Le moule de pressage est

métallique et les parties en contact avec la poudre peuvent être traitées pour résister à l'abrasion et la corrosion.

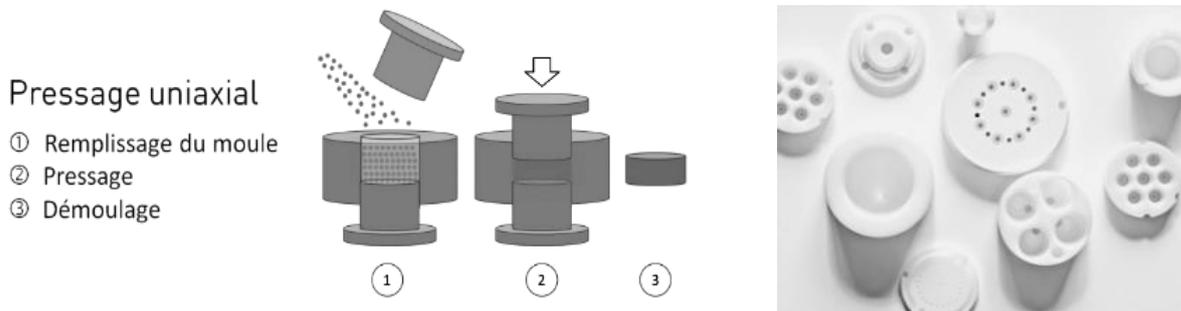


FIG.15 Etapes du procédé : Pressage-axial + Pièces de précision en céramiques techniques

2. Pressage isostatique :

La poudre est compactée dans un moule polymère déformable (silicone ou PU) à la forme de la pièce, qui est maintenu par un moule support rigide. L'application de la pression se fait par l'intermédiaire d'un fluide à base d'huile et d'eau. Au cœur de l'enceinte et du liquide, le moule va subir la même pression en tout point de sa surface grâce au fluide. Cette technique conduit à la réalisation de pièces de forme complexe (tubes, bougies d'allumage...).

Il n'y a pas d'élévation de température lors de ce processus de mise en forme. Les poudres utilisées dans ce procédé sont spécialement élaborées pour le pressage à froid. Elles contiennent une fraction organique (<5%) qui va permettre un bon écoulement du grain dans le moule, une lubrification lors de la phase de compression, l'agglomération, la densification et la tenue mécanique du bloc pressé. Cette phase organique disparaîtra lors du frittage de la poudre.

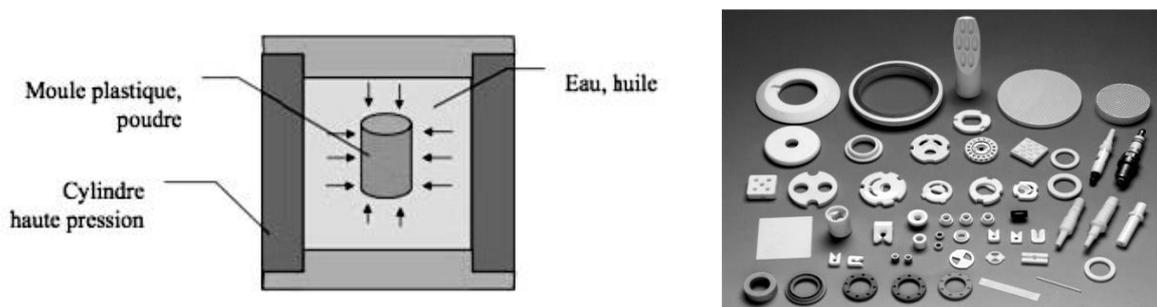


FIG.16 Etapes du procédé : Pressage-isostatique + Céramiques high-tech compactées dans des presses isostatiques à froid

MISE EN FORME A PARTIR D'UNE PATE PLASTIQUE- EXTRUSION ET INJECTION

1. Extrusion :

La pâte préalablement plastifiée et désaérée, est poussée à travers une filière de géométrie donnée à l'aide d'une vis. Après extrusion, les pièces sont coupées à la longueur désirée, puis subissent les traitements appropriés. Cette technique conduit à la réalisation de pièces à forme complexe et de grandes dimensions.

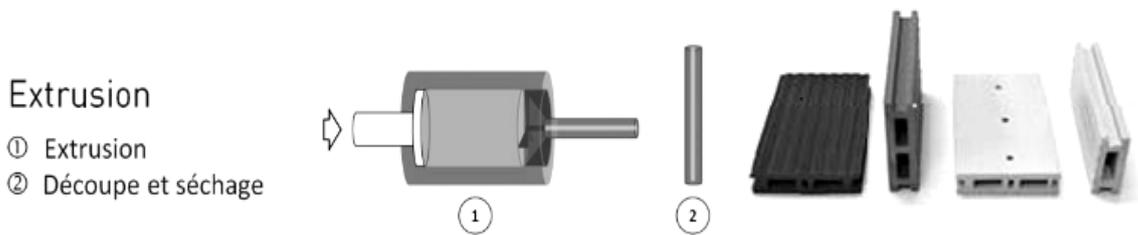


FIG.17 Etapes du procédé : Extrusion + Briques en céramiques obtenus par extrusion

2. Injection :

Le mélange fluidifié est introduit dans un moule ayant la forme de la pièce à fabriquer. Le mélange thermofusible est chauffé dans une enceinte puis forcé à travers une buse dans le moule dont la température est inférieure au point de fusion du mélange. Après solidification, par abaissement de la température, la pièce est éjectée du moule. Cette technique conduit à la réalisation de pièces de forme simple ou complexe en série dont l'épaisseur maximale est de 1 cm. (Implants dentaires ; guides pour jet d'eau ;...).

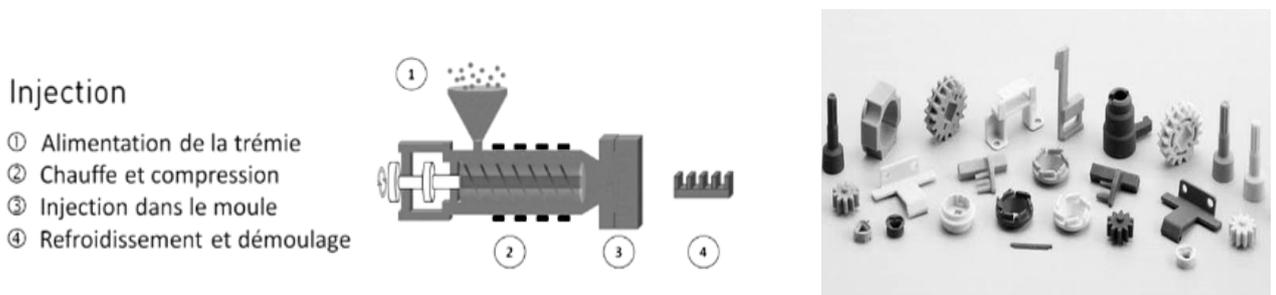


FIG.18 Etapes du procédé : Injection + Pièces mécaniques en céramiques obtenus par injection

MISE EN FORME A PARTIR D'UNE PATE LIQUIDE - COULAGE

1. Coulage en barbotine :

Le coulage en barbotine consiste à remplir un moule poreux avec une suspension céramique coulable. Le moule poreux, habituellement en plâtre, absorbe le liquide porteur provoquant la poudre à être attirée sur les parois du moule, formant une couche consolidée. Cette méthode est surtout utilisée pour la production de céramiques traditionnelles et est idéale pour la préparation de grandes parois minces, pièces creuses.

