# La céramique : science et technologie*

par Pierre ABELARD
ENS de Céramique Industrielle - 87060 Limoges

Au départ et pendant longtemps, une matière première quasi-unique, l'argile ou plutôt une terre argileuse, une marne pour reprendre la terminologie des géologues. Keramos en grec est le mot qui désigne cette matière première. Aujourd'hui encore, en tonnage, les trois quarts des produits céramiques industriels sont composés majoritairement d'argile. La propriété remarquable de l'argile est de donner, par addition d'eau, une pâte plastique facile à façonner. Cette propriété est essentielle car la forme définit souvent l'usage : un bol pour boire, une jarre pour conserver. Cette étape de mise en forme n'est pas suffisante et pour consolider le matériau, il est encore nécessaire de le cuire. Un paramètre important du traitement thermique est la température de cuisson. Pendant très longtemps, le combustible utilisé est le bois. Le pouvoir calorifique du bois totalement sec est à peu près équivalent à la moitié de celui du charbon. En théorie, il est donc possible d'atteindre des températures très élevées : 1400 °C, voire plus. Pour cela, de nombreuses conditions doivent être réunies. Celles-ci ne seront établies que très lentement au cours des millénaires et des températures aussi élevées, nécessaires à la cuisson de la porcelaine, ne seront atteintes en Europe qu'au XVIII$^{e}$ siècle. Au XX$^{e}$ siècle, l'utilisation d'autres énergies, le gaz ou l'électricité permettront de dépasser les 2000°C. La température de cuisson n'est alors plus un facteur limitant si ce n'est par le coût.

Ces deux étapes, mise en forme et traitement thermique, définissent une céramique.

## 1. LES PREMIERS PAS DE LA CÉRAMIQUE

### *Le néolithique et l'antiquité*

Les premières poteries (7000, 8000 ans avant Jésus-Christ ?) sont façonnées à la main et la cuisson est réalisée en vrac. Les inconvénients sont nombreux : les pertes thermiques sont importantes, limitant la température, la distribution des températures est très hétérogène et l'atmosphère de cuisson n'est pas contrôlée.

* ***N.D.L.R. :*** Certains de nos lecteurs reconnaîtront dans cet article une partie de la conférence passionnante que P. ABELARD avait prononcée à l'occasion des Journées Nationales de Limoges en 1994.

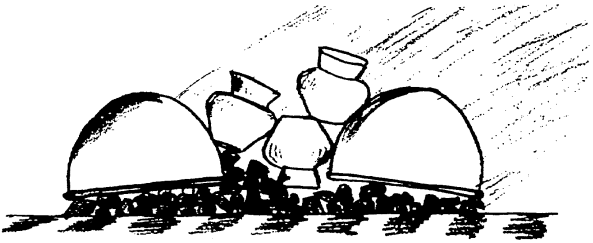

**Figure 1**

A l'époque égyptienne les techniques ont déjà beaucoup évolué et le travail est organisé comme nous le montre ce bas relief peint en 1900 avant Jésus-Christ (voir figure 2). La pièce est disposée sur un tour, ce qui permet de réaliser facilement des objets de révolution. La cuisson s'effectue dans un four vertical.

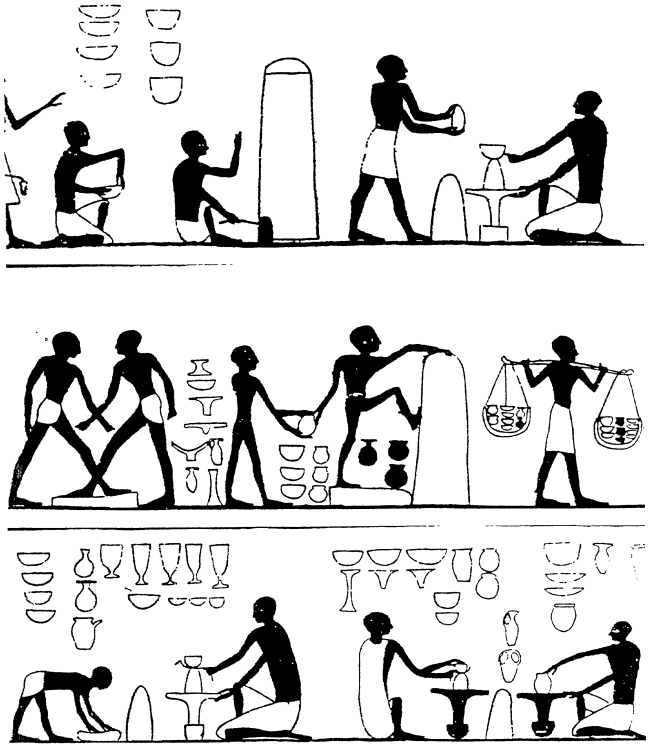

**Figure 2 :** Bas relief égyptien (1900 ans avant Jésus-Christ).

La civilisation romaine est une civilisation urbaine. Il n'est donc pas étonnant de constater un essor important de l'industrie de la tuile dans tout l'empire. En France, de nombreux fours datant du début de notre ère, ont été l'objet de fouilles. Ils présentent à peu près toujours le même plan d'organisation.

