

## Matériaux céramiques

### *Structure et propriétés*

par Daniel MICHEL

Centre d'Études de Chimie Métallurgique - CNRS UPR2801  
15, rue Georges Urbain - 94400 Vitry-sur-Seine

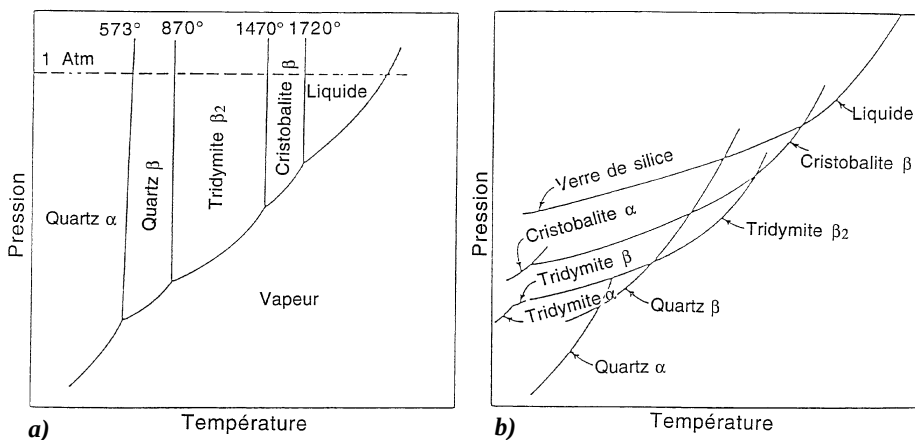
---

Au sens étymologique, le mot céramique (du grec *keramikos* : «terre cuite», *keramos* : «argile») désigne un matériau obtenu par le traitement thermique de certains minéraux naturels, comme les argiles. Le produit de départ est une poudre à grains fins additionnée d'un liant liquide, souvent simplement de l'eau. La mise en forme s'effectue par façonnage d'une pâte plastique, par exemple le mélange d'argile et d'eau du potier, ou par coulage d'une «*barbotine*» dans un moule en plâtre. La cuisson, précédée par une étape de séchage et de déshydratation, nécessite une température plus ou moins élevée selon la composition chimique de départ et la densification souhaitée. A haute température, la diffusion des atomes soude les grains entre eux. Cette opération appelée *frittage* est parfois facilitée par l'apparition d'une phase liquide. Le frittage élimine les interstices entre grains, cependant une porosité résiduelle, variable selon le type de matériau, subsiste généralement.

En raison de l'apparition de nouvelles familles de matériaux synthétiques, le terme «céramique» s'applique désormais de façon plus large aux *solides inorganiques à liaisons iono-covalentes* préparés par des techniques similaires. D'un point de vue chimique, les céramiques sont principalement des oxydes (notamment des aluminosilicates pour les céramiques traditionnelles), des nitrures et des carbures.

#### 1. STRUCTURE ET MICROSTRUCTURE DES CÉRAMIQUES

Les diagrammes d'équilibre de phases, qui ont été établis pour de nombreux systèmes, permettent de savoir quelles sont les phases stables pour une céramique de composition chimique donnée. Ils indiquent les domaines de stabilité des différentes phases (solides, liquides ou gazeuses) en fonction de la température, de la pression et de la composition chimique.



**Figure 1 :** Diagramme de phases de la silice SiO<sub>2</sub>.

- a) Diagramme d'équilibre correspondant aux phases stables.
- b) Phases effectivement obtenues lors du refroidissement.

L'état stable de chaque composé solide est un cristal présentant une certaine structure cristallographique, c'est-à-dire dont les atomes sont ordonnés selon un *arrangement périodique tridimensionnel* défini<sup>1</sup>. Les structures cristallines rencontrées dans les céramiques sont très diverses. Une grande variété existe notamment pour les céramiques élaborées à partir d'aluminosilicates. En effet, les silicates contiennent des groupements tétraédriques SiO<sub>4</sub> qu'il est possible d'organiser de multiples façons (groupes isolés comprenant un ou plusieurs tétraèdres, anneaux, chaînes, feuillet, ...). Ces entités proviennent de l'hybridation sp<sup>3</sup> du silicium, chaque atome Si s'entourant de quatre atomes d'oxygène situés à environ 0,162 nm avec des angles O-Si-O voisins de ceux d'un tétraèdre régulier (109,5°). De plus, les silicates et la silice donnent facilement naissance à des phases métastables. Par exemple, la silice présente les quatre

1. Les structures obtenues ne correspondent cependant pas toujours à celles prévues par la thermodynamique. Pour qu'une transformation de phase se produise, les germes de la nouvelle phase doivent atteindre une certaine taille critique avant de pouvoir croître et s'étendre. Lorsque la germination est difficile, des raisons cinétiques empêchent l'apparition de la forme stable. Une *phase métastable* s'obtient hors de son domaine de stabilité. Ainsi, le refroidissement suffisamment rapide de certains liquides fondus ne conduit pas à une phase cristallisée, mais à un solide appelé *verre*, ayant la structure du liquide figé. De nombreux liquides (par exemple le glycérol) donnent facilement des verres par solidification, cependant la dénomination «verre» désigne le plus souvent les verres à base d'oxyde de silicium.

