

Aide-Mémoire de Matériaux

Céramiques

Frédéric Menan

<https://lesdocsduprof.com/>

fmenan@cesi.fr

2023

Table des matières

1	LES CERAMIQUES.....	3
1.1	LES TYPES DE CERAMIQUES	3
1.2	STRUCTURE DES CERAMIQUES	4
1.3	PROPRIETES DES CERAMIQUES.....	7
1.4	LIENS UTILES.....	12
1.5	MISE EN ŒUVRE DES CERAMIQUES.....	12
2	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	14

Remarque

Certains chapitres de ce texte ont été rédigés il y a longtemps et démarrés sur des Powerpoint dont les crédits photos se sont parfois perdus en route. J'essaie en tout cas de citer l'ensemble de mes sources dans les références en fin de document. Si j'ai oublié de vous citer vous pouvez m'envoyer un mail fmenan@cesi.fr et je corrigerai le document.

Pour toute info ou remarque : fmenan@cesi.fr

1 Les Céramiques

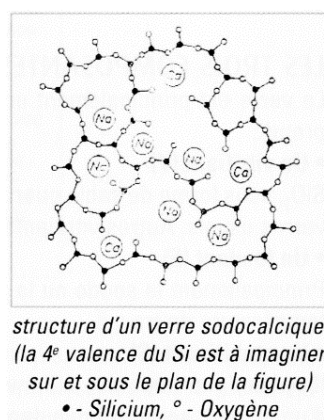
1.1 Les types de céramiques

Il n'existe pas de classification normalisée des céramiques. La classification ci-dessous est une classification parmi d'autres.

1.1 Verres minéraux

Les verres minéraux ont pour base la silice SiO_2 . Un verre ordinaire est ainsi un assemblage de tétraèdres formés de 4 anions O^{2-} avec un cation Si^{4+} au centre.

On trouve dans la nature des formes cristallisées de la silice : le quartz en est un exemple.



[1]

Dans des conditions normales de refroidissement, le verre ne cristallise pas et garde un réseau amorphe, à l'état hors équilibre. Il possède une énergie interne supérieure à celle de l'état cristallin mais le retour à l'équilibre ne se produit pas même pour de très longues durées.

On ajoute aux verres minéraux divers oxydes (Na_2O , K_2O , PbO , Fe_2O_3) pour modifier leur température de fusion, leur coefficient de dilatation ou leurs propriétés optiques.

Par exemple, l'ajout de certains oxydes (TiO_2 , ZrO_2) favorise l'apparition et la croissance de phases cristallines qui apportent un faible coefficient de dilatation thermique et une meilleure ténacité (la propagation des fissures se trouve gênée par les îlots cristallins). On obtient des meilleures propriétés mécaniques et une meilleure résistance aux chocs thermiques. On parle de vitrocéramiques.

	Composition classique (m%)	Utilisations typiques
Verre sodocalcique	70 SiO_2 , 10 CaO , 15 Na_2O	Vitres, bouteilles
Verre boro-silicaté	80 SiO_2 , 15 B_2O_3 , 5 Na_2O	Pyrex, verrerie à usage alimentaire et chimique

Tableau 1. Verres courants

1.2 Céramiques traditionnelles (porcelaine, faïences, poterie, brique)

L'argile ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) est l'élément principal de ces matériaux. On la trouve sous forme de cristaux ayant la forme de feuillets, accolés par interposition de films d'eau. On met en forme ces matériaux à l'état humide, l'eau est ensuite retirée par séchage et cuisson.

1.3 Céramiques techniques et cermets (cermets : céramiques métalliques)

Ces céramiques sont basées sur des arrangements entre ions métalliques, silice, oxygène...

L'électronique représente 70% du marché des céramiques techniques.