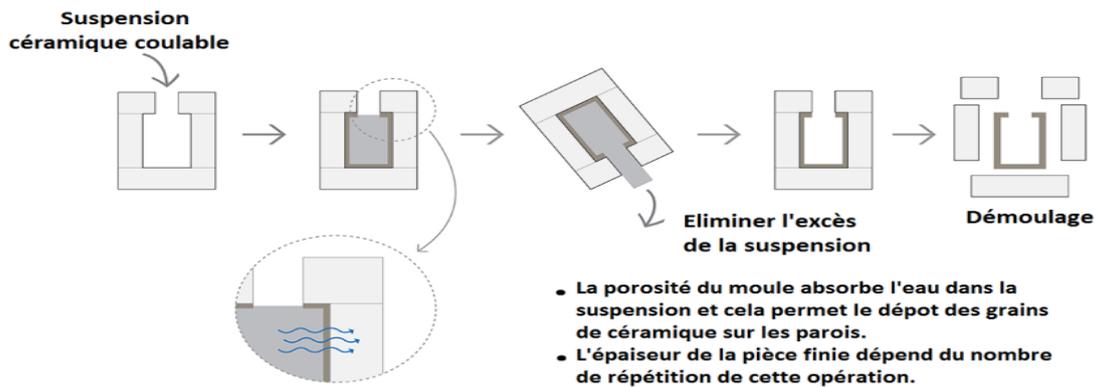


FIG.19 Etapes du procédé : Coulage en barbotine

2. Coulage sous pression :

Une pression est appliquée à la suspension de coulage dans un moule poreux. Le gradient de pression force le fluide à travers le moule poreux et à travers la couche en formation, ce qui permet de diminuer le temps de prise de la suspension par rapport au coulage classique. Cette technique, particulièrement utilisée dans le domaine des céramiques traditionnelles conduit à la réalisation de pièces volumineuses. La productivité peut être élevée.

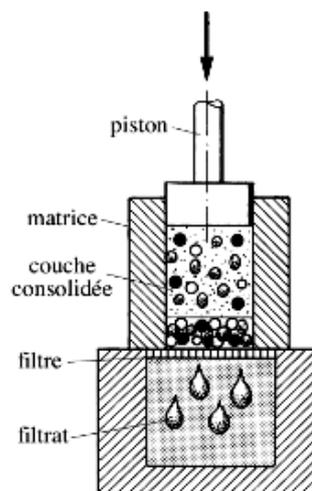


FIG.20 Etapes du procédé : Coulage sous pression

ÉLABORATION VIA UNE « PRISE » : LIANTS HYDRAULIQUES

Les ciments, les bétons et les plâtres sont utilisés comme des matériaux de construction à une échelle gigantesque. Contrairement aux matériaux précédemment cités, ces matériaux n'acquièrent pas leur résistance mécanique par traitement thermique mais par des réactions chimiques qui permettent d'établir entre les particules constitutives des liaisons de forte intensité.

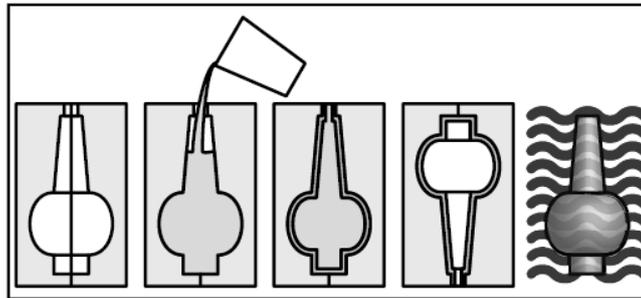


FIG.21 Etapes du procédé : Fabrication à partir d'un moule en plâtre

MISE EN FORME DE COUCHES MINCES / TECHNIQUE SOL-GEL

La technique Sol-Gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant de réaliser des couches minces à partir de solutions et via un gel.

1. Revêtement céramiques :

On est amené, pour diverses raisons, à réaliser des revêtements céramiques sur un substrat (métallique, céramique, polymère) en utilisant différentes 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) par dépôt sous vide ou des couches épaisses (quelques mm) par projection plasma.

Les revêtements céramiques sont également utilisés pour les céramiques traditionnelles pour améliorer l'aspect de surface ou pour réaliser des décors.

1.1. Enduction par trempage :

L'enduction par trempage (dip coating) est une technique de mise en forme de couches minces, elle consiste à immerger un substrat dans une cuve contenant la céramique en pâte liquide (issue du procédé sol-gel), extraire la pièce de la cuve et laisser s'écouler la couche. La pièce enrobée est ensuite séchée. Le processus enduction par trempage" se fait donc généralement en trois étapes :

A. Immersion :

Le substrat est immergé dans la solution, contenant le matériau à mettre en forme.

B. Le temps de séjour :

Le substrat est laissé complètement immergé et immobile pour permettre aux matériaux de bien s'y appliquer et l'enrober.

C. L'extraction :

Le substrat est extrait, de nouveau à vitesse constante et sans secousses. La vitesse d'extraction influe sur l'épaisseur de la couche : l'épaisseur de la couche est d'autant plus fine que la vitesse d'extraction du substrat est grande.

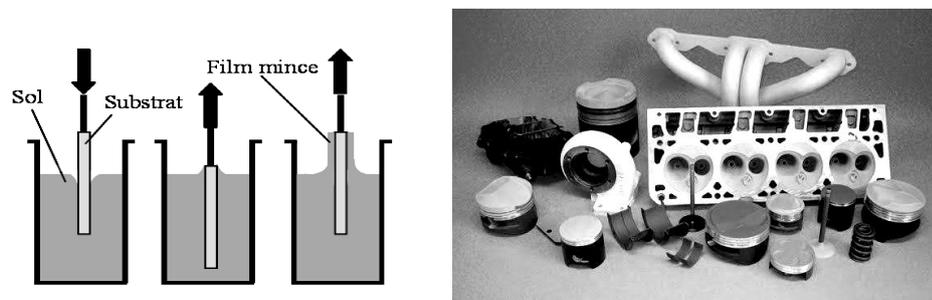


FIG.22 Etapes du procédé : Trempage_Retrait
(Dip-coating) + Pièces avec revêtement en céramique ultra résistant

1.2. Enduction centrifuge :

L'enduction centrifuge (Spin Coating) est une technique de mise en forme de couches minces. Elle consiste à poser un excès de matériau (en solution) à mettre en forme sur le substrat. À faire tourner ensuite le tout à haute vitesse pour étaler le fluide sur toute la surface par centrifugation.

La rotation continue pendant que le fluide dépasse les bords du substrat, jusqu'à ce que la couche ait l'épaisseur voulue. Par conséquent, l'épaisseur de la couche est d'autant plus fine que la vitesse de rotation est grande, mais elle dépend aussi de la concentration de soluté et du solvant et du temps de l'opération.

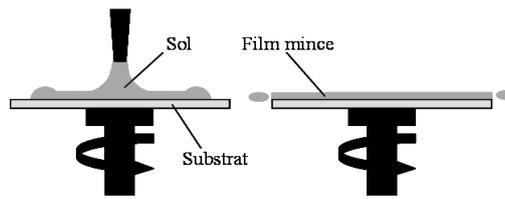


FIG.23 Etapes du procédé : Induction centrifuge (Spin coating)

CERAMIQUES DE REVETEMENT PAR PROJECTION THERMIQUE

Le revêtement par projection en céramique, consiste à introduire la poudre de céramique dans une flamme de plasma à haute température puis elle est fondue (état plastique) ou fusionnée, accélérée et projetée sur la surface du substrat à revêtir. Le revêtement est formé par le mouvement relatif entre la torche et la pièce. Après l'impact, les particules pulvérisées s'accumulent par écrasement pour former un revêtement en lamelles, qui est maintenu sur le substrat principalement par un ancrage mécanique.