formes cristallines dont les domaines de stabilité en fonction de la pression et de la température sont représentés sur la figure 1a. Cependant, les phases obtenues pour des conditions normales de refroidissement (figure 1b) ne sont pas celles attendues d'après le diagramme d'équilibre. En particulier, la solidification de la silice fondue conduit le plus souvent à un verre de silice et non à la forme stable à température ambiante (quartz  $\alpha$ ). Après solidification, les groupements  $\text{SiO}_4$  demeurent arrangés de façon désordonnée, comme ils l'étaient dans le liquide, au lieu de s'être ordonnés selon une variété cristalline de  $\text{SiO}_2$  (voir l'article «Une vie de verre» dans ce numéro).

Au cours de l'élaboration d'une céramique, une élévation de température suffisante peut provoquer la fusion partielle du matériau. De nombreuses céramiques contiennent une phase vitreuse qui correspond généralement au dernier liquide solidifié. Cette phase sera d'autant plus abondante que le refroidissement aura été plus rapide et que sa composition chimique se prêtait mieux à la vitrification. Cependant, les céramiques sont toujours constituées d'une fraction importante cristallisée, ce qui les différencie des verres minéraux. Un matériau *vitrocéramique* est un verre dont une partie a été transformée en cristaux par un traitement de recuit thermique (voir paragraphe 3.3.).

Les parties cristallisées sont polycristallines, c'est-à-dire formées de grains d'orientations cristallographiques différentes séparés par des *joints de grains*<sup>2</sup>. La taille des cristaux varie, selon le type de céramique, de quelques fractions de micromètre à quelques millimètres. Elle dépend notamment de la granulométrie des poudres de départ et des conditions de frittage, le maintien à température élevée provoquant la croissance des grains.

Les céramiques sont souvent des assemblages complexes de cristaux et de phase vitreuse. Seules certaines céramiques techniques, préparées à partir de produits de haute pureté, comportent une phase unique cristallisée. La nature et les proportions des constituants dépendent en premier lieu de la composition chimique du matériau de départ, mais sont aussi influencées par les traitements de cuisson et de refroidissement appliqués. Une céramique se caractérise à la fois par ses constituants et par sa *microstructure*, c'est-à-dire l'ensemble des paramètres décrivant l'organisation des différentes phases (taille et morphologie des cristaux et des phases intergranulaires, inclusions, porosités ouvertes ou fermées, etc.).

---

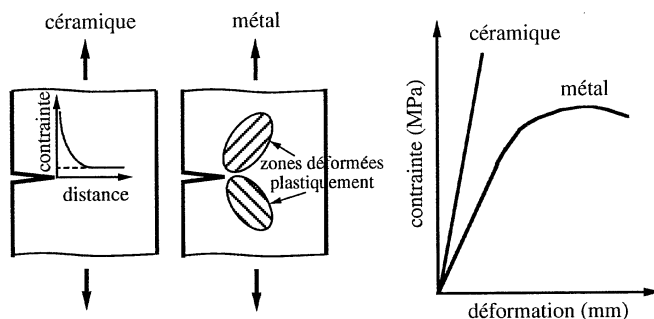
2. Un solide cristallisé n'est qu'exceptionnellement constitué d'un seul cristal. Un échantillon monocristallin s'obtient seulement dans des conditions particulières lorsqu'un germe unique se forme puis se développe lors de la genèse du matériau.

## 2. RELATION ENTRE STRUCTURE, MICROSTRUCTURE ET PROPRIÉTÉS

La plupart des céramiques sont formées avec les premiers éléments de la classification périodique (Li, C, N, O, Mg, Al, Si) et sont donc des matériaux *relativement légers*. Leur masse volumique, de l'ordre de  $2 \text{ à } 4.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ , similaire à celle de l'aluminium, est beaucoup moins élevée que celle des autres métaux usuels. Cependant, certaines céramiques techniques, comme celles à base d'oxyde de zirconium  $\text{ZrO}_2$  ou de carbure de tungstène  $\text{WC}$ , sont plus denses (voir tableau 2).

Contrairement aux verres qui sont transparents, les céramiques sont généralement opaques car leur nature polycristalline provoque la diffusion de la lumière par les joints de grains et les porosités. Certaines céramiques denses à grains ultra fins peuvent néanmoins être translucides et même transparentes.

Les liaisons chimiques de type iono-covalent sont des *liaisons fortes* qui confèrent une grande énergie de cohésion. Les céramiques ont de ce fait un point de fusion élevé, une grande inertie chimique et résistent bien à la corrosion. Ces propriétés leur assurent une durée de vie pratiquement infinie et permettent aussi l'usage de certaines céramiques dans des milieux agressifs même à des températures élevées. Par exemple, à des températures supérieures à  $1800^\circ\text{C}$ , presque tous les matériaux fondent et/ou s'oxydent à l'air. Seuls quelques oxydes, comme l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la magnésie  $\text{MgO}$  ou la zircone  $\text{ZrO}_2$ , peuvent alors être utilisés.