	Composition classique (m%)	Utilisations typiques
Alumine dense Carbure et nitrure de silicium Sialons Zircone cubique	Al_2O_3 SiC , Si_3N_4 Si_2AlON_3 $\text{ZrO}_2 + \text{MgO}$	Outils de coupe, filières, paliers, implants médicaux, pièces de moteurs, blindages; électronique

Tableau 2. Céramiques techniques

1.4 Liants hydrauliques (ciment, béton)

Le ciment est composé de chaux CaO , de silice SiO_2 et d'alumine Al_2O_3

1.5 Céramiques naturelles

On trouve dans cette catégorie la pierre, glace, roches (granit, grès). Les éléments de base sont l'argile, la silice et les feldspaths (minéraux à base de Al, Na, Si, O, K, Ca) et le carbonate de calcium (CaCO_3) pour les roches calcaires. Selon la classification adoptée dans ce cours, on trouvera le quartz dans cette catégorie. Le quartz est un minéral du groupe des silicates, composé de silice sous forme cristalline.

1.6 Biocéramiques

Les biocéramiques sont des céramiques destinées à un usage médical, car biocompatibles.

Exemple : L'hydroxyapatite est une biocéramique à base de phosphate de calcium dont la composition est voisine de celle des tissus osseux. Elle est utilisée dans la fabrication d'implants crâniens.

1.2 Structure des céramiques

Dans les céramiques, les liaisons interatomiques sont de type ioniques et/ou covalentes.

Par ailleurs, du fait de compositions chimiques complexes, les céramiques peuvent comporter de nombreuses phases différentes, cristallines ou amorphes.

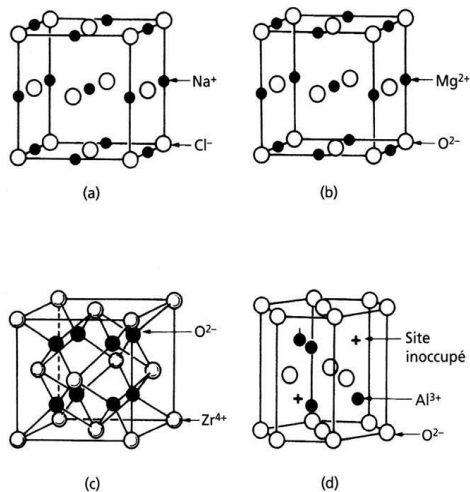


Figure 18.1 - Céramiques ioniques. (a) La structure du sel de cuisine NaCl. (b) La magnésie MgO possède la structure du sel de cuisine. On peut la considérer comme un empilement C.F.C. avec des ions Mg dans les sites octaédriques. (c) La zirconite cubique ZrO_2 : empilement C.F.C. de Zr avec des O dans les sites tétraédriques. (d) L'alumine Al_2O_3 : empilement H.C. d'oxygène avec des Al dans deux tiers des sites octaédriques.

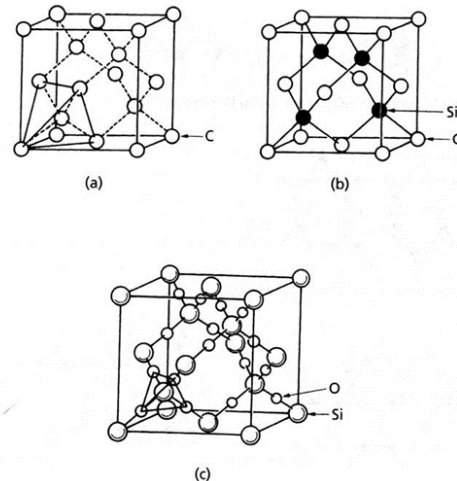


Figure 18.3 - Les céramiques covalentes. (a) La structure cubique-diamant : chaque atome est lié à quatre voisins. (b) Le carbure de silicium : structure cubique-diamant avec la moitié des atomes remplacés par du silicium. (c) La silice cubique : structure cubique-diamant avec un tétraèdre SiO_4 sur chaque site atomique du diamant.

Figure 1. Réseaux cristallins typiques de céramiques (Matériaux Tome 2 4e édition. M. F. Ashby D.R.H Jones. DUNOD 2014)

1.7 Céramiques ioniques

Elles associent en général un atome métallique (donc donneur d'électrons) et un atome non métallique. La liaison ionique aboutit à la formation d'un anion et d'un cation. L'agencement des atomes doit donc se produire de telle sorte que : les cations et les anions soient proches, les cations soient éloignés les uns des autres, les anions soient éloignés les uns des autres, les anions.

