

**!!!!!! ATTENTION !!!!!**

**Interdiction Formelle de reproduire**

**(Désolé , je n'ai pas eu le temps de mettre la bibliographie utilisée!!)**

**- Ce document est un support du cours que je donne et non pas un cours en lui-même.**

# Les Matériaux Céramiques

Table 5. PERIODIC TABLE OF ELEMENTS IN CERAMIC MATERIALS

1 IA	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18 VIIA
	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O		
11 Na	12 Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	-----	VIII	-----	IB	IIB	13 Al	14 Si	15 P	16 S		
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge				
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb			
55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi			
87 Fr	88 Ra																

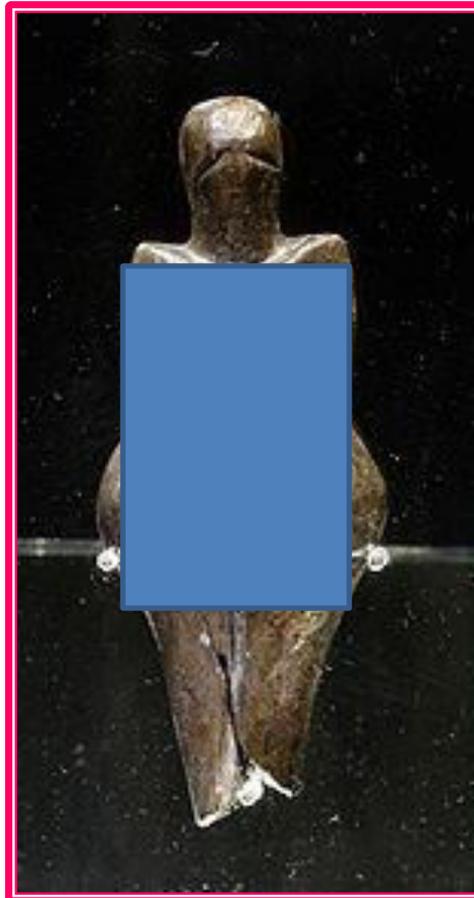
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw

**Céramique :** du grec keramon "argile"

Technique de fabrication d'objets divers par solidification à haute température d'une pâte humide plastique, ou agglutination d'une poudre sèche préalablement comprimée, sans passer par une phase liquide

par extension, les objets eux-mêmes ainsi fabriqués

# Venus de Dolni Vestonice Paléolithique, 29000 à 25000 Av. J.C.(Tchécoslovaquie)



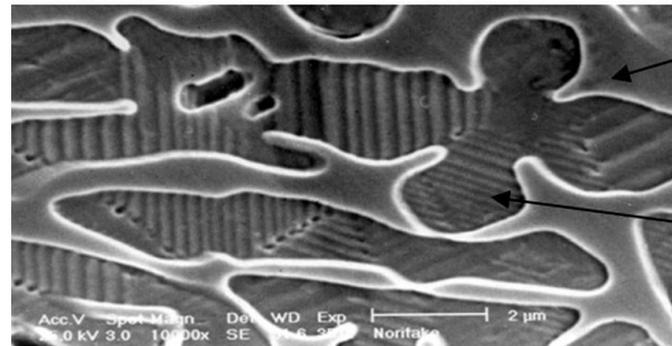
# Définition

Les céramiques sont aussi des matériaux inorganiques, composés: d'**oxydes**, de **carbures**, de **nitrures** (et de **borures?**).

Les céramiques présentent des liaisons chimiques fortes de nature ionique ou covalente. Elles sont mises en forme à partir d'une poudre de granulométrie adaptée qui est agglomérée.

Dans une deuxième étape la densification et la consolidation de cet agglomérat sont obtenues par un traitement thermique appelé **frittage**.

**A la différence** des verres les plus anciens céramiques sont constituée de 2 phases distinctes :  
une phase vitreuse,  
la matrice (désordonnée)  
et une phase cristalline  
dispersée (ordonnée).



Phase vitreuse  
(matrice)

Phase  
cristalline

# PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

## ● Thermiques

Les céramiques sont des isolants thermiques (conductivité =  $0,01 \text{ J/s/cm}^2 \text{ (}^\circ\text{C/cm)}$ ). Leur coefficient de dilatation thermique est adaptable en fonction de leur utilisation en modifiant la teneur en  $\text{K}_2\text{O}$  du verre.