**Figure 2 :** Comportement mécanique de matériaux fragile et ductile. Courbes déformation-contrainte pour un essai de traction.

En raison de la robustesse des liaisons chimiques, les céramiques possèdent une grande *rigidité* et *dureté*. En contrepartie, les céramiques sont des matériaux *fragiles* car il est difficile de déformer la structure d'un composé dont les liaisons chimiques sont fortes et dirigées. En conséquence, les céramiques ne possèdent pratiquement aucune plasticité et cassent avant de pouvoir se déformer. Leur mode de fracture est

radicalement différent de celui d'un métal ductile. La contrainte en tête de fissure reste toujours très élevée dans une céramique alors que des zones de déformation plastique se forment en avant d'une fissure et s'opposent à sa propagation dans un métal (figure 2) (voir l'article «Une introduction aux propriétés mécaniques» dans ce numéro).

La rupture de la pièce céramique s'effectuera de façon catastrophique dès que la contrainte atteindra une valeur suffisante pour que la fissure traverse le matériau. Généralement, les céramiques se comportent mieux en compression qui favorise la fermeture des fissures, qu'en traction qui en facilite l'ouverture.

La résistance mécanique d'une céramique n'est pas une propriété intrinsèque du matériau qui la constitue. La contrainte à la rupture dépend de la microstructure et notamment des défauts (microfissures, pores, contraintes internes, hétérogénéités chimiques) où une fracture peut s'amorcer. La probabilité de trouver des défauts critiques augmente avec la dimension de la pièce et le comportement mécanique ne sera pas le même selon la forme du matériau. Par exemple, la résistance à la fracture de l'alumine approche la valeur théorique calculée pour la rupture des liaisons chimiques seulement pour de fines aiguilles monocristallines sans défaut (trichites ou «whiskers»). Malheureusement, la résistance de céramiques polycristallines massives ne représente qu'une fraction infime de la résistance théorique (tableau 1).

| Forme                    | Dimension<br>( $\mu\text{m}$ ) | Résistance à la rupture<br>(MPa) | Fraction de la<br>résistance théorique |
|--------------------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------|
| Alumine polycristalline  | $> 10^4$                       | 280                              | 1/200                                  |
| Céramique ultra-dense    | $> 10^4$                       | 700                              | 1/60                                   |
| Fibre polycristalline    | 100                            | 2000                             | 1/23                                   |
| Monocristal recuit       | $10^4$                         | 5000                             | 1/9                                    |
| Aiguille monocristalline | 10                             | 7000                             | 1/7                                    |
| Aiguille monocristalline | 1                              | 21 000                           | 1/2                                    |
| Théorique                | —                              | 46 000                           | 1                                      |

**Tableau 1 :** Valeurs de la résistance en traction pour des pièces d'alumine en fonction de leur forme et de leurs dimensions.

Le comportement fragile des céramiques, qui peut entraîner une fracture brutale sous une contrainte ou lors d'un choc, est une limitation à leur emploi. Cependant, des progrès considérables ont été effectués au cours des dernières années pour augmenter la ténacité, grâce notamment au soin apporté pour obtenir des microstructures exemptes de défauts. Un autre moyen permettant de diminuer la fragilité est de concevoir des matériaux, comme les *composites céramique-céramique*, dans lesquels la propagation des fissures peut être bloquée ou retardée (voir paragraphe 3.4.).

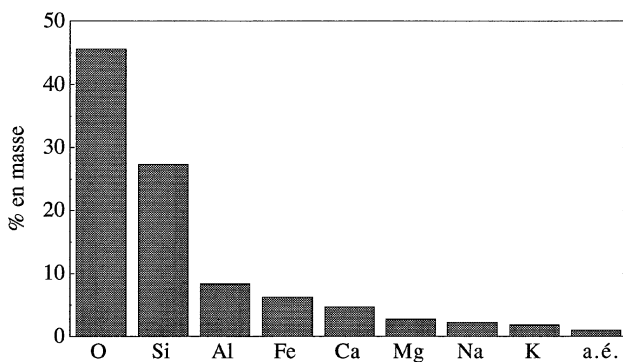
### 3. DIFFÉRENTS TYPES DE CÉRAMIQUES

Les céramiques à base d'argiles font appel à des matières premières abondamment réparties sur l'ensemble de la planète et leur élaboration ne demande qu'une mise en forme suivie d'une cuisson. Pour ces raisons, la céramique constitue une des technologies les plus anciennes. Des ustensiles et poteries en terre cuite apparaissent à la période néolithique et dès 2000 ans avant notre ère, leur fabrication et leur commercialisation était déjà active sur plusieurs continents. Au cours des siècles, les perfectionnements techniques ont élargi la gamme de ces matériaux et amélioré leur qualité (voir l'article «*La céramique : science et technologie*» dans ce numéro).