Exemple : NaCl. Le maximum d'interaction électrostatique est obtenu avec Na^+ voisin de 6 Cl^- . Mais Na^+ ne peut pas être voisin avec Na^+ et Cl^- ne peut pas être voisin avec Cl^- . Cela donne un cristal CFC de Cl^- et un Na^+ au centre de chaque arête : on a la densité maximale tout en respectant la contrainte de ne pas avoir d'ions similaires voisins.

Exemples : NaCl, alumine Al_2O_3 , Zirconite ZrO_2 , magnésie MgO

1.8 Céramiques covalentes

Les céramiques covalentes proviennent de l'association de plusieurs atomes non métalliques. On trouve des céramiques covalentes sous forme de chaînes, feuillets (Figure 2) ou réseaux 3D (Figure 1).

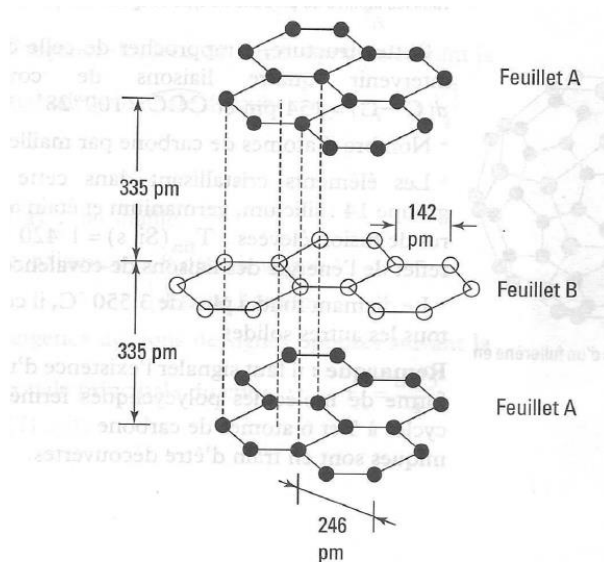


Figure 2. Structure bidimensionnelle en feuillet du carbone graphite [2]

1.9 Microstructure des céramiques

Les caractéristiques les plus marquantes des céramiques, en comparaison avec les autres types de matériaux, sont la présence de nombreuses porosités, microfissures et décohésions aux joints de grains ou aux interfaces entre phases.

Les céramiques industrielles frittées contiennent ainsi, en général, des grains et des porosités pouvant adopter des formes et tailles variées (voir figures ci-dessous).

Les microfissures proviennent de la différence de coefficient de dilatation ou de module d'Young entre les grains ou entre les phases.

Certaines céramiques sont constituées d'une phase cristalline dispersée dans une matrice vitreuse.

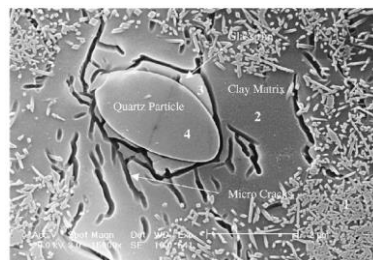


Figure 3. Micrographie (R. Islam, R. Chan) d'une porcelaine industrielle (isolant électrique et thermique pour l'électronique). La porcelaine contient des particules de quartz et des aiguilles de mullite dans une matrice d'argile. La porcelaine est micro-fissuré