Les revêtements en céramique par projection plasma sont particulièrement adaptés aux usages suivants:

- Protection contre l'usure (abrasion, adhérence)
- Protection contre la corrosion et l'oxydation
- Isolation thermique et électrique
- Résistance aux hautes températures
- En combinaison avec des couches polymères/ imperméabilisation antiadhérente

TAB.7 Revêtements en céramique typiques, propriétés et applications

| Revêtement | Formule chimique | Dureté (VH 0.3) | Propriétés | Applications |
|--|-------------------------------|------------------------|---|---|
| Oxyde d'aluminium | Al_2O_3 | 650 - 1000 | Haute rigidité diélectrique à une température élevée (max. 30 kV/mm), Résistant à l'usure | Pièces de machine, rouleau fonctionnel pour le traitement de l'effet couronne (traitement de surface des emballages). |
| Oxyde d'aluminium / Oxyde de titane | Al_2O_3 / TiO_2 | 600 - 900 | Plus ductile que Al_2O_3 pur | Fils auxiliaires, pièces de pompe |
| Oxyde de chrome | Cr_3O_2 | 1000 - 1400 | Très résistant à l'usure, Résistance chimique dans toutes les gammes de pH | Reconditionnement de la bande de roulement usée, Douilles de réparation pour arbres |
| Oxyde de zirconium | ZrO_2 , (yttrium stabilisé) | 500 - 700 | Faible conductivité thermique, Résistance aux chocs thermiques | Composants de turbines à gaz, creusets de fusion |

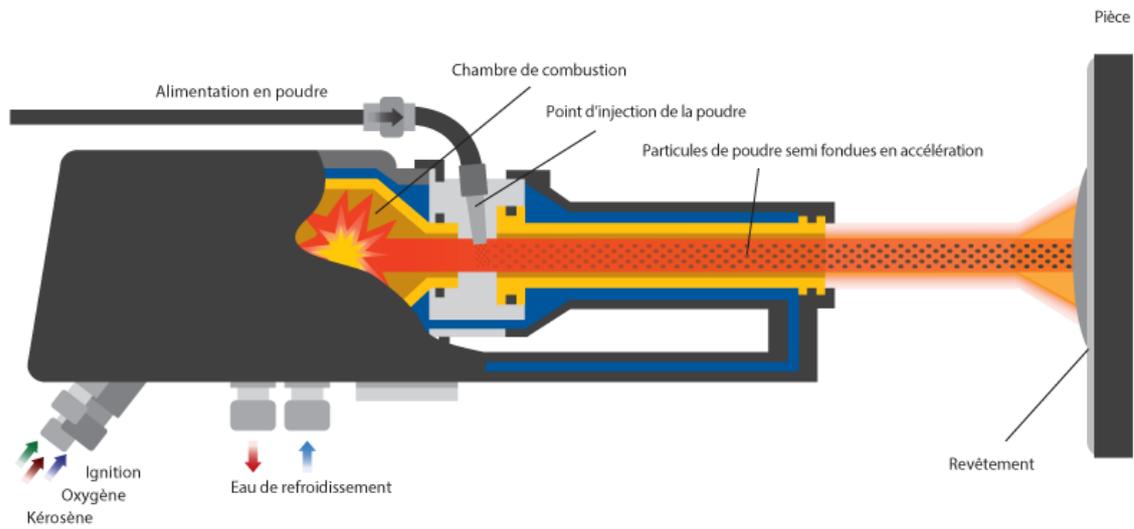


FIG.24 Principe de la projection thermique

ELABORATION PAR FRITTAGE

À l'exception des verres (mis en forme par fusion), le frittage est le procédé le plus général pour l'obtention de pièces massives en céramiques (utilisé également pour des poudres métalliques). Il s'agit du soudage progressif de grains de poudres sous l'effet conjoint de la pression de contact et de la température. L'élaboration par frittage passe par les étapes ci-après.

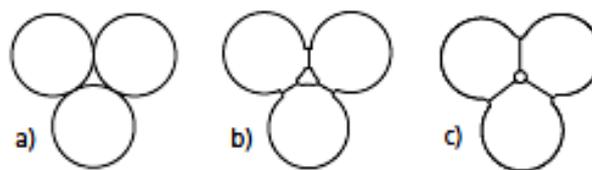


FIG.25 Etapes du procédé : Frittage de grains de poudre

- Agglomérés à l'aide d'un liant (polymère visqueux), les grains de poudre sont compactés dans une préforme.
- Ce comprimé est porté à haute température (au moins 0,6 T de Fusion). Le liant est éliminé par pyrolyse et/ou évaporation. La minimisation des énergies de surface et d'interface provoque, par diffusion volumique et superficielle, l'apparition de « cols » entre les particules.

- La porosité est d'abord interconnectée et ouverte. Lorsque le maintien est prolongé, les cavités résiduelles s'isolent et se réduisent de plus en plus par diffusion de lacunes vers l'extérieur de la pièce.
- Des porosités résiduelles subsistent fréquemment dans les matériaux frittés. Elles sont caractérisées par leur taille et leur fraction volumique. Une porosité résiduelle ouverte permet d'obtenir des matériaux poreux perméables (Ex : Filtres); une porosité fermée permet d'obtenir des matériaux de masse volumique apparente plus faible que le matériau massif correspondant.
- Un recuit de quelques heures permet d'obtenir une densification complète avec des poudres métalliques, au-delà de 95 % avec des poudres céramiques. Elle est d'autant plus rapide que la température est élevée.
- L'application d'une compression uniaxiale (frittage sous charge) ou triaxiale (Hot Isostatic Pressing HIP ou Compression Isostatique à Chaud – CIC) pendant le recuit accélère le frittage.
- Le frittage d'un matériau de haute pureté est fréquemment plus facile que le frittage réactionnel d'un mélange qui fait apparaître une nouvelle phase solide.
- Le processus de frittage s'accompagne d'un taux de réduction volumique très important (plusieurs dizaines de % par rapport au volume du comprimé initial).