## ● Electriques

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

## ● 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.

# 1ères Céramiques = Terres cuites

matériaux broyés (matériaux géologiques silicatés), mélangés à l'eau  
mis en forme séchés et cuits

(1ères terres cuites: Tchécoslovaquie Paléolithique = 26000 ans avant  
notre ère puis céramiques japonaises = 12000 ans)

**Choix de « terres » adaptées: les « terres » argileuses**  
**Grande plasticité = modelage**

**Transformation réversible**  
séchage = perte en eau et perte de plasticité  
Réhydratation possible

**Transformation irréversible = cuisson**  
pas de réhydratation possible

# Céramiques silicatées et non silicatées

- A) **Céramiques silicatées** = Céramiques « traditionnelles »  
Plus grand emploi des céramiques
  
- B) **Céramiques non silicatées**, dites céramiques « oxydes »  
**ou néocéramiques** = fin du 19<sup>e</sup> Siècle  
usages spécifiques

# A) Céramiques silicatées ou traditionnelles

à base d'argile humide - mise en forme par modelage, moulage ou tournage ou par combinaison des trois

diffèrent entre elles par :

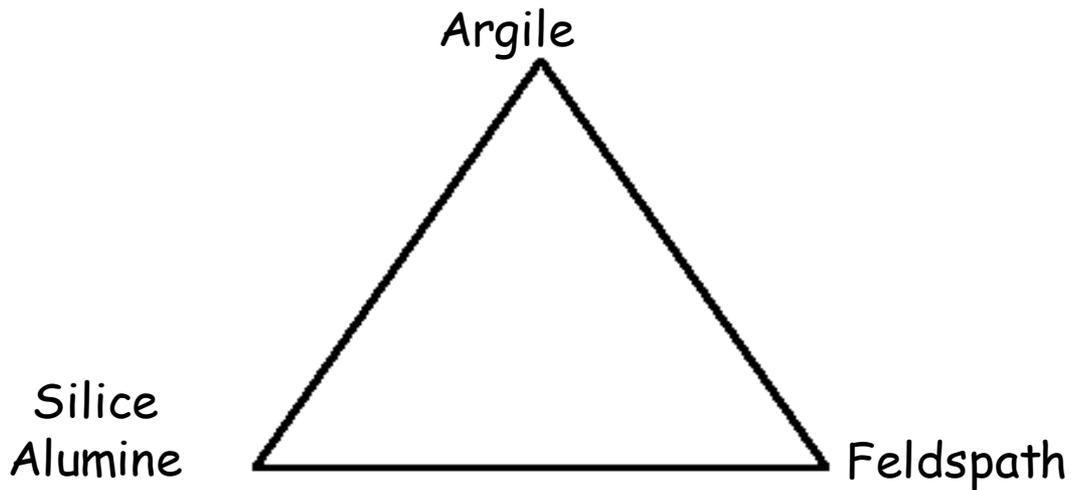
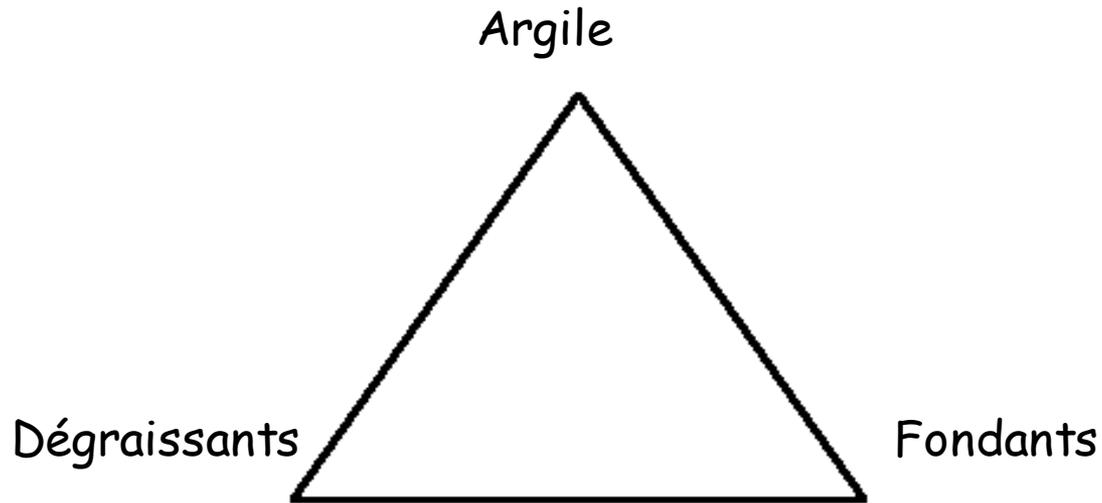
- la qualité des argiles
- la nature des autres matériaux incorporés à la pâte
- le type de traitement de surface appliqué
- le processus de cuisson