Plus récemment, des *céramiques techniques*, dont les applications intéressent divers domaines industriels, se sont ajoutées aux matériaux traditionnels. 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. D'autres céramiques dites «*fonctionnelles*» sont employées pour leurs propriétés électriques ou magnétiques particulières. Dans la suite de cet article, nous détaillerons les caractéristiques et les types d'utilisation de ces différentes familles.

#### 3.1. Céramiques traditionnelles

Les minéraux sont très majoritairement des aluminosilicates anhydres ou hydratés. Plus de 80 % de la masse de la croûte terrestre provient de l'oxygène, du silicium et de l'aluminium. Huit éléments, dont la figure 3 illustre l'abondance, représentent à eux seuls environ 99 %.

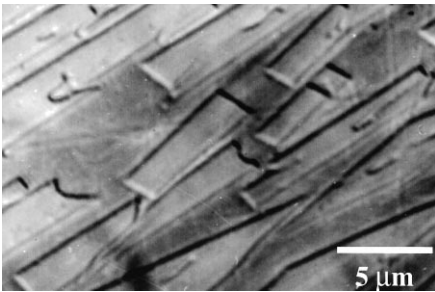


**Figure 3 :** Abondance en masse des éléments dans la croûte terrestre (a.é. représente les autres éléments que les huit principaux constituants représentés).

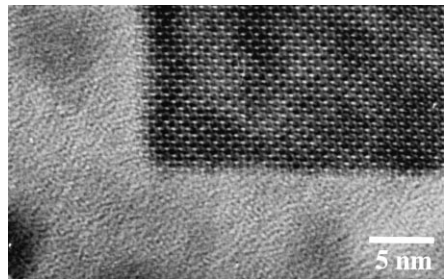
La composition chimique des aluminosilicates est le plus souvent complexe. Cependant, des composés naturels relativement purs se rencontrent dans certains gisements et sont utilisables sans traitement chimique préalable pour produire des céramiques de haute qualité. Par exemple, certains sables sont constitués uniquement de grains de quartz  $\text{SiO}_2$  et le «kaolin», qui sert à la fabrication de la porcelaine de table, est une argile pure de composition  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  (minéral kaolinite).

L'argile est le constituant principal des céramiques traditionnelles. Le terme générique d'argile s'applique aux aluminosilicates hydratés à structure en feuillets. Certaines variétés sont plus particulièrement recherchées pour leur finesse et leur aptitude à être mises en forme.

La cuisson d'une argile provoque sa déshydratation, puis sa transformation en d'autres phases cristallisées et vitreuses. L'exemple le plus classique est fourni par le traitement thermique de la kaolinite. La décomposition de la kaolinite conduit à un mélange de deux phases : un composé  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  appelé *mullite* et un verre de silice qui se forme au lieu de la phase cristobalite stable à la température d'élaboration. Le produit final, la *porcelaine*, est constitué de cristaux de mullite de taille micrométrique enrobés dans un verre de silice (figure 4). Les cristaux ont une morphologie en bâtonnets qui s'explique par la structure de la mullite formée de chaînes d'octaèdres  $\text{AlO}_6$  et de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  parallèles à la direction d'allongement. Des plans cristallographiques particuliers de faible énergie de surface définissent les faces latérales des cristaux (figure 5).

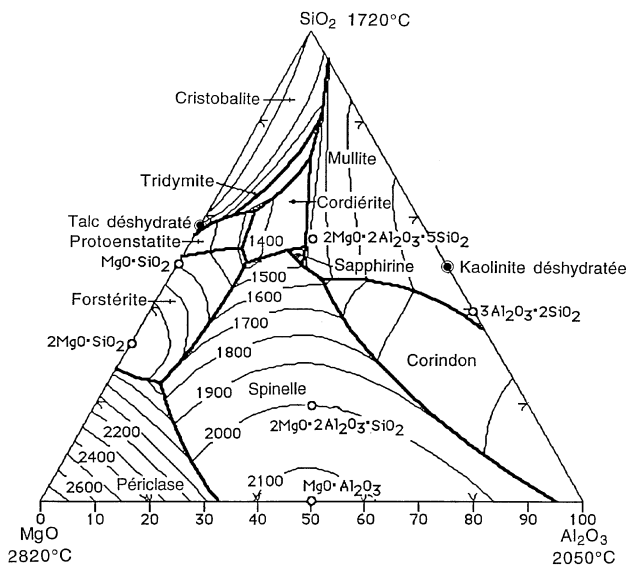


**Figure 4 :** Image de microscopie électronique en transmission d'une porcelaine synthétique constituée de cristaux de mullite et d'un verre de silice (document L. MAZEROLLES et D. MICHEL - CECM - VITRY-SUR-SEINE).



**Figure 5 :** Même échantillon que pour la figure précédente. Image de microscopie électronique en transmission en haute résolution (échelle 5 nm). Faisceau électronique parallèle à la direction cristallographique [001] de la mullite. Les faces latérales du cristal sont des plans {110} vus en bout (document L. MAZEROLLES et D. MICHEL - CECM - VITRY-SUR-SEINE).