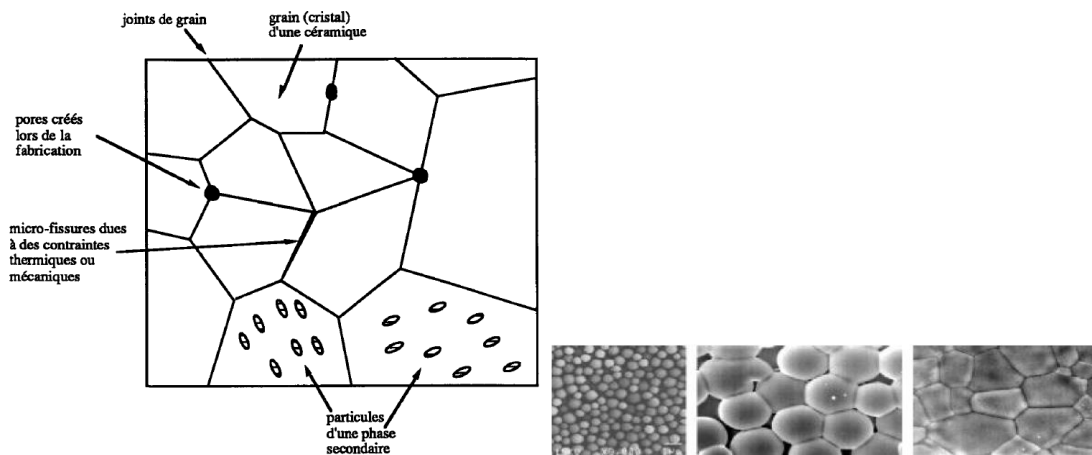
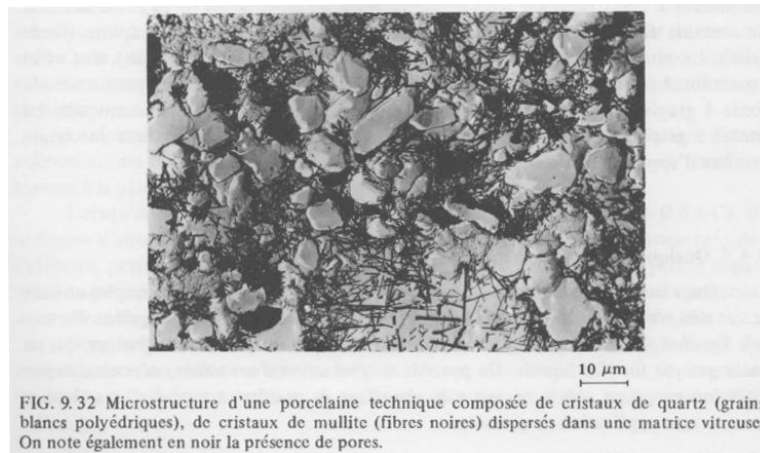


Figure 4. Gauche. Détails typiques de la microstructure d'une céramique. Droite. Frittage d'une poudre céramique (Photos CNRS DAE)

1.3 Propriétés des céramiques

Les propriétés des céramiques dépendent notamment des liaisons présentes (covalentes ou ioniques) et du procédé d'élaboration qui conditionne la microstructure obtenue (voir notamment l'influence des porosités aux chapitres suivants). La température de fusion, la résistance à la corrosion, le module d'Young et la dureté augmentent avec le caractère covalent des liaisons.

1.10 Température de fusion

La forte énergie des liaisons covalentes et ioniques donne aux céramiques une température de fusion élevée (à part pour la glace car la glace est structurée par les ponts H entre les molécules d'eau)

Diamant 3500-4100°C, Graphite $\approx 3650^\circ\text{C}$, Carbure de Silicium 2730°C, $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 2000^\circ\text{C}$