## CLASSIFICATION TRADITIONNELLE

Les céramiques sont classées en fonction de la température de frittage (encore improprement appelée température de “fusion” ou de “cuisson”)

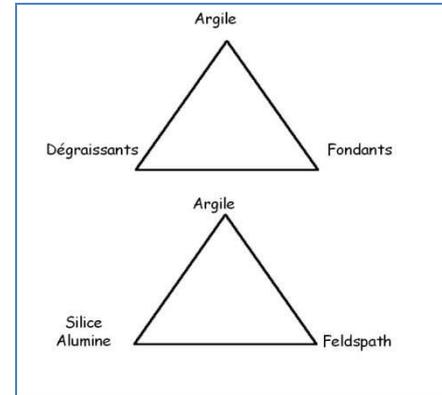
- **Haute fusion : 1289 à 1390°C (dents artificielles des prothèses amovibles)**
- **Moyenne fusion : 1090 à 1260°C (Jackets cuites sur platine)**
- **Basse fusion : 870 à 1065°C (émaillage couronnes céramo-métalliques)**
- **Très basse fusion 660 à 780°C (depuis 1992) :**  
émaillage du titane, émaillage d’alliage à haute teneur en or, réalisation d’éléments entièrement en céramique et de joints céramique-dent.

# Les matières premières des céramiques



# Les matières premières des céramiques

- Argile (Kaolinite  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2 \text{SiO}_2 - 2\text{H}_2\text{O}$ )
- dégraissants (quartz  $\text{SiO}_2$ + oxydes colorants mineurs)
- Fondants (Feldspaths  $\text{K}_2\text{O}$  ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) -  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 6 \text{SiO}_2$ )



Argile (55%)



Sable (30%)



Feldspath (15%)



Chaque matière première = influence spécifique sur la rhéologie de la pâte, le développement de microstructures, la formation de phases pendant le traitement thermique

# Rôle des différents constituants

Argile + eau = pâte plastique -  
mauvaise tenue mécanique  
difficulté de maîtrise de la pièce

Ajout de produits « Dégraissants »  
= formation d'un squelette  
inerte et rigide - performances mécaniques

Ajout de Fondants = apparition d'une phase liquide  
Alcalins, Li, Na et K - le feldspath potassique (orthose).  
Présence des fondants = baisse point de fusion  
**1590°C à 985°C**  
fermeture des pores = phase vitreuse dans la céramique  
**LE GRESAGE**

# I- Les argiles

## **Argiles plastiques grésantes**

Colorées. Très fines particules de kaolinite, de matière organique, d'oxydes de fer et de titane. Riche en silice

## **Argiles plastiques réfractaires**

Riches en montmorillonites, en kaolinite et halloysite ( $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ )

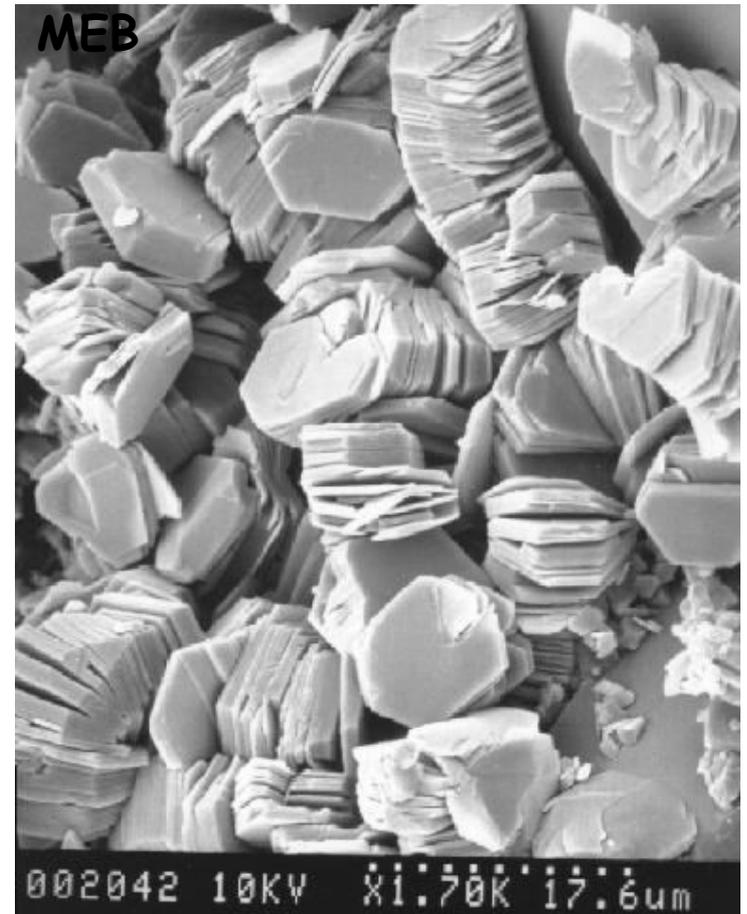
## **Argiles réfractaires**

Utilisées pour les très hautes températures, elles sont riches en alumine et très peu colorées

## **Argiles rouges**

Ce sont des argiles contenant kaolinite et illite, du sable, du mica et des oxydes de fer, des composés organiques et des composés riches en alcalins

Structure en plaquettes  
de la Kaolinite  
40 microns max



## II- Les feldspaths

Quatre minéraux feldspathiques entrent dans la composition des Pâtes céramiques:

-**Orthose** :  $K_2O, Al_2O_3, 6 SiO_2$

-**Albite** :  $Na_2O, Al_2O_3, 6 SiO_2$

-**Anorthite** :  $CaO, Al_2O_3, 2 SiO_2$

-**Pétalite** :  $Li_2O, Al_2O_3, 8 SiO_2$



# III- La silice

Le sable qui contient 95% de silice est le dégraissant le plus employé. Particules (20 à 60 microns) plus grosses que celles de l'argile.

La forme de la silice conditionne les propriétés thermique des céramiques silicatées.

Pendant le traitement thermique, la kaolinite subit de nombreuses transformations.

**450°C** = métakaolin  $Al_2O_3, 2SiO_2$ , la périodicité selon c disparaît

**990°C** = gamma- $Al_2O_3$  à structure spinelle + silice amorphe

**1075°C** = Consommation ou libération de silice amorphe

**1200°C** = mullite + verre

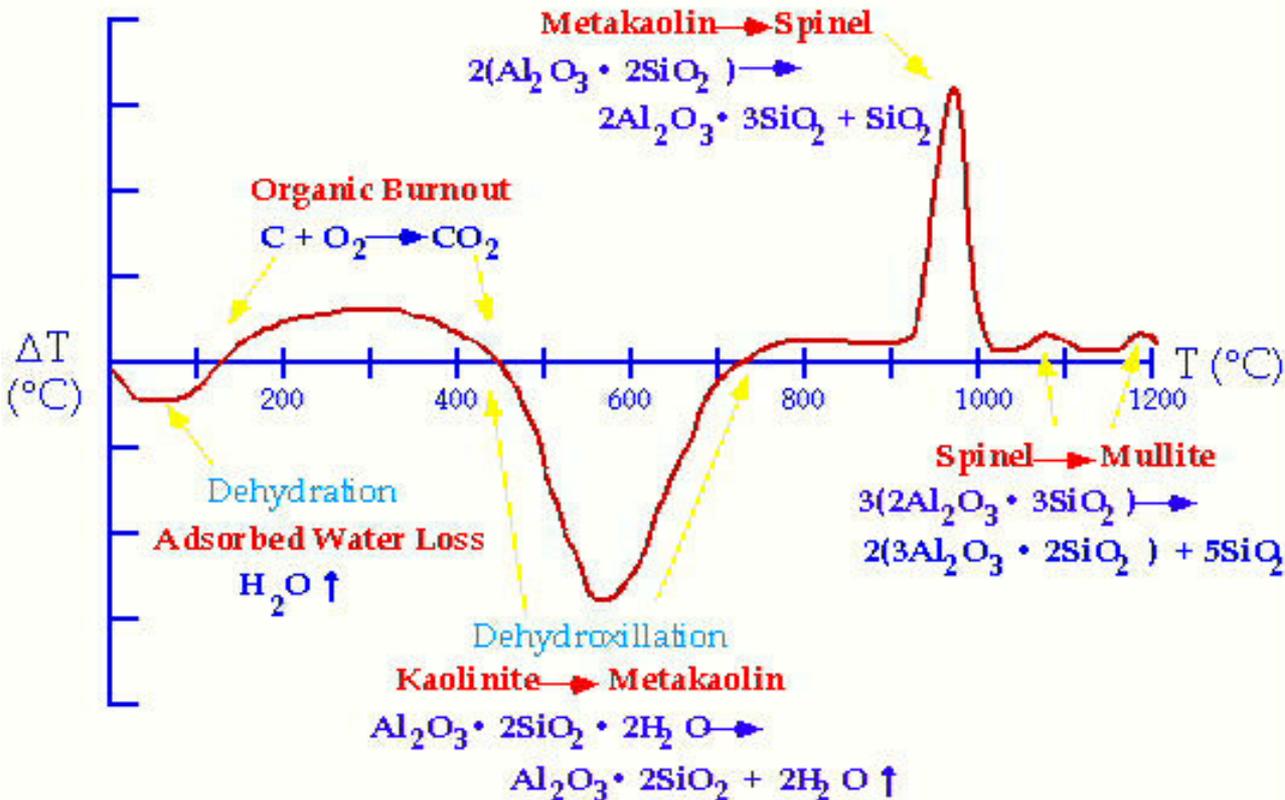
Les autres matériaux subissent  
Également des transformations