Pour d'autres argiles que la kaolinite, les transformations physico-chimiques ne sont pas les mêmes et ne se produisent pas aux mêmes températures. Le chauffage du *talc*  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  conduit lui aussi à un mélange de cristaux et d'un verre de silice. Cependant, dans ce cas, la phase cristallisée est l'*enstatite*  $\text{MgSiO}_3$ . Le diagramme ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{MgO}$  (figure 6) indique qu'à partir d'un mélange de talc et de kaolinite, quatre phases cristallisées différentes se formeront selon la proportion relative des deux argiles. Il s'agit successivement de l'*enstatite*, de la *cordiérite*  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ , de la *sapphirine*  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{10}$  et de la *mullite*.



**Figure 6 :** Diagramme d'équilibre de phases du système ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{MgO}$ . Les courbes de niveau correspondent aux températures de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ ). Les compositions sont exprimées en pourcentage molaire.

Composition nominale des phases présentes sur le diagramme :

|              |                                                               |                |                                                                                                                      |
|--------------|---------------------------------------------------------------|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| cristobalite | $\text{SiO}_2$                                                | cordiérite     | $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ou $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ , |
| tridymite    | $\text{SiO}_2$                                                | mullite        | $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ou $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$                                |
| périclase    | $\text{MgO}$                                                  | sapphirine     | $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{10}$ ou $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$             |
| corindon     | $\text{Al}_2\text{O}_3$                                       | protoenstatite | $\text{MgSiO}_3$ ou $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$                                                                  |
| forstérite   | $\text{MgSi}_2\text{O}_4$ ou $\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ | spinelle       | $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ou $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$                                                |

Les autres matières premières de base pour l'élaboration des céramiques traditionnelles sont le *sable* (quartz  $\text{SiO}_2$ ) et les *feldspaths*. Les feldspaths sont des aluminosilicates de formule  $\text{M}(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_8$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}$ ).

La présence d'éléments alcalins ou alcalino-terreux accélère les réactions chimiques et favorise la fusion. L'eutectique du système  $Al_2O_3-SiO_2$ , c'est-à-dire la composition ayant le point de fusion le plus bas, fond à  $1590^{\circ}C$ . Dans le système ternaire  $Al_2O_3-SiO_2-MgO$ , une phase fondue est obtenue à  $1400^{\circ}C$  dans un domaine de composition relativement étendu. Les températures eutectiques sont encore plus basses avec la chaux et les oxydes alcalins : respectivement  $1170^{\circ}C$ ,  $730^{\circ}C$  et  $695^{\circ}C$  pour les systèmes  $Al_2O_3-SiO_2-CaO$ ,  $Al_2O_3-SiO_2-Na_2O$  et  $Al_2O_3-SiO_2-K_2O$ .

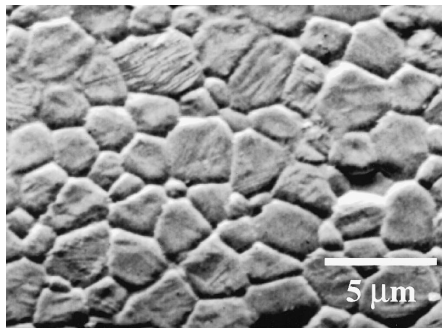
Une grande variété de combinaisons est permise à partir d'argiles, de sable et de feldspaths. L'art et la science de la céramique consiste à choisir les matières premières et les traitements thermiques qui conduiront aux phases recherchées et à leur assemblage selon une microstructure judicieuse. Les céramiques produites à base d'argiles sont des isolants thermiques et électriques d'une grande inertie chimique qui sont abondamment utilisés dans divers secteurs (bâtiment, travaux publics, usages domestiques ou industriels). Ce sont des matériaux légers, peu coûteux et relativement faciles à mettre en forme et à élaborer par cuisson. Un traitement de surface, vernissage ou émaillage, est parfois appliqué pour recouvrir les aspérités ou fissures de surface, améliorer l'esthétique ou assurer l'étanchéité. Les atomes d'aluminium, de silicium, des éléments alcalins et alcalino-terreux ne donnent pas de coloration et les céramiques préparées à partir de minéraux purs, comme le kaolin ou le talc, sont blanches. La teinte habituelle rouge ou brune des terres cuites provient de la présence d'éléments de transition, généralement du fer trivalent ou/et divalent. Les céramiques traditionnelles peuvent se classer en différentes familles :

- les *terres cuites*, préparées entre  $950$  et  $1050^{\circ}C$ , ont une porosité de 15 à 30 % (utilisations : tuiles, briques, conduits et tuyaux, poteries, ...) ;
- les *faïences* sont obtenues entre  $950$  et  $1100^{\circ}C$ , leur porosité varie entre 10 à 20 % (utilisations : équipements sanitaires, vaisselle, carreaux, ...) ;
- les *grès*, formés à partir de grains de sable enrobés d'argile, se préparent entre  $1000$  et  $1300^{\circ}C$ , leur porosité est de l'ordre de 1 à 5 % (utilisations : carreaux de sol, tuyaux, équipements sanitaires, ...) ;
- les *porcelaines* ont une faible porosité (0 à 2 %), leur température d'élaboration se situe entre  $1100$  et  $1500^{\circ}C$  (utilisations : vaisselle, appareils de chimie, isolateurs électriques, ...).