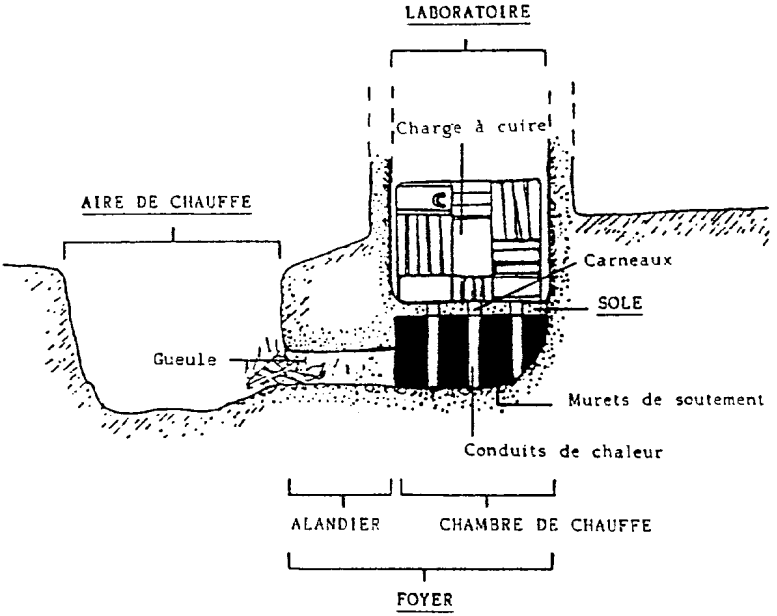


**Figure 3 :** Prototype de four à tuiles à l'époque romaine.

On constate que combustion et cuisson avaient lieu dans des parties différentes du four, respectivement l'alandier et le laboratoire. Les gaz chauds étaient filtrés par la sole réfractaire percée de trous, ce qui assurait une meilleure homogénéité de la température. Le préchauffage de l'ensemble était obtenu en brûlant dans un premier temps un combustible végétal comme la paille. Puis progressivement le feu était alimenté en bûchettes soigneusement séchées au préalable. Les braises s'accumulaient dans la chambre de combustion et des températures d'environ 800-900°C (peut-être plus ?) étaient couramment atteintes dans le laboratoire. Le volume de tuiles cuites en une fournée, était important, quelques mètres cube. Dans un tel four, il est déjà possible de modifier l'atmosphère de cuisson. L'ouverture ou la fermeture des entrées d'air contrôle le degré de combustion, le caractère oxydant ou réducteur de l'atmosphère et par conséquent la couleur du produit fini (liée essentiellement au degré d'oxydation du fer).

## 2. LA PORCELAINE AU XVIII$^{e}$ SIÈCLE, UN DÉFI TECHNOLOGIQUE, UN ENJEU ÉCONOMIQUE

Après la chute de l'empire romain, la situation en Europe n'évolue pas beaucoup pendant le Moyen Âge. Il n'en va pas de même en Chine où, pendant la même période, les progrès sont rapides. Dès le VIII-IX$^{e}$ siècle, les Chinois mettent au point des porcelaines, c'est-à-dire des céramiques vitrifiées dans la masse. Des objets identiques ne seront réalisés en Europe qu'au XVIII$^{e}$ siècle. Il fallait pour cela trouver la composition adéquate (silice, felspath, kaolin) et cuire à de hautes températures, 1300°C au moins. Les fours chinois sont déjà très complexes avec plusieurs chambres de cuisson (voir figure 4).

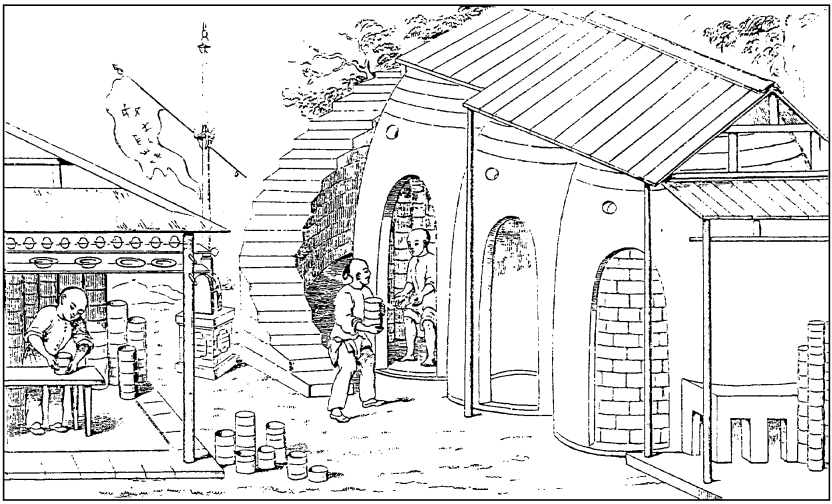

**Figure 4 :** Exemple de four chinois.

Autre innovation technologique, l'utilisation de gazettes qui sont des containers en céramique, dans lesquelles sont placées les pièces à cuire. Cette précaution permet d'augmenter considérablement l'homogénéité de la température au niveau de la pièce. En Europe, elles ne seront utilisées systématiquement pour la première fois par Bernard Palissy qu'au XVI$^{e}$ siècle ! Ce procédé de cuisson est toujours d'actualité. Seule la nature de la céramique a changé, la terre réfractaire étant remplacée par du carbure de silicium, meilleur conducteur thermique.