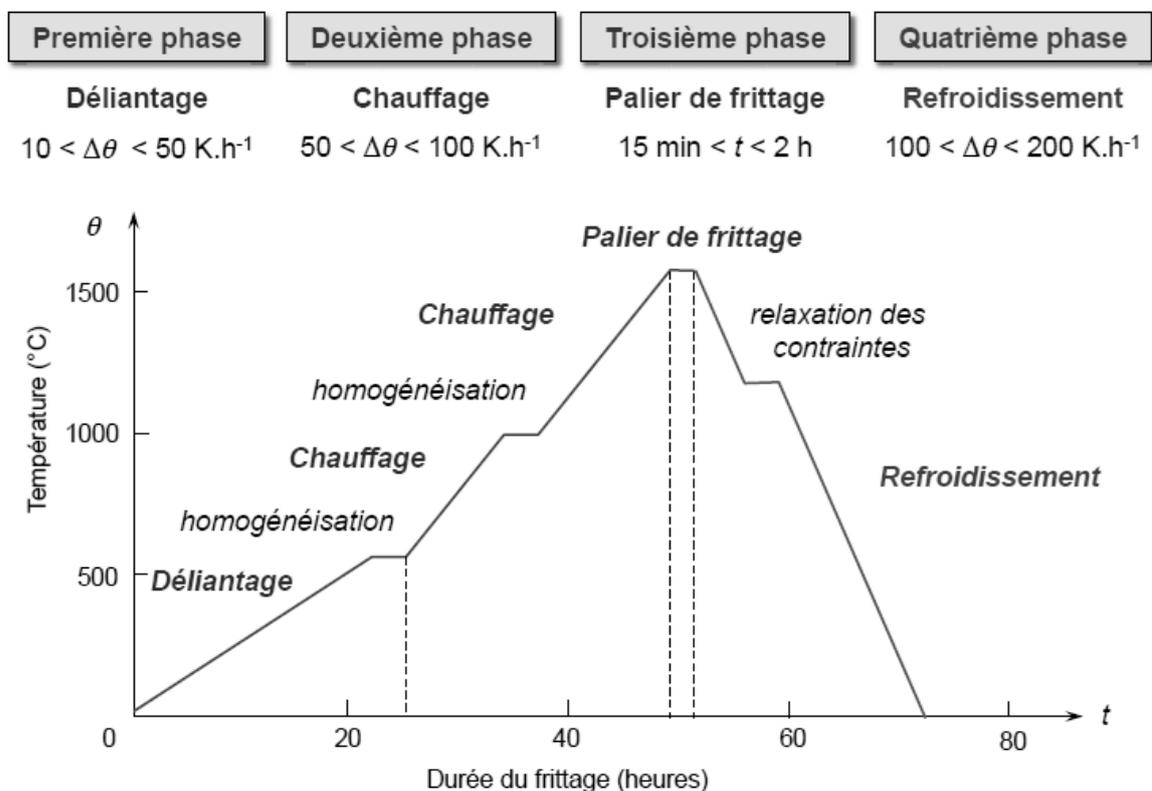


FIG.26 Cycle de frittage des céramiques techniques

MISE EN FORME DES CERAMIQUES ELECTROFONDUES

Les céramiques électro-fondues sont des «électro-fondus coulés moulés ». Ce sont des oxydes coulés directement dans un moule. Le procédé de fabrication de ces céramiques est la fonderie d'oxydes réfractaires. Les difficultés de fabrication sont plus importantes que pour la fonderie des métaux, à cause des températures en jeu supérieures à 1800°C et des propriétés thermomécaniques moins favorables.

Différentes étapes du procédé de fabrication sont les suivantes :

- l'étude technique du revêtement céramique à réaliser en vue de la conception des moules,
- la préparation de la composition par mélange des matières premières,
- la fusion. Elle se fait dans un four électrique à arc à électrodes en graphite. Le liquide fondu doit être homogène et sans infondus, ce qui pose des problèmes d'affinage.
- la coulée en moule. Elle s'effectue entre 1800 et 2500°C dans différents types de moules selon la nature des pièces à réaliser.
- la « recuisson ». C'est une étape spécifique de la fonderie des oxydes qui consiste en un refroidissement lent (1 à 18 jours) de la pièce afin qu'elle ne se fracture pas. Cette opération est réalisée dans un agent isolant adapté ou en four tunnel de recuisson.



FIG.27 Réfractaires Electro-fondus Zircone pour des fours

Le plus gros problème de cette mise en forme est le retrait à la solidification qui peut entraîner des manques de matières dans la pièce solidifiée. Pour les oxydes, il avoisine 15 % en volume.

La composition de la matière pour cette technique de fabrication doit être choisie avec soin car de nombreux produits ne sont pas adaptés.

Les grandes familles de produits électrofondus sont :

- les produits alumine-zircone-silice (AZS),
- les produits alumine-oxyde de chrome-silice,
- les produits à haute teneur en alumine,
- les produits à haute teneur en zircone,
- les produits magnésie-oxyde de chrome.

La première d'entre elles est la plus répandue chez les fabricants et reste la plus importante en volume.

ELABORATION DES CERAMIQUES VIA UNE FUSION

1. Electro-fusion :

Le procédé d'électro-fusion permet d'obtenir des céramiques réfractaires plus denses, par comparaison aux réfractaires frittés, appelée les **réfractaires électro-fondus**. Cette technique consiste à fondre, en four électrique, des matières premières (compositions oxydes métalliques) de grande pureté puis à couler la matière liquide dans des moules isolants.

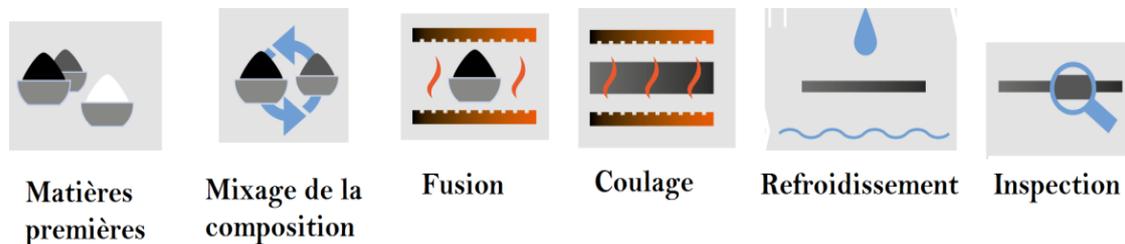


FIG.28 Les étapes du procédé d'électro-fusion

Le refroidissement est lent et contrôlé, afin de limiter le développement de contraintes internes. Il peut durer plusieurs jours ou semaines dans les blocs coulés de grandes dimensions (typiquement de 1 à 2 m de haut). La maîtrise des paramètres de composition, d'élaboration, de moulage et de refroidissement permet de contrôler ou limiter certains défauts bien connus en fonderie tels que cavités résiduelles ou fissures qui peuvent éventuellement nuire au comportement en service.

L'électro-fusion permet d'obtenir, en **grandes séries**, des pièces de **forme complexe**.

ELABORATION DES VERRES

Le verre est un matériau inorganique, composé de nombreux oxydes, mais le plus souvent élaboré à partir de 3 constituants de base:

- l'oxyde de silicium (SiO_2) ou silice, élément majoritaire, et véritable formateur du réseau vitreux
- l'oxyde de sodium (Na_2O), appelé fondant, provenant de la décomposition de carbonates synthétiques et qui va transformer la silice en silicate par attaque chimique
- l'oxyde de calcium (CaO), appelé stabilisant, issu de la décomposition de CaCO_3 .

Le verre est produit en chauffant les matières premières à une température au-dessous de celle de fusion. Les principaux procédés de mise en forme des verres sont les suivants :

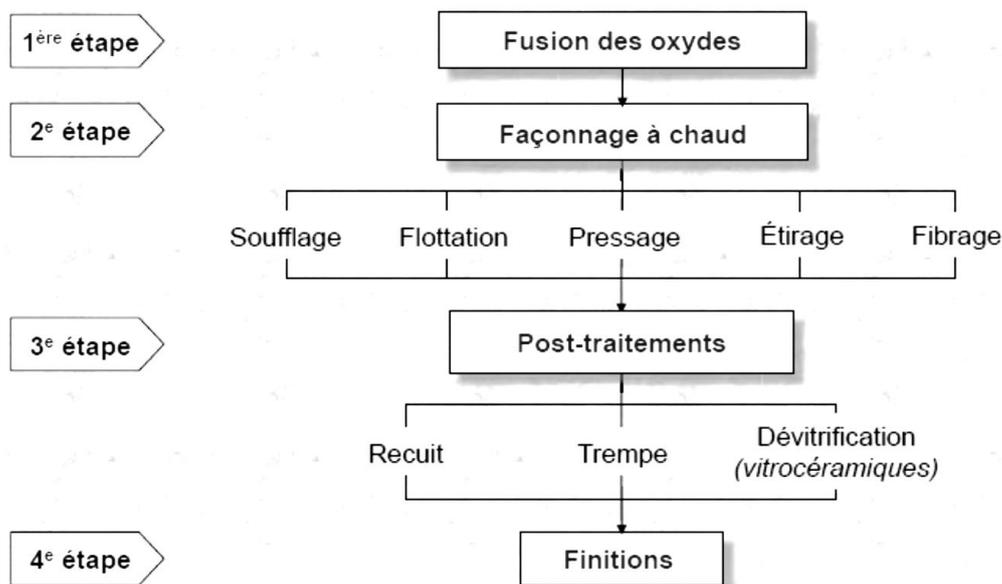


FIG.29 Cycle d'élaboration du verre

1. Pressage :

Le pressage est une méthode de mise en forme, qui consiste à comprimer le verre fondu dans un moule ayant la forme de l'objet à fabriquer. La pièce est laissée ensuite refroidir et se solidifier.