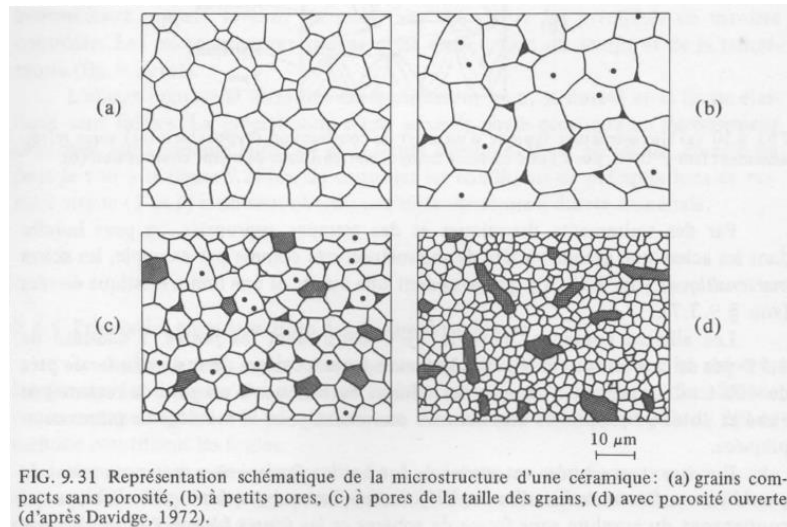


Figure 5. Microstructure d'une céramique

1.11 Masse volumique

De nombreuses porosités peuvent être présentes dans une céramique en particulier pour les céramiques frittées (Figure 4 et Figure 5). Soit P la fraction volumique de porosités. La masse volumique ρ d'une céramique est alors donnée par :

$$\rho = \rho_0 \cdot (1 - P)$$

ρ_0 est la masse volumique de la céramique à l'état massif (sans porosités).

1.12 Module d'élasticité

Module d'élasticité moyen/élevé + Masse volumique moyenne = Bon module d'élasticité *spécifique*

Influence du taux de porosités P : relation de McKenzie (empirique) : $E = E_0 \cdot (1 - 1.9P + 0.9P^2)$

Matériau	Module E (GPa)	Masse volumique ρ (Mg/m ³)	Module spécifique E/ρ
Acier	210	7.8	27
Alliages d'aluminium	70	2.7	26
Alumine Al_2O_3	390	3.9	100
Silice SiO_2	69	2.6	27

1.13 Limite d'élasticité, dureté et ductilité

Les céramiques ont une forte dureté et limite d'élasticité, due au caractère covalent et ionique des liaisons entre atomes. Mais elles sont fragiles : la contrainte nécessaire pour créer de la déformation plastique est proche de la contrainte à rupture du cristal (peu de capacité de déformation plastique).

1.13.1 Différence céramique ionique/covalente

La liaison ionique implique des atomes chargés + et des atomes chargés - . Les atomes de même signe se repoussent.

Si le cristal d'une céramique ionique est cisailé à 0°, les ions de même signe se rapprochent et opposent une forte résistance au cisaillement : dureté importante.

Si le cristal d'une céramique ionique est cisailé à 45°, les ions de même signe restent séparés, la résistance au cisaillement est plus faible que pour 0°, donc la dureté est plus faible.

Une céramique ionique est généralement moins dure qu'une céramique covalente.

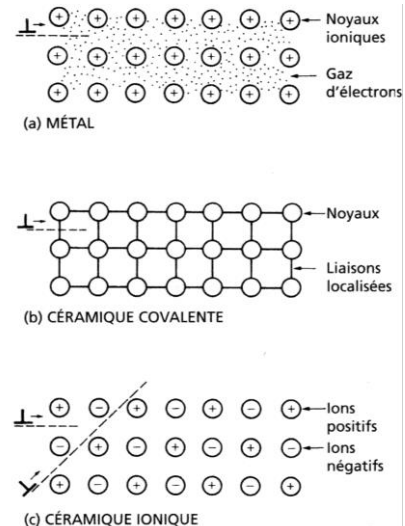


Figure 6. Dureté des céramiques (Matériaux Tome 2, 4e édition, M. F. Ashby D.R.H Jones, DUNOD 2014)

Matériau et composition	Dureté Knoop	Module d'élasticité (GPa)	Résistance à la compression (MPa)	Température de fusion ou de décomposition (°C)
Diamant (C)	8000	930	7000	> 3500
Nitrure de bore cubique (BN)	5000	860	7000	1540
Carbure de bore (B ₄ C)	3500	450	2900	2425
Carbure de titane (TiC)	3100	350	2800	3100
Carbure de silicium (SiC)	3000	400	1000	2400
Carbure de tungstène (WC)	2700	600	5000	2780
Alumine (Al ₂ O ₃)	2100	350	3000	2050
Quartz (SiO ₂)	1000	54	1200	—
Silice vitreuse	550	72	700	≈ 1600
Acier trempé*	800	210	1200	—