C'est Marco Polo, rentré à Venise en 1295, qui fera connaître au monde occidental les porcelaines chinoises, et, à partir de ce moment là, les princes et les rois européens

n'auront de cesse d'obtenir des objets de même qualité. Si l'on excepte une tentative plus ou moins couronnée de succès mais sans lendemain au XVI$^{e}$ siècle (porcelaine des Médicis), ce but ne sera atteint qu'au XVIII$^{e}$ siècle. A cette époque, les produits chinois ont littéralement envahi le marché et il devient de première importance de développer des produits équivalents. C'est probablement le premier exemple d'une compétition technologique entre l'Orient et l'Occident. Des progrès substantiels sont réalisés à la fin du XVII$^{e}$ siècle, en particulier en France avec la mise au point de la porcelaine tendre à Sèvres. En 1705 Augustus, Grand Électeur de Saxe, roi de Pologne, décide de se lancer dans la compétition et charge un alchimiste, Johann Friedrich Böttger, de cette recherche sous la supervision du Comte Von Tschirnhaus. Von Tschirnhaus est un homme de science, intéressé par les propriétés des matériaux à haute température. Pour réaliser ces températures élevées, il utilise des lentilles qui concentrent le rayonnement, réalisant ainsi un four solaire. Ces travaux lui ont valu d'être nommé membre de l'Académie des Sciences de France en 1683. C'est donc un scientifique ayant acquis une notoriété certaine. Il met en évidence le fait que la température de fusion d'un mélange est plus basse que celle de ses constituants. Ainsi un mélange de silice et de chaux fond à 1436°C alors que les températures de fusion de la silice et de la chaux sont respectivement de 1726°C et 2700°C. On reconnaît là les prémisses de la notion d'eutectique. Böttger met à profit ces expérimentations de laboratoire pour tester des formulations et réalise très rapidement les premières porcelaines européennes. Leur composition est très différente de celle des porcelaines chinoises ; ce sont donc des produits nouveaux.

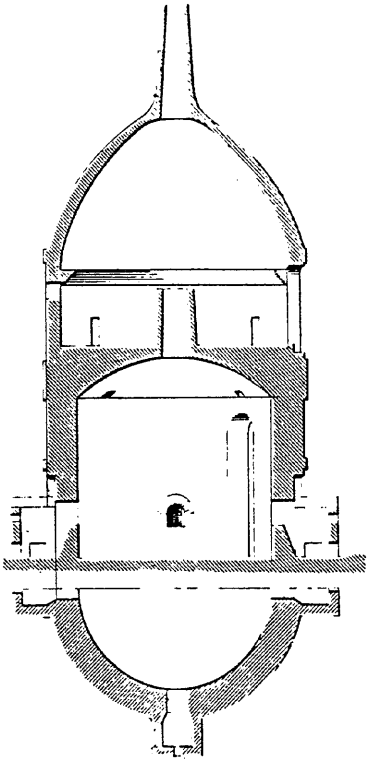

**Figure 5 :** Four d'Alluaud, Limoges.

C'est encore un scientifique, Pierre Joseph Macquer, auteur d'un traité «Éléments de chimie théorique» publié en 1749, qui est nommé directeur technique de la Manufacture Royale de Céramique de Sèvres. C'est lui qui offrit un prix pour la découverte du kaolin, matière première indispensable pour obtenir une porcelaine de première qualité. C'est la découverte d'un gisement à Saint-Yrieix en 1765 qui est à l'origine de l'industrie porcelainière à Limoges.

Progrès scientifiques et développement industriel vont de pair. Il faut en effet des fours de grande capacité (quelques dizaines de mètres cube), capables d'atteindre des températures élevées (1350-1400°C). C'est à la Manufacture Royale de Sèvres que fut mis au point un nouveau type de fours donnant un avantage certain à l'industrie française, particulièrement concentrée à Limoges. De nombreux fours de ce type étaient encore en activité dans l'immédiat après-guerre (voir figure 5).

## 3. LES PROGRÈS DE LA SCIENCE AU XIX$^{e}$ SIÈCLE ET LEUR INFLUENCE SUR LE DÉVELOPPEMENT DE LA CÉRAMIQUE

Au début du XIX$^{e}$ siècle, Alexandre Brongniard est directeur de la Manufacture de Sèvres. C'est un minéralogiste, sociétaire de nombreuses Académies. En 1842, il rédige un traité de céramique qui sera la bible de nombreux céramistes pendant de nombreuses années. Nous dirions aujourd'hui qu'il mène une activité de recherche et de développement.