**La porosité va se fermer  
progressivement par formation  
d'une phase vitreuse**

# Mise en évidence des réactions par Analyse Thermique Différentielle (ATD)



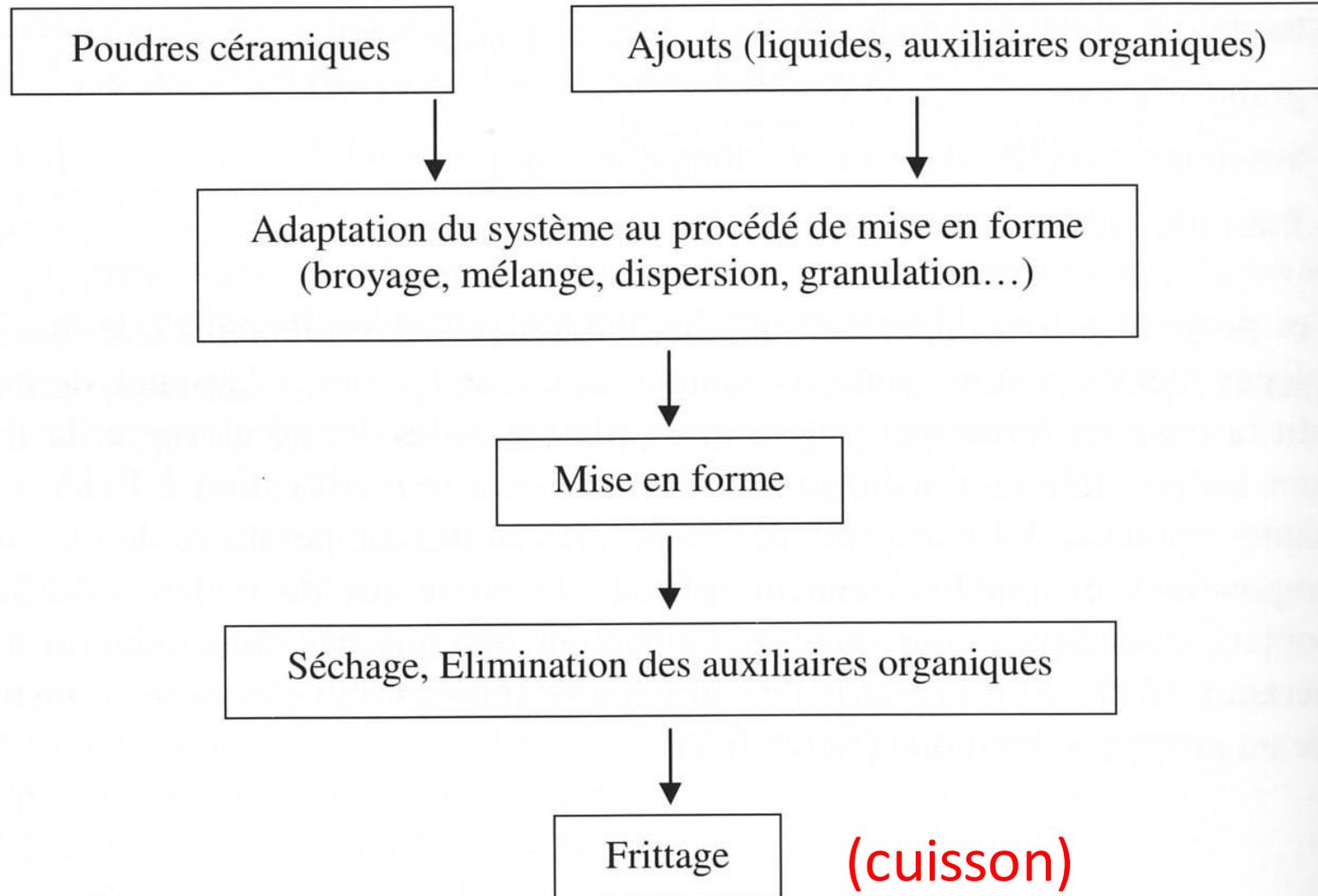
The DTA Curve for Jackson Ball Clay



Utilisation d'un Standard et contrôle De  $\Delta T$  ( $^{\circ}\text{C}$ )