### 3.2. Céramiques techniques

Les céramiques traditionnelles à base de silicates naturels représentent nettement la production la plus importante en tonnage et en chiffre d'affaires. Cependant, de plus en plus, des qualifications rigoureuses sont exigées pour certaines applications. ce qui nécessite l'utilisation d'autres matériaux préparés synthétiquement. Le contrôle de la

pureté chimique, de la granulométrie des poudres et des conditions d'élaboration (pressage des poudres et frittage) permettent d'obtenir des céramiques denses entièrement cristallisées à grains fins (figure 7).



**Figure 7 :** Image de microscopie électronique à balayage d'une céramique dense à grains fins à base de zircone obtenue après frittage à 1600°C.

Les propriétés mécaniques et la fiabilité sont alors notablement améliorées. Le tableau 2 regroupe les caractéristiques des principales céramiques techniques et permet de les comparer à celles des polymères, de l'acier et des verres.

| Matériau                | Module élastique (GPa) | Résistance (MPa) | Dilatation ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) | Masse volumique ( $10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ ) | Utilisation maximale (°C) |
|-------------------------|------------------------|------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|
| Polymère                | 0,2 - 2                | 30 - 80          | 50 - 200                                | 1 - 1,2                                      | 80 - 250                  |
| Acier                   | 200                    | 500              | 12                                      | 7,8                                          | 800*                      |
| Verre ordinaire         | 60                     | 100              | 3 - 8                                   | 2,4                                          | 700                       |
| Verre de silice         | 80                     | 50               | 0,5                                     | 2,2                                          | 1100                      |
| Vitrocéramique          | 120                    | 150              | 0 - 1,5                                 | 2,0                                          | 1100                      |
| Mullite                 | 220                    | 200              | 4                                       | 3,2                                          | 1800                      |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 370                    | 300              | 8,5                                     | 3,9                                          | 2000                      |
| $\text{ZrO}_2$          | 230                    | 300              | 10                                      | 5,6 - 6                                      | 2600                      |
| $\text{MgO}$            | 300                    | 100              | 14                                      | 3,6                                          | 2600                      |
| $\text{Si}_3\text{N}_4$ | 300                    | 400              | 2,2 - 2,9                               | 3,2                                          | 1400*                     |
| $\text{SiC}$            | 450                    | 300              | 4,8                                     | 3,2                                          | 1400*                     |
| WC                      | 700                    | 350              | 5                                       | 16                                           | 500*                      |
| * Oxydation.            |                        |                  |                                         |                                              |                           |

**Tableau 2 :** Caractéristiques thermomécaniques de céramiques techniques (valeurs moyennes). A titre comparatif, valeurs correspondantes pour les polymères, l'acier et les verres.

Dans le cas d'une utilisation en température, la dilatation et la rétraction de la pièce sous l'effet de changements de température produit des contraintes internes qui créent des microfissures et peuvent provoquer la rupture du matériau. Celui-ci résiste d'autant mieux au *choc thermique*, que son coefficient de dilatation est plus faible. De ce point de vue, le carbure et le nitrure de silicium ( $\text{SiC}$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) ou une vitrocéramique tolèrent mieux des variations brutales de température que des oxydes comme l'alumine, la zircone, la magnésie ou un verre ordinaire.

Les utilisations mécaniques et thermomécaniques des céramiques techniques s'adressent à différents domaines : mécanique (abrasifs, outils de coupe, pièces d'usure, parties chaudes de moteurs), industrie des réfractaires (fours, creusets, ignifugation, barrières thermiques), industrie nucléaire, secteur biomédical (prothèses de hanches ou dentaires...).

### ***Propriétés électriques***

Les céramiques ont des propriétés électriques diverses, ces matériaux allant des meilleurs isolants connus aux supraconducteurs ayant la plus haute température critique. Nous donnons ci-après quelques exemples de matériaux trouvant des applications dans l'industrie électrique ou l'électronique.

#### ***a - Isolants électriques***

Les céramiques à base d'alumine, de silice et/ou de magnésie ont une résistivité électrique très élevée ( $> 10^{11} \Omega \cdot \text{m}$ ) et servent comme isolateurs, bougies d'allumage, condensateurs, substrats de circuits intégrés.

#### ***b - Piézo-électriques et ferroélectriques***

Le quartz et d'autres cristaux dont la structure ne possède pas de centre de symétrie sont *piézo-électriques*. Des charges électriques apparaissent sous l'action d'une contrainte mécanique et réciproquement le cristal vibre si une tension électrique alternative est appliquée sur ses faces. Les piézo-électriques peuvent donc servir de récepteurs et émetteurs d'ondes vibratoires. La fréquence de vibration du cristal est rigoureusement fixe et fournit une base de temps. Les utilisations sont importantes pour divers systèmes électroniques (montres, résonateurs, sonars, ...).