C'est un scientifique. Dans son exposé, il a toujours le souci de faire le tri entre ce qui est secondaire et ce qui est essentiel. Il distingue parfaitement la roche argileuse de composition variable et complexe, le kaolin c'est-à-dire l'argile obtenue par le lavage le plus délicat et l'argile kaolinique, le minéral. Les développements de la chimie ont imposé l'idée de constituants simples et donc de composition. La dissolution acide dans l'acide sulfurique bouillant, permet de doser l'alumine et celle dans la potasse caustique, de doser la silice. Il devient possible d'analyser les matières premières utilisées pour fabriquer de la porcelaine. Il est étonnant de constater la simplicité des compositions utilisées, c'est-à-dire la pureté des matières premières sélectionnées dès le XVI$^{e}$ siècle ! Pour l'essentiel ce sont des silico-alumineux :

| **Porcelaine de (en pourcentage massique)** | **Médicis** | **Böttger** | **Meissen** |
|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 78 | 61,5 | 59 |
| $Al_2O_3$ | 9,5 | 30,1 | 35,2 |
| MgO | 0,7 | 1,1 | 0,2 |
| CaO | 2,5 | 6,3 | 0,3 |
| $K_2O$ | 5,4 | 0,3 | 3,9 |
| $Na_2O$ | 3,4 | 0,1 | 0,8 |
| Autres | 1,1 | 0,6 | 0,6 |

La cuisson est alors le moyen de former des combinaisons nouvelles comme le mettent en évidence les résultats rassemblés dans le tableau ci-dessous :

| **Valeurs en pourcentage massique** | **Non attaquable (HC*l*)** | **Alumine** | **Chaux + autres** |
|---|---|---|---|
| Argile crue | 74,54 | 23,41 | 1,05 |
| Calcinée 1 | 54,25 | 42,54 | 1,21 |
| Calcinée 2 | 55,26 | 44,26 | 1,48 |
| Calcinée 3 | 90,80 | 7,38 | 1,82 |

Les différents essais ont été réalisés à des températures croissantes mais la difficulté de mesurer ces températures élevées interdit toute analyse fine des processus mis en jeu.

Par ailleurs, il a la responsabilité de la Manufacture qui a pour vocation de développer des produits. C'est ainsi qu'il s'intéresse à toutes les étapes de la fabrication : broyage - lavage - mise en forme - cuisson et il introduit de nombreuses innovations ou perfectionne des nouvelles technologies comme le coulage : la pâte est additionnée d'eau jusqu'à formation d'une suspension épaisse que l'on appelle barbotine. Celle-ci est versée dans un moule poreux, en plâtre. L'eau de la barbotine, en contact immédiat avec le moule, est absorbée par le plâtre. Après un certain laps de temps, de une à quelques dizaines de minutes, il est alors possible de vider le trop plein de pâte puis de démouler la partie solide. Ce procédé est très économique. Citons encore le pressage, qu'il appelle moulage à la presse, et le calibrage. Toutes ces techniques seront largement utilisées au XX$^{e}$ siècle.

Il faut attendre la fin du XIX$^{e}$ siècle pour voir se constituer la thermodynamique en tant que science :

– **1842** - *Énoncé du premier principe* par J. MAYER,

– **1852** - *Définition de la température absolue* par J.-J. THOMSON,

– **1865** - *Définition de l'entropie* par R.-E. CLAUSIUS,

– **1884** - *Énoncé de la règle des phases* par J.-W. GIBBS.

et donc le début du XX$^{e}$ siècle pour voir publiés les premiers diagrammes de phases, par exemple, le diagramme $SiO_2 - Al_2O_3$ :

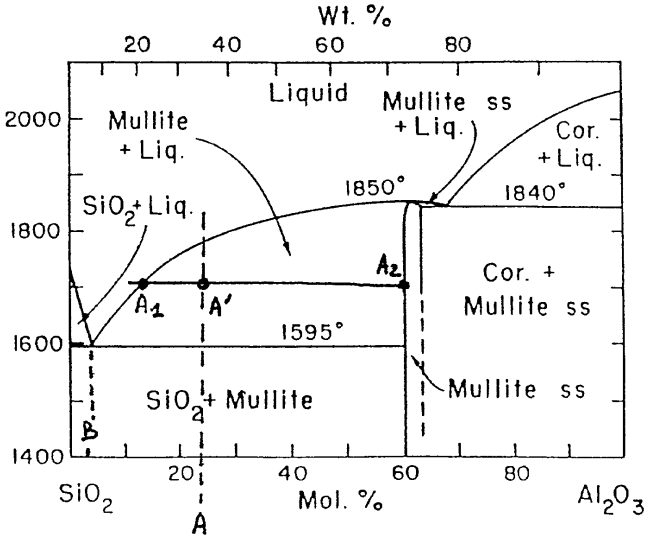


**Figure 6 :** Diagramme de phases $SiO_2$–$Al_2O_3$.

Si on part d'un mélange de composition A, une phase liquide de composition eutectique B apparaîtra à la température de 1595°C. Lorsque la température augmente encore un peu, les proportions de liquide et de solide sont fixées par la règle du levier. % liquide = $A'A_2/A_1A_2$.