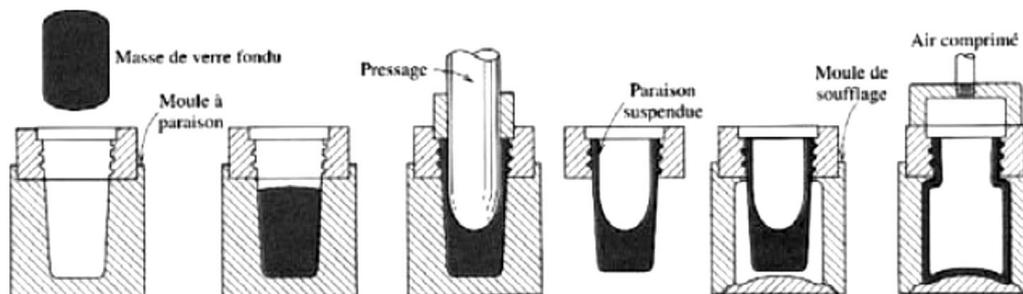


FIG.30 Pressage du verre en fusion dans un moule

2. Laminage :

Procédé de fabrication du verre plat dans des fours à bassin où le verre en fusion subit un passage entre deux rouleaux métalliques espacés suivant l'épaisseur désirée. La feuille brute n'est ni parfaitement plane, ni transparente. Elle doit obligatoirement subir après refroidissement des opérations de doucissage et de polissage.

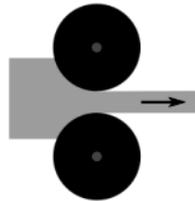


FIG.31 Verre en fusion s'écoule entre deux rouleaux lamineurs

3. Flottation :

La flottation consiste à charger un mélange de matières premières, en continu, dans le four de fusion. À la sortie du four, le verre forme un ruban flottant à la surface de l'étain fondu (extrêmement lisse donnant au verre une planéité de surface parfaite). Le ruban de verre est ensuite lentement refroidi. Le ruban est obtenu d'une épaisseur régulière et surfaces parfaitement polies. Le ruban est ensuite découpé en plaques pour livraison.

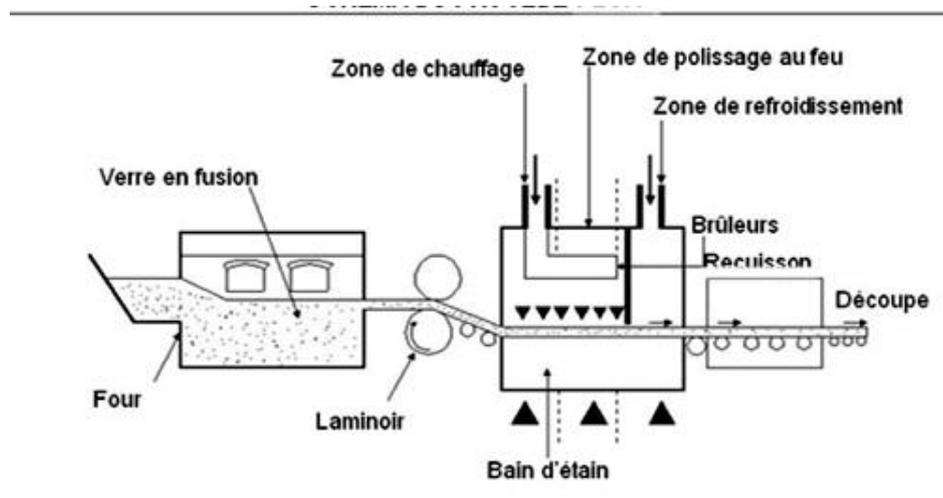


FIG.32 Schéma du procédé Float

4. Soufflage :

Cette technique consiste à insuffler de l'air dans une boule de verre en fusion pour lui donner forme. Elle permet de produire en verre des volumes en creux.

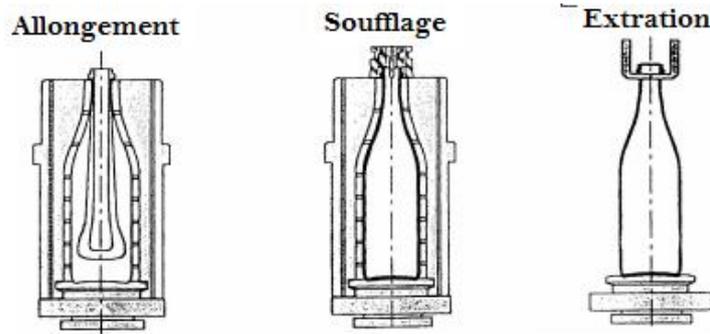


FIG.33 Fabrication de bouteille en verre par soufflage

5. Etirage :

Un procédé de mise en forme du verre étiré, livré sous forme de cannes de verre. Le verre étiré est un produit semi fini qui servira notamment à la fabrication des ampoules pharmaceutiques, des éprouvettes, des tubes à essais et de certains flacons et de différents objets de décoration produits par des souffleurs de verre.

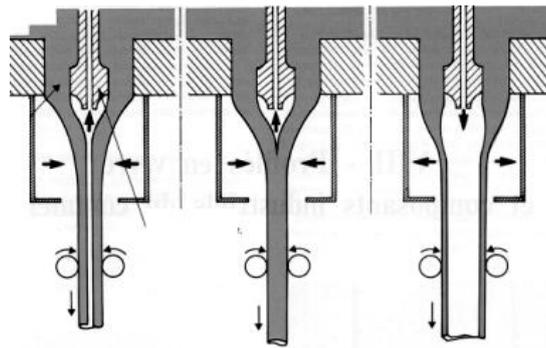


FIG.34 Procédé de mise en forme du verre étiré

CERAMISATION

La céramisation est un procédé de fabrication utilisé dans l'industrie des matériaux. Elle consiste à transformer un matériau vitreux, comme le verre, en un matériau composite appelé vitrocéramique.

La vitrocéramique possède des propriétés intermédiaires entre celles du verre et de la céramique, notamment une résistance thermique et mécanique supérieure au verre traditionnel ainsi qu'une meilleure stabilité dimensionnelle face aux variations de température.

Le processus de céramisation repose sur deux étapes principales : la première consiste à former un réseau cristallin à l'intérieur du matériau vitreux par chauffage contrôlé, puis la seconde étape, refroidissement lent, permet d'obtenir le produit final, la vitrocéramique.

Les applications de la céramisation sont diverses, allant des ustensiles de cuisine résistants à la chaleur, aux plaques de cuisson, en passant par les éléments optiques et électroniques.