# Fabrication

# Etapes de fabrication d'une pièce céramique



# Généralités sur les céramiques silicatées

## I - Mise en forme

- Coulage dans un moule d'une suspension aqueuse de matières Minérales (barbotine)
- Pressage
- Extrusion d'une pâte plastique

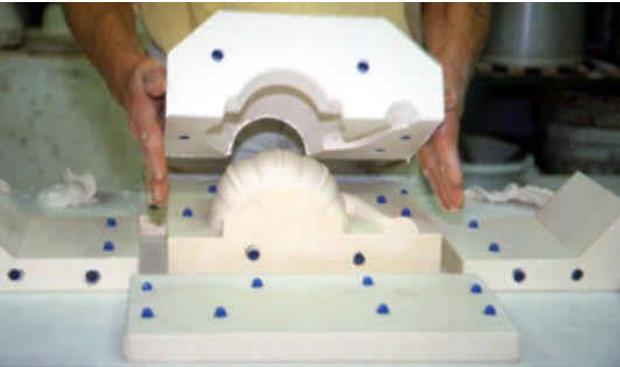
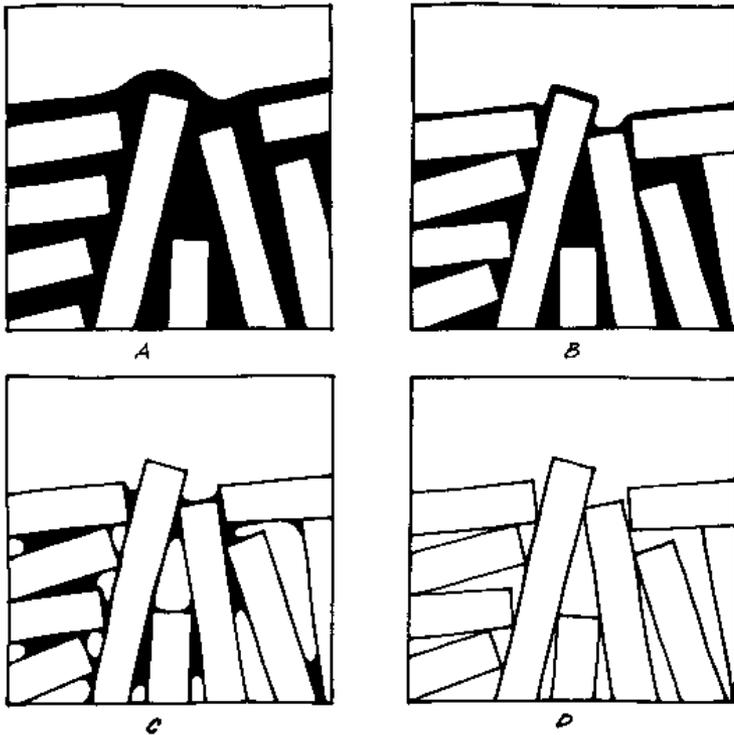