Au refroidissement, le diagramme de phase prédit la coexistence de mullite ($Si_2Al_6O_{13}$) et de silice ($SiO_2$) cristallisées. Les observations microstructurales montrent bien la présence de cristaux de mullite mais noyés dans un verre silico-alumineux. Le céramiste est donc guidé par les diagrammes de phase mais il doit tenir compte des cinétiques de réaction. En l'occurence, c'est la viscosité très grande de la phase liquide, due à une forte teneur en silice, qui ralentit considérablement la cristallisation de la seconde phase. Ceci peut sembler être un inconvénient mais cela veut dire encore que la vitesse de refroidissement est un paramètre du process. La possibilité de contrôler des états hors d'équilibre, métastables est une richesse supplémentaire.

La température de fusion de 1595°C est une température élevée. C'est donc l'addition d'autres éléments, alcalino-terreux et alcalins surtout, qui va permettre

d'abaisser la température de fusion. Il faut donc considérer des diagrammes de phases ternaires, comme par exemple $SiO_2$-$Al_2O_3$-$K_2O$, $SiO_2$-$Al_2O_3$-CaO (figures 7 et 8). Il est alors possible de replacer les compositions de céramiques anciennes comme la porcelaine des Médicis par exemple. On constate alors que la fusion commence aux environs de 1000°C seulement mais surtout que la proportion de phase liquide va augmenter très rapidement avec une faible élévation de température. Cela explique les difficultés rencontrées pour réaliser ces pièces et les déformations que l'on peut observer sur des pièces de collection. Il en va très différemment pour des compositions plus classiques (porcelaine de Meissen).