D'après « Des matériaux » JP.Bailon, JM.Doriot

Tableau 3. Valeurs de dureté de céramiques usuelles

1.14 Ténacité

La ténacité est intimement liée à la notion de limite d'élasticité et de ductilité et est donc faible pour les céramiques ($K_{IC} < 5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$; Glace : $0.12 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$; Cermets WC-Co : $15 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$). En comparaison: Acier $50\text{-}170 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, Alu $25\text{-}350 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, Fontes $5\text{-}20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, Bois $0.5\text{-}12 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$

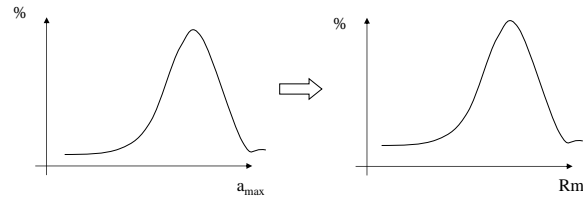
1.15 Résistance à la rupture

Les porosités, microfissures, décohésions, diminuent la résistance mécanique des céramiques.

Faible ténacité + microfissures, décohésions, porosités impliquent : la résistance en traction R_m est gouvernée par la plus grande microfissure et par la ténacité. Ainsi, si la plus grande microfissure interne a une longueur $2a_{\text{max}}$, alors

$$R_m = K_{IC} / \sqrt{\pi \cdot a_{\text{max}}}$$

La taille de défauts dans une céramique montre une « distribution statistique ». Cette distribution implique une distribution statistique de la résistance des céramiques.



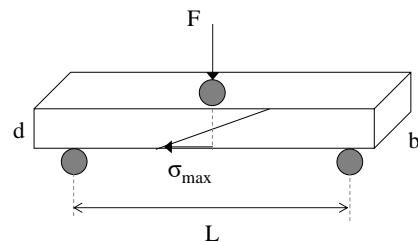
La fragilité des céramiques empêche la réalisation d'essais de traction (risque de rupture dans les mors et usinage d'éprouvettes difficile). Par ailleurs, la distribution statistique des tailles de défauts rend les résultats d'essais de traction très dispersés. Pour toutes ces raisons, on préfère réaliser des essais de flexion 3 points et des essais de compression.

1.15.1 Essai de flexion 3 pts : module de rupture σ_r

La contrainte à rupture lors de cet essai est appelée module de rupture.

Le module de rupture est défini par :

$$\sigma_r = \frac{3Fl}{2bd^2}$$



Le lien entre le module de la rupture et la résistance en traction R_{mt} est environ : $\sigma_r \approx 1.7 R_{mt}$

1.15.2 Essai de compression R_{mc}

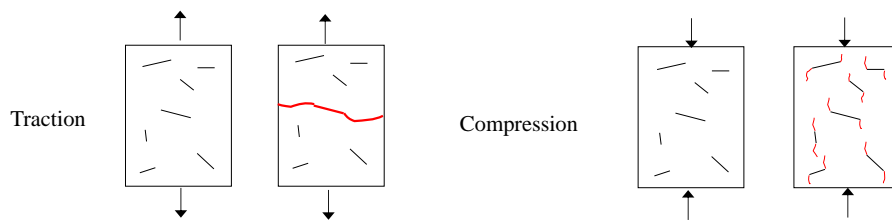


Figure 7. Rupture en traction et en compression dans une céramique

On a environ $R_{mc} \approx 15.R_{mt}$, avec R_{mt} résistance en traction

1.15.3 Résistance à la rupture : influence du taux de porosités

Soient P le taux de porosités et R_{mt} la résistance à la traction. On a la relation générique suivante :