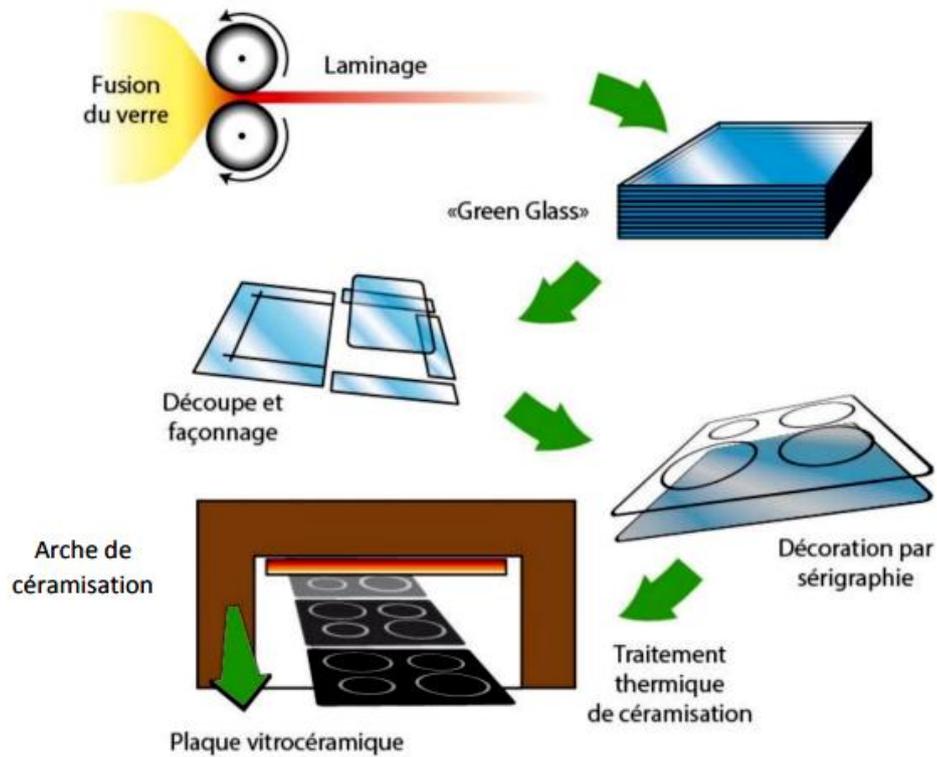


FIG.35 Procédé de fabrication et de finition de la vetrocéramique

CHAPITRE V : ÉVALUATION DES PROPRIÉTÉS ET MÉTHODES DE CARACTERISATION

FACTEURS INFLUENÇANT LA RÉSISTANCE MÉCANIQUE

La résistance mécanique des céramiques est directement liée au nombre et à la taille des défauts issus de la mise en œuvre, du montage de la poudre de céramique, de la cuisson et du glaçage.

1. Effet du taux de porosité :

Du fait de la structure en poudre fine (0,1 à 1 μm) ou ultra-fine (1 à 100nm) chaque particule a peu d'atome (1000 à 100.000) et les effets de surfaces auront une grande importance sur les propriétés mécaniques et autres.

De même la porosité inévitable dépend de la distribution granulométrique et du mode de mise en forme de la pâte crue « Compactage ». Elle doit être réduite (au delà de 10% la céramique est inutilisable), toutefois, le compactage par vibration permet d'augmenter de 40% la résistance par rapport à une céramique non compactée. La cuisson sous vide fait passer le taux de porosité de 4% à 0,1%.

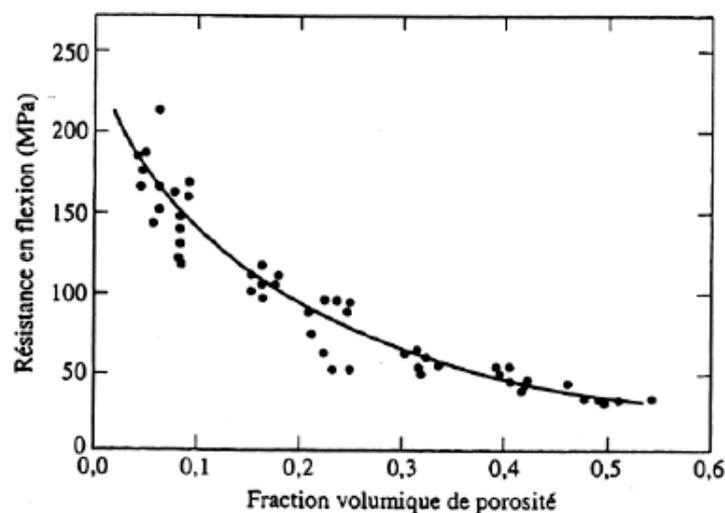


FIG.36 Influence du taux de porosité sur la résistance mécanique

2. Effet de la température et cycle de cuisson :

L'élévation de la température et de la durée de cuisson entraînent une augmentation de la résistance. Cependant au delà d'un certain seuil, ou lors de la multiplication des cuissons, on

assiste à une diminution de ces caractéristiques, dues à une dissolution dans le verre des phases cristallines dispersées.

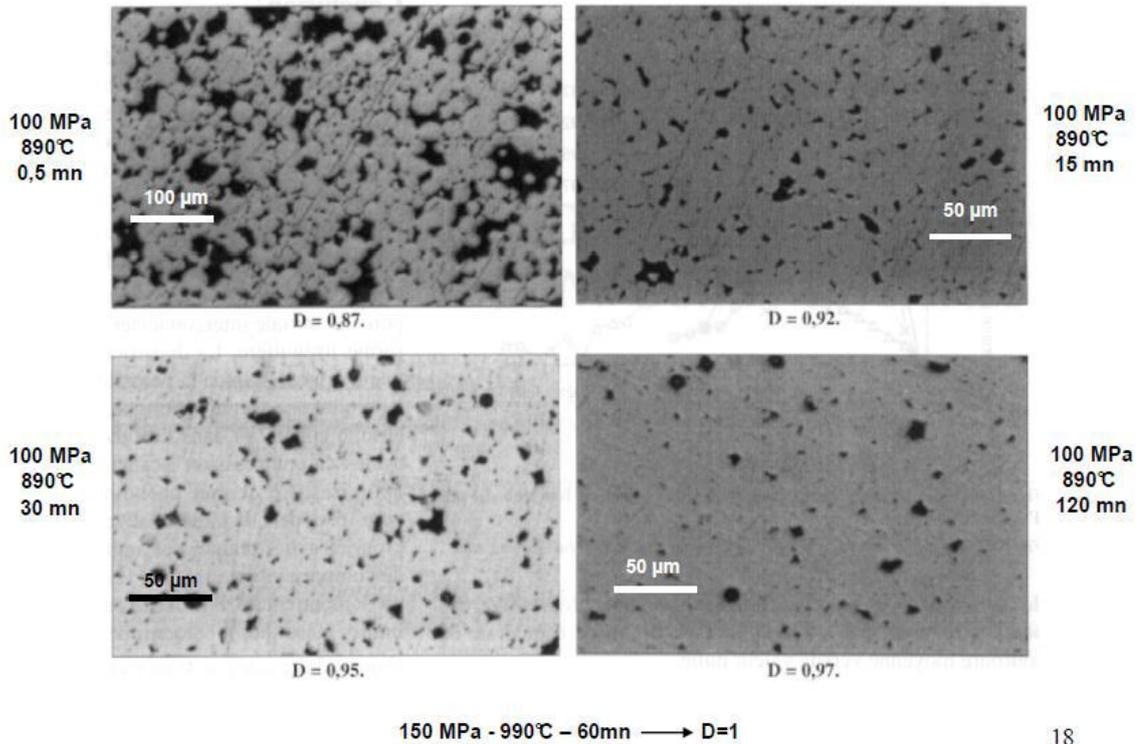


FIG.37 Densification (D) en fonction de la température, pression et la durée de la cuisson

3. Effet des contraintes internes :

Elles résultent d'un différentiel de coefficient de dilatation thermique entre les différentes phases du matériau ou entre le matériau et le support (métal ou céramique d'infrastructure).