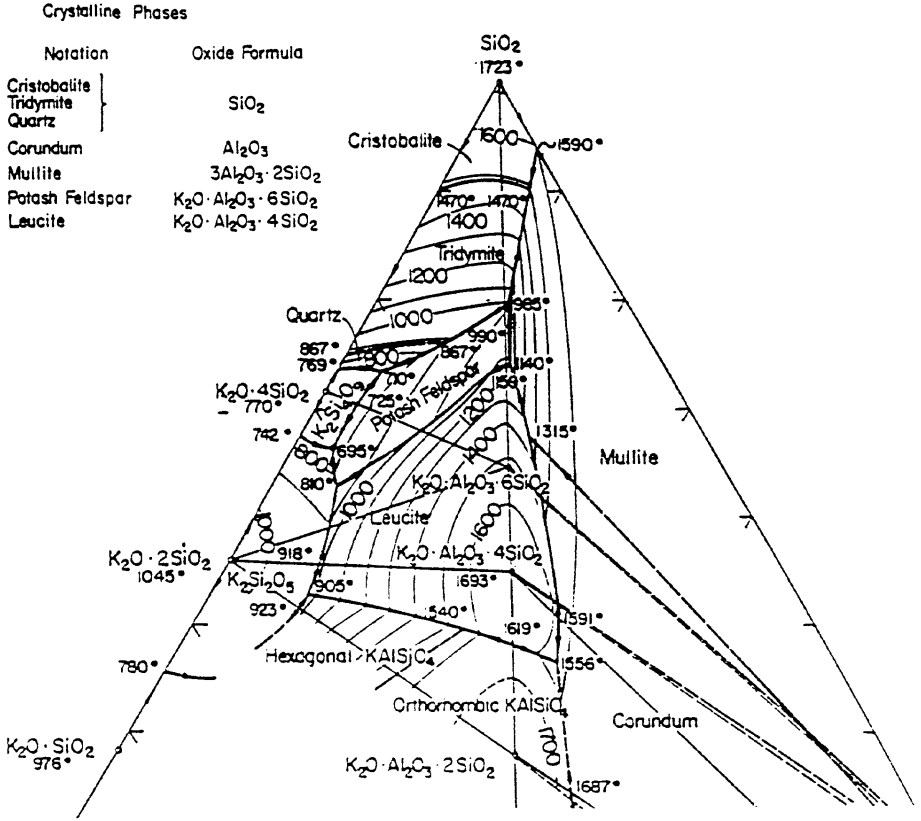


**Figure 7 :** Système : $K_2O$-$Al_2O_3$-$SiO_2$.

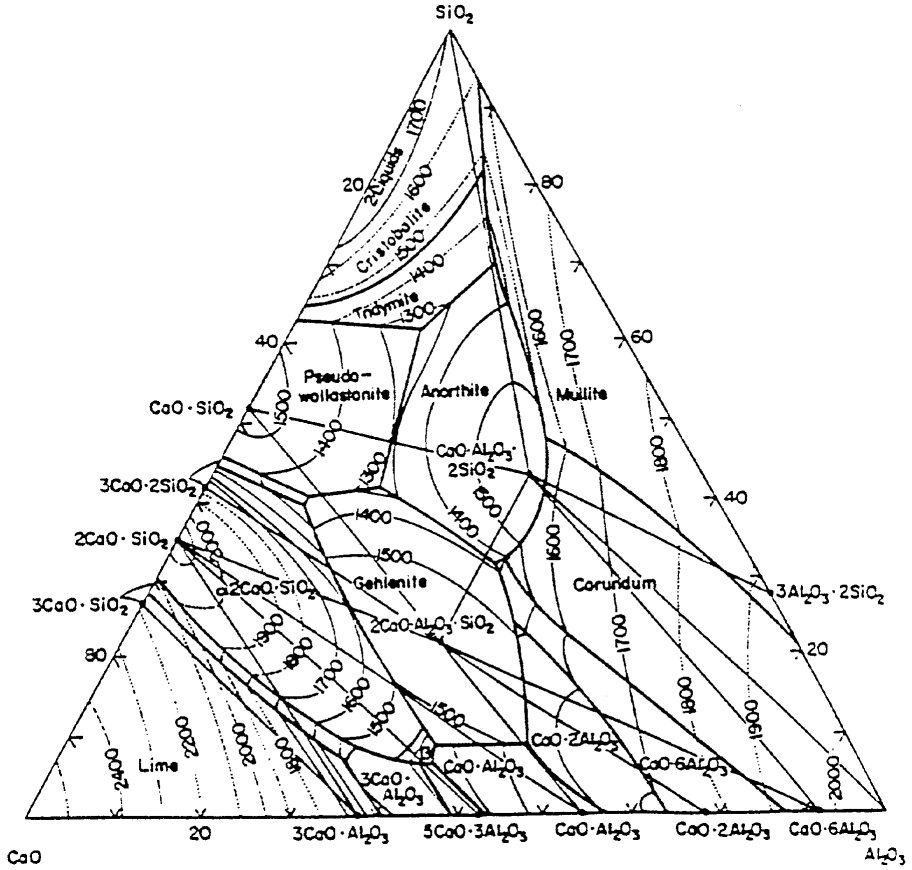


**Figure 8 :** Système : CaO–$Al_2O_3$–$SiO_2$.

Fin du XIX$^{e}$ siècle, de nouveaux besoins apparaissent et de nouveaux produits céramiques sont mis au point :

– des réfractaires pour l'industrie métallurgique,

– des céramiques pour l'électrotechnique, comme par exemple des isolateurs ou encore des bougies utilisées dans les moteurs à explosion.

Arrêtons-nous un instant sur ce dernier exemple : dans un premier temps, les matériaux utilisés sont des céramiques traditionnelles. C'est ainsi que la première

bougie est conçue par un Français Jean-Jacques Lenoir en 1860. Elle est en porcelaine et le restera longtemps. En 1899, Albert Champion, un autre Français, émigre aux U.S.A. Pour le compte de Buick, il produit des bougies et encore à cette époque, il fait venir de France matière première et machines. Le besoin de meilleurs produits, en particulier de bougies ayant une meilleure résistance au choc thermique se fait jour. De nouvelles compositions sont mises au point, l'évolution allant vers une diminution progressive de la teneur en silice, en alcalins et alcalino-terreux.

– **1914 :** 55 % en masse d'argile, 30 % de silex ($SiO_2$), 15 % de feldspath orthose ($KAlSi_3O_8$).

– **1916 :** 80 % en masse d'argile, 10 % de silex ($SiO_2$), 10 % de feldspath orthose ($KAlSi_3O_8$).

– **1920 :** la silice est remplacée par la sillimanite ($SiO_2$-$Al_2O_3$).

– **1932 :** l'alumine est utilisée seule (brevet Siemens).

Dans les années 1915-1920 les compositions contiennent encore de l'argile qui donne la plasticité. Mais les nouvelles compositions sans argile donnent de meilleurs résultats. Ce faisant, on perd les propriétés de plasticité et un saut technologique est nécessaire. Il faut avoir recours à des additifs : cires, paraffine, méthylcellulose, alcool polyvinylique, polystyrène... produits naturels ou de synthèse pour retrouver cette plasticité indispensable à la mise en forme.

## 4. LE DÉVELOPPEMENT DES CÉRAMIQUES TECHNIQUES APRÈS-GUERRE

### *Deux exemples de matériaux et leurs applications : le titanate de baryum et la zircone*

Les développements remarquables de la physique et de la chimie du solide dans les années d'avant-guerre permettent d'envisager l'utilisation de matériaux inorganiques nouveaux, préparés par des voies de synthèse. Ces matériaux ont des propriétés électriques, mécaniques, thermiques, optiques... intéressantes. C'est ce que l'on appelle les céramiques techniques, les céramiques nouvelles ou encore les néo-céramiques. En voici deux exemples.

#### • *Le titanate de baryum*

Aujourd'hui, la plupart des condensateurs, composants passifs de l'industrie électronique, sont des condensateurs céramiques multicouches. Le matériau de base en est le titanate de baryum.

Pour des températures supérieures à 120°C, sa structure est cubique. En dessous de 120°C, une déformation de la maille qui devient quadratique fait apparaître une polarisation électrique permanente et le matériau devient ferroélectrique.