$$R_{mt} = R_{m0} \cdot e^{-n \cdot P}$$

$$\text{Avec } 4 \leq n \leq 7$$

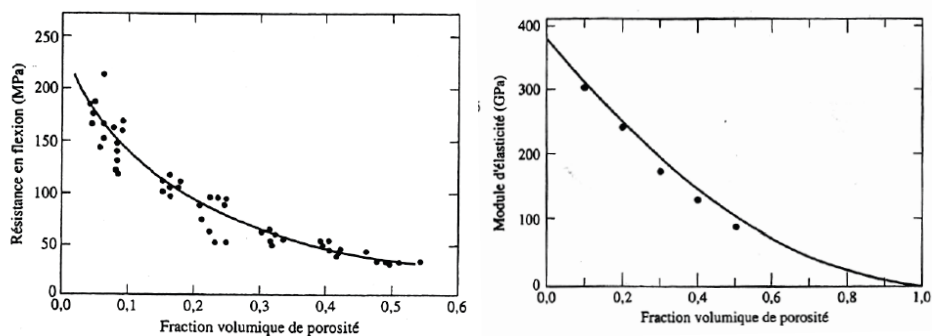
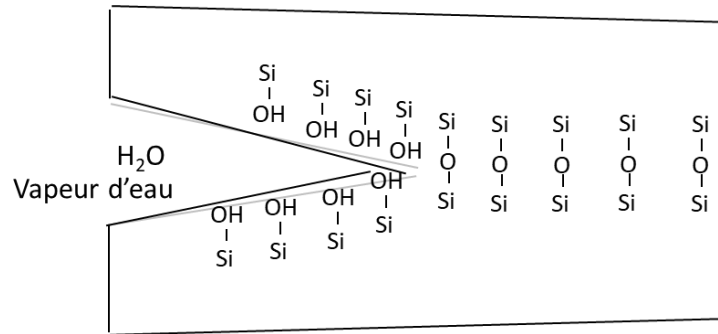


Figure 8. Influence du taux de porosité sur la rupture et la rigidité des céramiques

1.15.4 Résistance à la rupture : influence de la durée de sollicitation

Les céramiques contenant une phase amorphe à base de silice peuvent montrer une rupture différée parfois appelée à tort « fatigue statique ». C'est le principe du verre qui se brise tout à coup sur la table. Cette rupture résulte de l'hydrolyse des liaisons Si-O par les molécules d'eau (venant de l'air) adsorbées en surface de défauts superficiels, ce qui peut, sous l'effet d'une contrainte statique (par exemple une contrainte résiduelle due à un mauvais traitement thermique), entraîner la propagation lente de la fissure et finalement la rupture du matériau. Soit un essai à la contrainte σ_0 . On mesure lors de cet essai le temps à rupture t_0 . Pour une contrainte σ , le temps à rupture t est donné par $(\sigma / \sigma_0)^n = t_0/t$ Avec n : exposant de sensibilité au temps.



1.3.1 Résistance aux chocs thermiques

Lors d'un refroidissement brusque, la surface du matériau refroidit plus vite que le cœur. Sous l'effet de la dilatation thermique, la surface essaie de se contracter mais la contraction est impossible car la surface est en contact avec le cœur qui est resté chaud. La surface se retrouve en déformation imposée (déformation de traction).

Ce phénomène est critique pour les céramique car :

- elles sont généralement peu conductrices thermiquement, donc la chaleur au centre de la pièce s'évacue lentement
- elles sont fragiles (A% faible) donc elles ne peuvent supporter de grandes déformations de traction.

La rupture apparait lorsque la contrainte en surface atteint la résistance en traction du matériau.

$$R_{mt} / E.\alpha = -\Delta T_{\text{maxi admissible}}$$

Avec ΔT : écart de température maxi admissible lors du choc ($\Delta T < 0$)

1.3.2 Fluage

Les céramiques ont une température de fusion élevée et ne sont donc concernées par le fluage que pour des applications à hautes températures. On peut noter 1/ Le cas de la glace (très faible température de fusion). Le fluage apparait donc à température "ambiante". C'est comme cela que les glaciers s'écoulent. 2/ Cas du verre : le fluage se calcule comme un écoulement de fluide visqueux.

1.3.3 Conductivité électrique

Certaines céramiques sont conductrices ou semi-conductrices, mais en majorité, l'absence d'électrons libres fait de la plupart des céramiques de mauvais conducteurs électriques.