4. Effet de la microstructure :

Pour les céramiques biphasées, la résistance augmente avec la proportion de phases cristalline et avec la quantité d'interfaces verre/cristal et donc la dispersion de cette phase cristalline. L'état de surface et surtout les défauts de surface jouent un rôle important. Pour remédier aux défauts de surface le glaçage thermique ou l'emploi d'une glaçure permettent en obturant les pores et en refermant les fissures, d'améliorer les propriétés mécaniques des céramiques feldspathiques d'environ 400%. De plus la glaçure possédant un coefficient d'expansion thermique plus faible que celui de la céramique sous-jacente met la surface en compression.

5. Effets thermiques :

Les céramiques sont des isolants thermiques. Cependant, en raison d'un changement soudain de température, par diminution ou par augmentation, Il en résulte des contraintes mécaniques entre la zone extérieure (enveloppe) et la zone intérieure (cœur), car un matériau se réchauffe ou se refroidit plus rapidement à l'extérieur qu'à l'intérieur. Le matériau est endommagé de façon permanente si la différence de température dépasse une certaine valeur. Cette valeur de température critique est influencée par le coefficient de dilatation thermique linéaire et la conductivité thermique. Certaines céramiques, leur coefficient de dilatation thermique est adaptable en fonction de leur utilisation (en modifiant la teneur en K₂O dans le cas du verre).

6. Effets électriques :

Le déplacement des charges électriques ne pouvant se produire que par diffusion ionique, les céramiques sont des isolants électriques.

7. Effets optiques :

Au delà des propriétés optiques, c'est l'impression visuelle qui compte. Celle-ci résulte de la combinaison de nombreux facteurs relatifs aux propriétés optiques de la surface, des différentes phases et des différentes couches, de la couleur et du spectre de la lumière incidente. Les rendus des diverses céramiques vont de l'opaque au transparent, avec des luminosités variables, des effets de fluorescence, d'opalescence, avec des couleurs et des saturations différentes. Tout ceci est obtenu en jouant sur la composition, la nature chimique, la taille, la quantité et l'indice de réfraction des charges cristallines et des pigments répartis dans la phase vitreuse.

METHODES DE CARACTERISATION

1. Essais mécaniques :

Le comportement principalement fragile des céramiques est amplifié par la présence de microfissures ou des porosités résiduelles dues à l'élaboration par frittage. Leur ténacité est faible, de l'ordre de :

$$K_{IC(\text{céramique})} \approx K_{IC(\text{métal})} / 50.$$

La taille des défauts (pores, décohésions de joints de grains...) étant très liée à la taille des grains, celle-ci est un paramètre fondamental de la tenue mécanique d'une céramique, avec le

taux de porosité résiduel P. La fragilité rend le plus souvent impossible la mesure directe des caractéristiques mécaniques en traction ($R_e \cong R_m$, $A \% \cong 0$). Les essais mécaniques le plus souvent pratiqués sont :

a. Essai de compression :

La rupture provenant dans ce cas de la propagation stable de multiples fissures, la contrainte limite R_{mc} qui en découle est très supérieure à la limite de rupture en traction R_{mt} (quand celle-ci est mesurable) :

$$R_{mc} \approx 15 \cdot R_{mt}$$

b. Essai de flexion 3-points :

La contrainte appliquée varie linéairement dans une section de l'échantillon depuis la compression pure jusqu'à la traction pure. La région qui subit la contrainte de traction maximale étant uniquement la zone la plus étirée, la valeur de contrainte limite qui s'en déduit, appelée module de rupture σ_R , est nettement supérieure à la limite de rupture en traction R_{mt} :

$$\sigma_R \approx 1,7 \cdot R_{mt}$$

L'interprétation de ces résultats, extrêmement dispersés (car conditionnés par la taille et la position du plus grand défaut présent dans le volume testé), relève de méthodes statistiques (*Statistique de Weibull de la rupture fragile*).

2. Méthodes d'essais non-destructifs :

Les méthodes de caractérisation des céramiques, de la poudre initiale au produit fritté, sont nombreuses : techniques d'analyse de surface (RX, MEB, MET, MFA, etc.), mesure de la granulométrie, de la surface spécifique, de la densité (masse volumique), de la porosité, de la résistance mécanique, des paramètres rhéologiques et du comportement thermique.

Plusieurs techniques sont employées pour caractériser les céramiques :

a. Diffractométrie de rayons X :

C'est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Elle permet, dans le cas des céramiques, de savoir si on a obtenu la phase désirée et si la réaction a bien eu lieu.

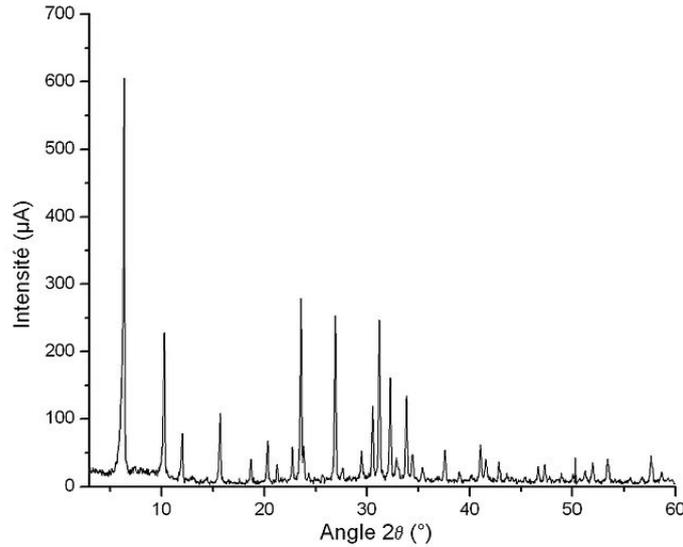


FIG.38 Exemple de diffractogramme de poudre d'une céramique

b. Microscopie électronique à balayage :

La MEB est une technique de microscopie électronique fondée sur le principe des interactions électrons-matière. Elle permet, dans le cas des céramiques, de connaître la morphologie de la surface et de savoir si le frittage a eu lieu. Elle permet de voir par ailleurs que le frittage n'est jamais complet et qu'il reste toujours des microfissures appelées porosité résiduelle entre les plaques consolidées, ce qui rend les objets faits par voie céramique conventionnelle, cassants.

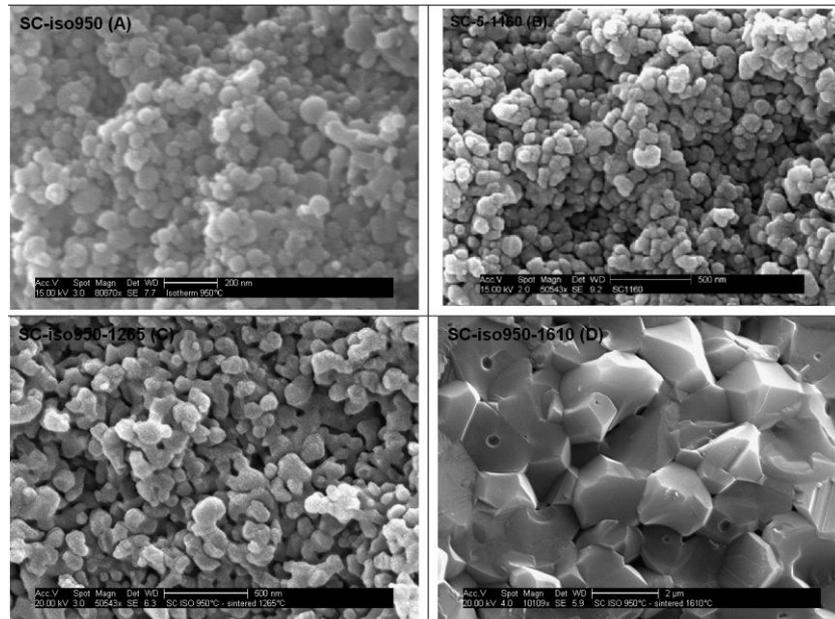


Figure 13 : Observations MEB des microstructures de l'alumine Nanotek : A) transformée en α après un isotherme de 950°C, B) transformée en α après frittage jusqu'au 1160°C sans isotherme à 950°C, C) frittée à 1265 après un isotherme à 950°C. D) frittée à 1610 après un isotherme à 950°C. Vitesse

FIG.39 Observations MEB des microstructures de l'alumine

c. Microscopie électronique en transmission :

La MET est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon très mince, elle est donc particulièrement indiquée pour l'analyse des céramiques en couches très minces issues de l'ablation laser par exemple.