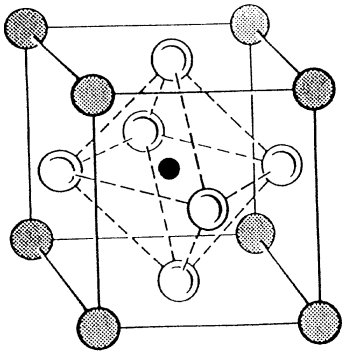

**Figure 9 :** Structure de $BaTiO_3$ (au-dessus de 120°C).

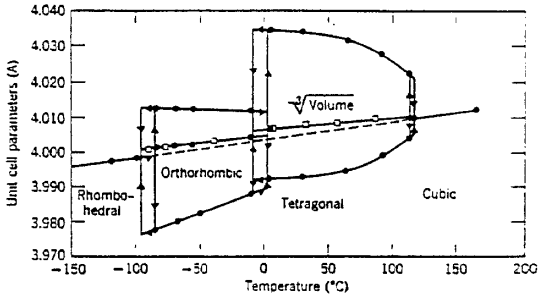


**Figure 10 :** Variation des paramètres cristallographiques avec la température.

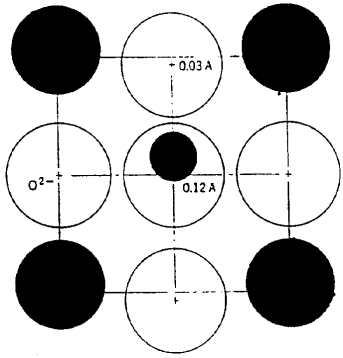


**Figure 11 :** Déplacements des ions dans l'état ferroélectrique de structure quadratique.

Chaque grain de la céramique est divisé en domaines, responsables de la caractéristique polarisation-champ électrique appliquée. Pour de faibles valeurs du champ électrique, on peut encore définir une constante diélectrique qui, au voisinage de la température de transition, est très importante, et vaut plusieurs milliers.

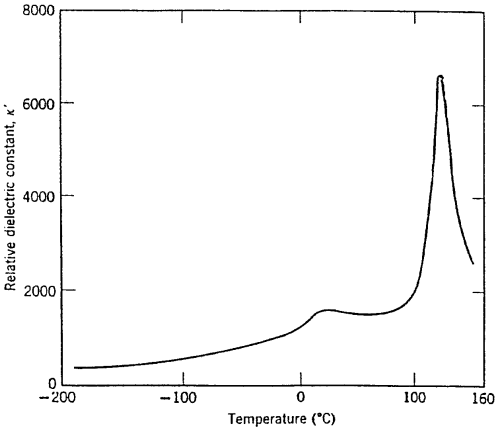


**Figure 12 :** Cas d'une céramique.

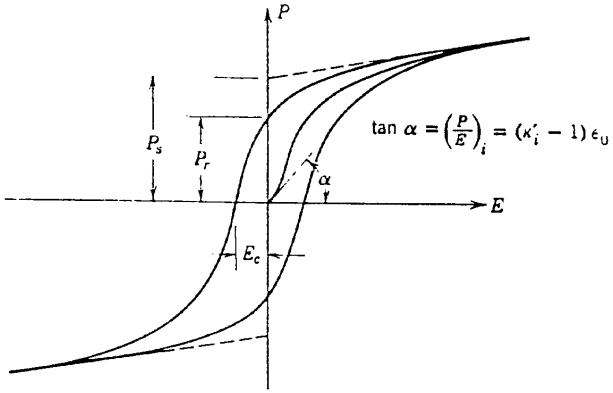


**Figure 13 :** Cycle d'hystérésis P(E).

C'est donc un matériau de choix pour réaliser un condensateur.

Il faut pour cela remédier à deux inconvénients majeurs :

– dans les conditions normales d'utilisation, à la température ambiante, la constante diélectrique est beaucoup plus faible. Il faut donc ramener la température de la transition à une valeur voisine de 20°C. Cela est possible en préparant des solutions solides dont la température de transition est continuellement variable en fonction de la composition. Par exemple : (Ba, Sr) $TiO_3$ ;

– au voisinage de la température de transition, les variations de la constante diélectrique avec la température sont trop importantes : la capacité d'un condensateur serait susceptible de varier d'un facteur 6 entre l'été et l'hiver ! On peut y remédier en contrôlant le degré d'hétérogénéité de composition de la céramique. Le diagramme de phases $BaTiO_3$ - $BaZrO_3$ montre l'existence d'un domaine où coexistent deux solutions solides partielles α et β. Si l'on prépare un mélange de ces deux poudres et que l'on porte un échantillon à haute température, une réaction à l'état solide, c'est-à-dire mettant en jeu un processus de diffusion, va avoir lieu avec formation des phases α et β (figure 4). Si la température du traitement thermique est bien choisie, on constate que l'équilibre thermodynamique n'est pas réalisé et que le matériau est hétérogène à l'échelle microscopique.