1.3.4 Matériau réfractaire

La température de fusion élevée, la bonne inertie chimique aux hautes températures, la faible modification des propriétés physiques et chimiques aux hautes températures, la résistance au fluage font des céramiques des matériaux dits réfractaires.

1.4 Liens utiles

- www.ceramique-technique.com
- http://www.canal-u.tv/video/universite_de_tous_les_savoirs/silices_et_verres.1126
- <https://www.youtube.com/watch?v=JnE3QG8r1I4>
- <http://www.universalis.fr/encyclopedie/feldspaths/>
- http://www.canal-u.tv/video/cpge_jean_zay/l_odysee_de_la_matiere_par_jacques_livage.16063
- http://www.canal-u.tv/video/universite_de_tous_les_savoirs/verres_et_ceramiques_de_l_art_du_feu_a_la_chimie_douce.1135

1.5 Mise en œuvre des céramiques

On peut distinguer les procédures de mise en œuvre suivantes :

- Céramiques techniques : les céramiques techniques ont une température de fusion et restent encore fragiles à haute température. Difficile dans ces conditions de les mettre en œuvre par déformation. On procèdera donc de la sorte : Poudre, Mise en forme, Cuisson
- Verres : Poudre, Cuisson, Mise en forme
- Liants hydrauliques (ciment.....) : Cuisson, Poudre, Mise en forme
- Terres cuites : En effet, pour les terres cuites, l'eau lubrifie les terres cuites et les rend plus malléables. On procèdera donc à : Humidification, Mise en forme, Cuisson
- Céramiques naturelles : Le cas des pierres et des roches est à part : elles sont taillées dans la masse.

1.5.1 Frittage des céramiques techniques et cermets (céramiques métalliques)

Le frittage consiste à chauffer une poudre afin de relier le matériau mis sous forme de poudre. On ne mène pas le matériau à la fusion : il n'y a pas de changement d'état. Par conséquent les variations de volume, de dimensions, sont négligeables : on maîtrise bien les dimensions des pièces produites.

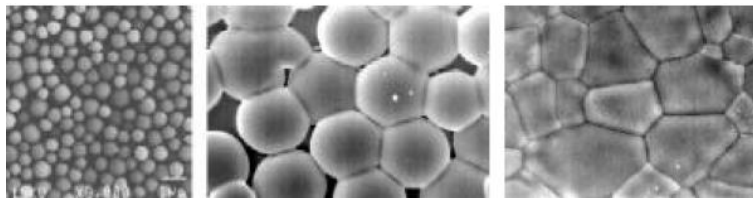


Figure 9. Frittage d'une poudre céramique (Photos CNRS DAE)

1.5.2 Mise en œuvre des céramiques traditionnelles



Façonnage d'une porcelaine
(Photo Pillivuyt_Mehun sur Yèvre)



Coulage sous pression de tasses (Photo
Elmeceram_Oradour sur Vayres)

Figure 10. Mise en œuvre des céramiques traditionnelles

2 Références Bibliographiques

- [1] *Vade-mecum des matériaux*, Fédération Française des Matériaux. 2010.
- [2] J. Mesplède, *Thermodynamique, matériaux, PC: nouveau programme*. in Les nouveaux précis Bréal. Rosny-sous-Bois: Bréal éd, 2004.
- [3] A. Rivière, « Cours de matériaux ». ISAE ENSMA, 2003.
- [4] P. Arnaud, *Les cours de Paul Arnaud. Chimie Physique*, 6^e éd. DUNOD, 2007.
- [5] M. Dupeux et J. Gerbaud, *Exercices et problèmes de sciences des matériaux*. in Sciences sup. Paris: Dunod, 2010.
- [6] S. Pommier, « Science des Matériaux ». ENS CACHAN, 2005.
- [7] M. Dupeux, *Aide-mémoire de science des matériaux*, 3^e éd. DUNOD, 2013.
- [8] M. Ashby et D. Jones, *Matériaux. 2. Microstructure et procédés de mise en oeuvre*, 4^e éd. DUNOD, 2014.
- [9] M. Ashby et D. Jones, *Matériaux. 1. Propriétés, applications et conception*. DUNOD, 2013.