Comme la piézo-électricité, la *ferroélectricité* n'apparaît que pour des cristaux appartenant à certaines classes de symétrie (présence d'un axe polaire). Les ferroélectriques présentent une polarisation électrique spontanée même en l'absence de champ. Ils sont utilisés pour différentes applications électro-optiques et en raison de leur

constante diélectrique très élevée (typiquement dans le domaine 100-20 000) qui permet d'obtenir des condensateurs de grande capacité dans un faible volume. Les céramiques ferroélectriques les plus employés sont des titanates, zirconates et niobates dont la structure dérive de celle du minéral pérovskite  $\text{CaTiO}_3$ .

### *c - Conducteurs ioniques*

La structure particulière de certains composés permet des sauts atomiques relativement aisés d'un site cristallographique à un autre. Par exemple, les atomes d'oxygène deviennent très mobiles à partir de 600°C dans les «zircons stabilisés» et sous l'action d'un courant électrique, il se produit une *conduction de type ionique*. Ces électrolytes solides permettent de mesurer et de réguler la pression partielle de dioxygène et sont utilisées par exemple pour régler la carburation de moteurs.

### *d - Semi-conducteurs*

Diverses céramiques sont semi-conductrices et employées comme thermistances, varistors ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), cellules photoélectriques ( $\text{CdO}$ ) ou éléments chauffants pour fours électriques à haute température ( $\text{SiC}$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{LaCrO}_3$ ).

### *e - Supraconducteurs à haute température critique*

Bien que la majorité des oxydes soit des isolants ou des semi-conducteurs, certains oxydes présentent une conductivité électrique à coefficient de température négatif de type métallique. Cet effet provient de la délocalisation des électrons de valence d'atomes métalliques. Plusieurs cuprates ayant une conduction de type métallique à température ambiante et devenant supraconducteurs à basse température ont été découverts depuis 1986. Des températures critiques élevées<sup>3</sup>, par exemple celle de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (93 K) supérieure à la température de l'azote liquide (77 K), ont été obtenues avec plusieurs composés de cette famille d'oxydes (voir l'article «*Une vie de cuivre*» dans ce numéro).

## **Propriétés magnétiques**

Certains oxydes sont magnétiques, mais à la différence des métaux magnétiques ils sont en même temps des isolants électriques. De ce fait, ils peuvent être soumis à des champs électromagnétiques de haute fréquence sans produire l'apparition de

---

3. Les températures critiques les plus élevées trouvées pour des supraconducteurs métalliques ne dépassent guère 20 K.

courants induits. Au contraire, les métaux magnétiques sont le siège d'un échauffement important par courants de Foucault et effet Joule.

Dans les *oxydes ferrimagnétiques*, les atomes magnétiques sont répartis dans le cristal sur deux sous-réseaux différents en donnant une résultante des moments magnétiques non nulle. Les oxydes de ce type à base de fer, appelés «*ferrites*», se répartissent en deux familles. Les «*ferrites doux*» sont susceptibles de réagir à un faible champ magnétique. C'est le cas de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et des oxydes de structure spinelle  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M = atome divalent comme Ni, Mn, Zn) qui sont employés comme antennes de réception, inductances, noyaux de transformateurs, bandes magnétiques, etc. Les «*ferrites durs*», comme le ferrite de strontium  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , qui conservent une aimantation permanente forte, sont utilisés pour la construction de moteurs, de haut-parleurs, d'enceintes acoustiques...

### 3.3. Matériaux vitrocéramiques

Les «vitrocéramiques» sont obtenues par cristallisation contrôlée d'un verre. Leur élaboration s'effectue dans un premier temps en bénéficiant des avantages des techniques verrières (facilité de mise en forme, large gamme de compositions chimiques permises, homogénéité du matériau).

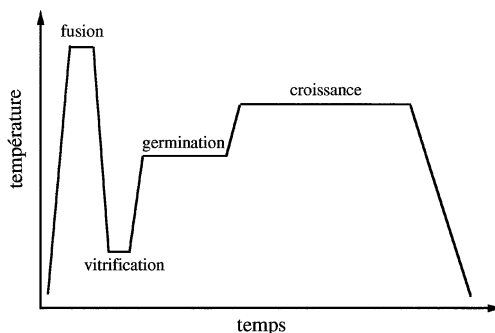


Figure 8 : Cycle thermique appliqué lors de l'élaboration d'un matériau vitrocéramique.

Après fusion et refroidissement rapide pour obtenir un verre, la pièce est soumise à un traitement thermique en deux étapes à des températures différentes (figure 8). Le premier palier de recuit a pour objet de créer des germes cristallins dans le verre. Le taux de germination est maximal à une température donnée qui doit être la plus basse possible par rapport au point de fusion, mais cependant suffisante pour permettre les mouvements atomiques nécessaires à la formation de germes. Des agents «nucléants», comme certains

oxydes ( $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZrO}_2$ ) qui cristallisent aisément à partir d'un verre, sont incorporés dans la composition initiale pour faciliter cette opération. Ensuite, un second palier est effectué à une température plus élevée, où la croissance des cristaux est plus rapide. Ce recuit provoque la cristallisation d'une fraction plus ou moins importante du matériau.