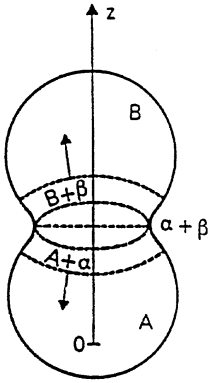


**Figure 14**

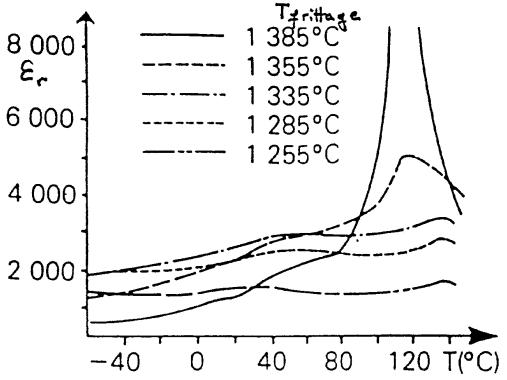


**Figure 15**

Influence de la température de frittage sur la constante diélectrique. A = $BaTiO_3$(sol.sol.), . B = $BaZrO_3$(sol.sol.).

La température de la transition n'est plus uniforme mais varie d'un point à un autre couvrant un large intervalle de valeur. La conséquence en est l'aplatissement de la courbe ε(T). Il est alors possible de limiter les variations de la constante diélectrique dans un intervalle donné de température (norme Z5U ± 20 % entre – 20°C et + 55°C). Dans ces conditions, la constante diélectrique effective du matériau ne vaut plus que 1000. C'est encore remarquable comparé aux valeurs de la constante diélectrique de matériaux paraélectriques, au plus quelques dizaines.

Un calcul rapide montre que la capacité Co d'un condensateur disque de 1 $cm^2$ d'aire et 1 mm d'épaisseur est de 1 nF. Ce condensateur est trop volumineux

et sa valeur est trop faible pour de nombreuses applications. L'idée est d'associer des condensateurs en parallèle dans une configuration géométrique astucieuse (voir figure 16). $C = n^2 Co$ si n est le nombre de couches. Actuellement, on sait préparer des condensateurs comportant de vingt à quarante couches de quinze microns d'épaisseur. Les électrodes, typiquement 2 µm d'épaisseur, sont en alliage 80 Ag-20 Pd. Dans ces conditions, les dimensions habituelles d'un condensateur sont de 4 mm × 3 mm × 0,5 mm. Leur valeur peut atteindre le µF [1].

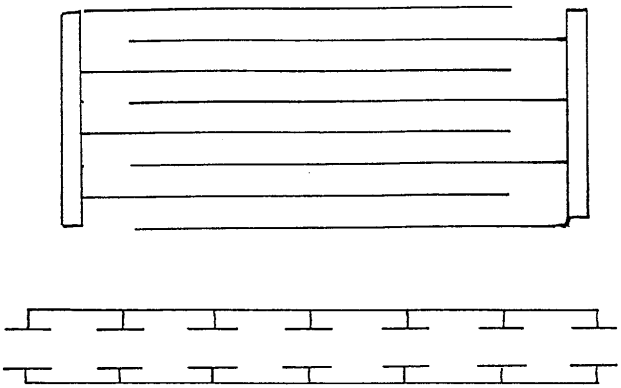

**Figure 16 :** Configuration multicouches.

- ***La zircone***

Autre exemple de matériau très étudié : la zircone ($ZrO_2$). A haute température, la structure est cubique (structure de type fluorine). Au refroidissement, elle devient quadratique puis monoclinique. Il est possible de doper la zircone avec des oxydes tels que MgO, CaO, $Y_2O_3$. Dans ce dernier cas, des atomes d'yttrium (III) remplacent partiellement ceux de zirconium (IV).

Afin d'assurer l'électroneutralité, le composé formé devra avoir un nombre moindre d'atomes d'oxygène. Les positions des atomes d'oxygène absents restent vacantes, on dit que l'on a créé des lacunes.

Ces sites inoccupés permettent une diffusion aisée de l'oxygène dans le solide cristallin. En conséquence, ce sont d'excellents conducteurs ioniques de l'oxygène. Les applications sont très nombreuses et je me limiterai à l'exemple de la mesure, à haute température, des pressions partielles de dioxygène.

L'électrolyte solide (la zircone dopée) est placé entre deux compartiments où règnent des pressions partielles de dioxygène différentes. On détecte alors, d'après la loi de Nernst, une f.é.m., $E = RT \text{ Log } (pO_2^{I}/pO_2^{II})$. Il suffit donc de maintenir constante l'une des pressions partielles ou encore de fixer l'activité de l'oxygène par un mélange d'oxydes pour obtenir une sonde de mesure de la pression partielle en dioxygène. De tels capteurs sont couramment utilisés pour réguler la carburation dans les moteurs à explosion ou encore, dans la sidérurgie, pour mesurer la teneur en oxygène dans les bains d'acier liquide.

## BIBLIOGRAPHIE

[1] Pour la Science n° 131, septembre 1988.

[2] KINGERY : *«High Technology Ceramics»,* collection «Ceramics and Civilization», vol III. Éditions The American Ceramic society - Westerville OH-USA.

[3] J. COUDAMY : *«Le feu, les fours, la porcelaine»,* Éditions Gaz de France.

[4] A. BRONGNIART : *«Traité des Arts Céramiques ou des Poteries»,* fac-similé édité par Mame.