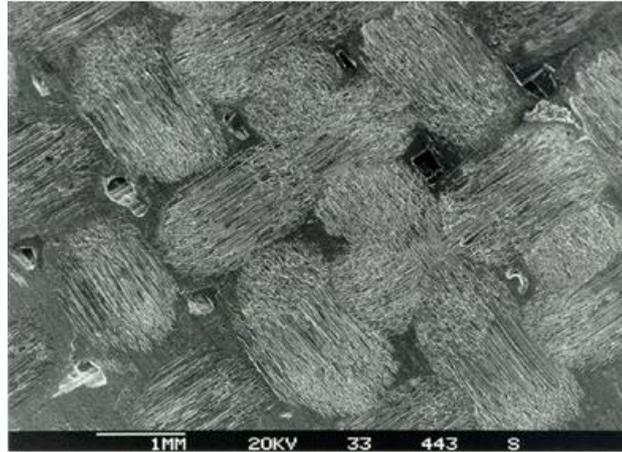


FIG.40 Surface d'une céramique composite

d. Microscopie à force atomique :

La MFA est une technique de microscopie à champ proche, une sonde scanne la surface et est attirée ou repoussée selon la charge de la surface. Elle est donc particulièrement appropriée pour analyser les couches minces des oxydes à propriétés magnétiques.

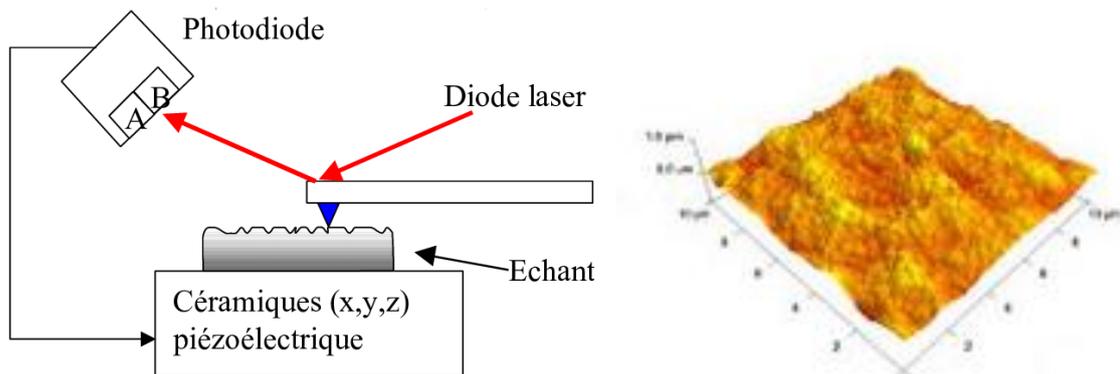


FIG.41 Images de microscopie à force atomique (AFM)
de céramique de zircon

e. Technique d'indentation sphérique :

Permis d'analyser la rugosité et état de surface. Cette technique étant fondée sur un contact sphère-plan avec des profondeurs d'indentation souvent plus faibles qu'avec un indenteur pyramidal, il est impératif d'avoir une surface suffisamment plane pour ne pas influencer les

résultats expérimentaux. La mesure de la rugosité est régie par de nombreuses normes et le nombre de paramètres pouvant la caractériser est très important.

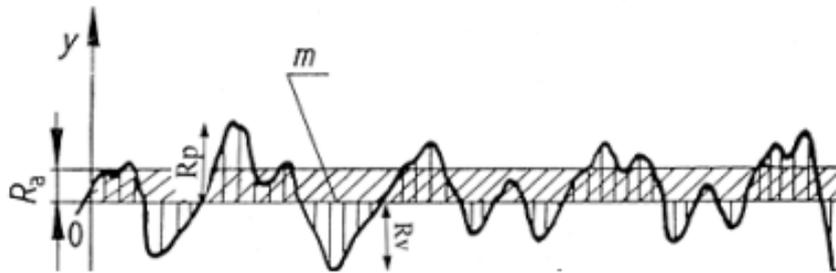


FIG.42 Profil de rugosité

f. Tomographie aux rayons X :

La tomographie par absorption de rayons X est une technique non destructive qui permet la reconstruction de section planes d'un objet à trois dimensions et d'étudier la microstructure interne d'une céramique. Dans le cas d'un matériau poreux constitué d'une seule phase solide, le coefficient d'atténuation local est principalement sensible à la fraction de phase solide (présence de porosité). La tomographie permet donc d'accéder au cœur de la matière pour en apprécier les variations d'absorptions radiologiques et les différences de composition.

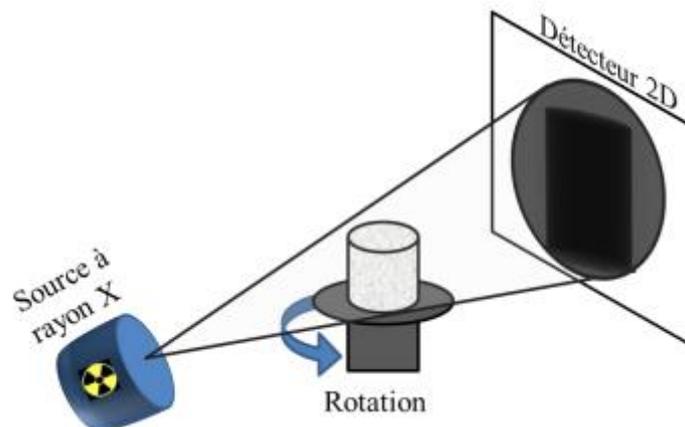


FIG.43 Schéma de principe de la technique de tomographie par absorption de rayon X

g. Ultrasons :

Le contrôle non destructif par ultrasons (de symbole UT) est une technique qui consiste à envoyer une onde ultrasonore à l'aide d'un transducteur dans une céramique et à recueillir la présence ou l'absence de signaux de réflexions sur des discontinuités internes de la matière. Cela permet de localiser et de dimensionner les défauts internes comme les fissures et la

porosité. Le contrôle par ultrasons peut également être utilisé pour mesurer l'épaisseur d'une céramique.



FIG.44 Contrôle non destructif par Ultrason

BIBLIOGRAPHIE

1. G. Fantozzi, J.-C. Nièpce, G. Bonnefont, Dunod ed. « Les céramiques industrielles : propriétés, mise en forme et applications » (2013).
2. Sadoun M : Céramiques dentaires. Matériau céramique et procédé de mise en forme. Tech Dent 2000 ; 165/166 :13-17.
3. G. Aliprandi. « Matériaux réfractaires et céramiques techniques », Paris ; Editions Septima (1979).
4. Jacques Poirier, « Verres Céramiques & Composites ». Université d'Orléans, Polytech' Orléans Vol. 1, N°2 (2011) 28-42.
5. Roger H. Mitchell, « Perovskites – Modern and ancient », Almaz Press, 2002.
6. Commission européenne « Fabrication des céramiques », Document de référence sur les meilleures techniques disponibles, 2007