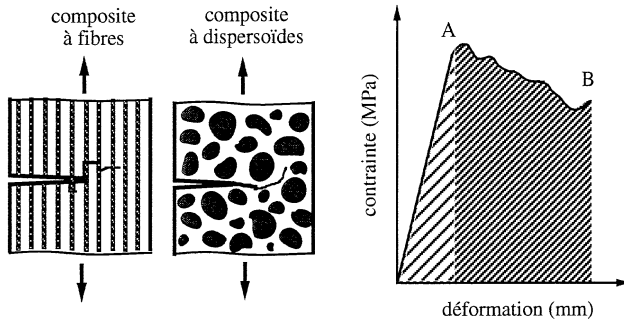
Le cycle thermique appliqué a pour but d'optimiser les propriétés de la vitrocéramique en contrôlant la fraction volumique de phase cristallisée, la taille des cristaux et éventuellement leur structure lorsque plusieurs variétés peuvent se former selon la température de recuit.

Les familles de vitrocéramiques usuelles sont les aluminosilicates de magnésium dites MAS («Magnésium Aluminium Silicate») et les aluminosilicates de lithium dites LAS («Lithium Aluminium Silicate»). La phase cristallisée est la *cordiérite*  $\text{Mg}_2(\text{Al}_4\text{Si}_5)\text{O}_{18}$  pour les vitrocéramiques MAS. Avec le lithium, il se forme, selon la composition et la température, soit l'*eucryptite*  $\text{Li}(\text{AlSi})\text{O}_4$  avec la variété  $\alpha$  ou  $\beta$ , soit le *spodumène*  $\text{Li}(\text{AlSi}_2)\text{O}_6$   $\alpha$  ou  $\beta$ . L'*eucryptite*  $\beta$  présente la particularité d'avoir un coefficient de dilatation thermique négatif. La présence de cristaux de cette phase en proportion adéquate conduit à une dilatation pratiquement négligeable et confère une excellente résistance au choc thermique. Cette propriété est mise à profit dans diverses utilisations, par exemple pour les plaques de cuisson vitrocéramiques. Les vitrocéramiques ont une résistance à la rupture et une ténacité supérieure à celles des verres et ne présentent pas de porosité à la différence de la plupart des céramiques élaborées par frittage.

### 3.4. Composites céramique-céramique

Ces composites sont constitués par l'assemblage de deux céramiques : une matrice et un matériau de renfort. Selon la nature du renfort, ils se classent en composites à dispersoïdes (particules ou fibres courtes) et en composites à fibres longues. Bien que le renfort et la matrice soient tous deux fragiles, les composites céramique-céramique possèdent une ténacité relativement élevée, supérieure à celle de chacun des composants. La figure 9 représente schématiquement l'effet de dispersoïdes ou de fibres sur la propagation d'une fissure dans un matériau composite et ses conséquences sur la courbe caractéristique d'un essai mécanique. La première partie de la courbe correspond au comportement habituel d'un matériau fragile jusqu'au point A où la rupture se produit dans le cas d'une céramique monolithique. Dans un composite, l'interaction du constituant de renfort diffère la fracture jusqu'au point B car une énergie supplémentaire est dissipée soit pour provoquer la déflexion de la fissure devant un obstacle, soit pour rompre et extraire les fibres. L'aire hachurée sous la courbe indique l'énergie de fracture par unité de surface nécessaire à la rupture du matériau. Le composite présente donc une importante augmentation de ténacité par

rapport à une céramique monolithique pour laquelle la rupture intervient en A. Le comportement mécanique dépend fortement de l'interface renfort-matrice car une cohésion trop forte comme une absence de cohésion entre les constituants peuvent être néfastes. Dans un composite à fibres, il est possible d'organiser l'architecture des fibres dans une ou plusieurs directions (fibres alignées, tissées ou tricotées) selon les sollicitations auxquelles le matériau sera soumis.



**Figure 9 :** Comportement mécanique d'un composite céramique-céramique. Courbe déformation-contrainte pour un essai de traction.

Les dispersoïdes les plus utilisés sont les trichites («whiskers») d'alumine et de carbure de silicium. Les fibres longues de renfort sont principalement les fibres de carbone, de bore et de carbure de silicium. Des fibres d'oxydes (alumine, zircon ou mullite) commencent aussi à être commercialisées et expérimentées. La matrice est constituée par une céramique thermomécanique (vitrocéramique LAS ou MAS, zircon, carbone, carbure et nitrure de silicium) car les composites céramique-céramique sont surtout utilisés à haute température (turbines à gaz, moteurs, protections thermiques), notamment dans l'industrie aéronautique. L'exemple le plus connu est le carbone-carbone dont la résistance à la rupture reste élevée jusqu'à 2500°C en atmosphère neutre. En revanche, ces matériaux ne sont pas utilisables à l'air car ils s'oxydent dès 500°C. Les composites SiC-SiC résistent mieux à l'oxydation et peuvent être employés jusqu'à 1200°C sans diminution trop importante de leurs propriétés mécaniques.