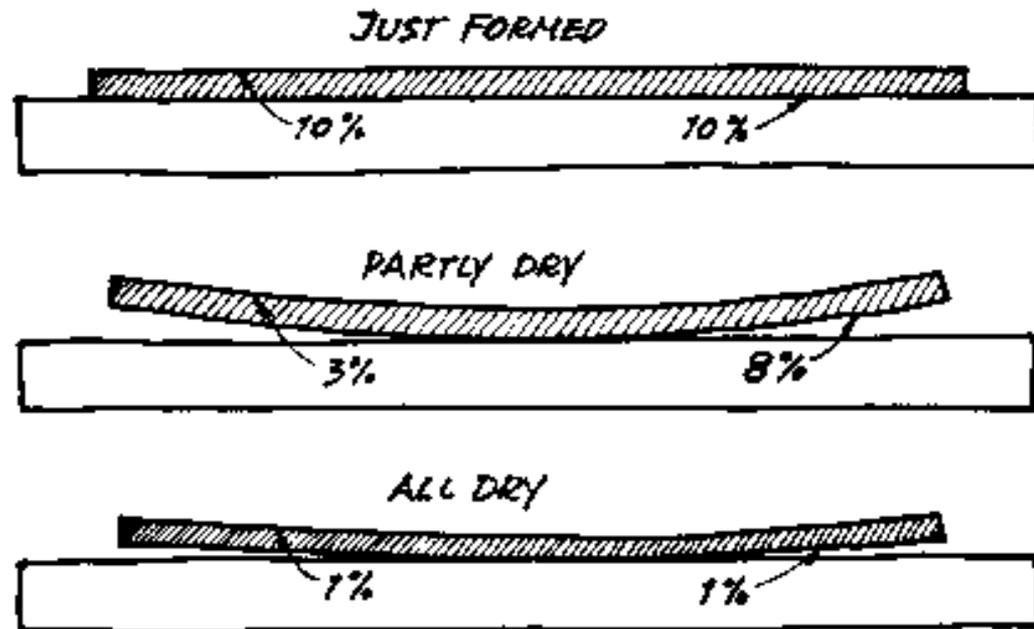
FIG. 4 STEPS IN DRYING A CLAY MASS



Eau d'imprégnation  
Séchage réversible

## II - Effet du séchage et de la cuisson des céramiques

FIG. 5 DRYING A TILE



Eau de constitution  
Cuisson irréversible > 500°C

# Emaillage

Certains produits sont recouverts d'une pellicule vitreuse d'émail (0.15 à 0.5 mm) pour la:

- modification de l'aspect de la céramique,
- imperméabilisation
- augmentation sa résistance chimique



La pièce céramique encore poreuse (enduite ou non d'engobe) est plongée dans le bain qui donnera l'émail ou la glaçure à la cuisson

L'émail basse température est appelée **glaçure** et permet de protéger les céramiques poreuses comme les faïences et les poteries

La coloration de l'émail se fait par ajout d'oxydes (Ni, Co, Fe, Cu, Mn,..)

Lorsque la vitrification est complète l'émail est brillant, transparent, Coloré ou non et lisse  
Opaque = inclusions cristallisées  
 $ZrO_2$  ou  $SnO_2$



# La Cuisson ou frittage

Conditions de température, de vitesse de Chauffe et d'atmosphère appropriées



1) Après séchage première cuisson à  $980^{\circ}$  dans un four électrique "dégourdie" la pièce est déshydratée

2) Devenue poreuse, elle est prête pour une seconde cuisson dite de "grand feu" à  $1400^{\circ}$  dans un four à gaz

transformation irréversible de la matière (formation de la phase vitreuse qui bouche les pores, perte de 15% du volume = retrait.

La terre poreuse, grisâtre et fragile devient une matière blanche (ou colorée), translucide, imperméable et sonore.

# Les Matériaux: Quelques exemples

## 1- Les « terres cuites »

matériau relativement poreux, utilisé dans la fabrication des saturateurs, des pots de jardinier, des briques, des tuiles, etc.



Terre cuite: faite d'argile ordinaire, jaune, ocre ou rouge, mélangée à du sable.

- ne reçoit pas de traitement de surface
- subit une seule cuisson à 850-900 °C

Colorations rouges, jaunes ou brunes  
oxydes de fer, variation du degré d'oxydation  
Variation atmosphère four ( $Fe^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$ )



Poterie vernissée: terre-cuite avec glaçure imperméable (émaillé)

- On en fait des tuiles vernissées, décoratives et résistant à des gels successifs, des cache-pots, des plats rustiques



## 2- Les faïences

Faite d'argile claire, de marne et de sable

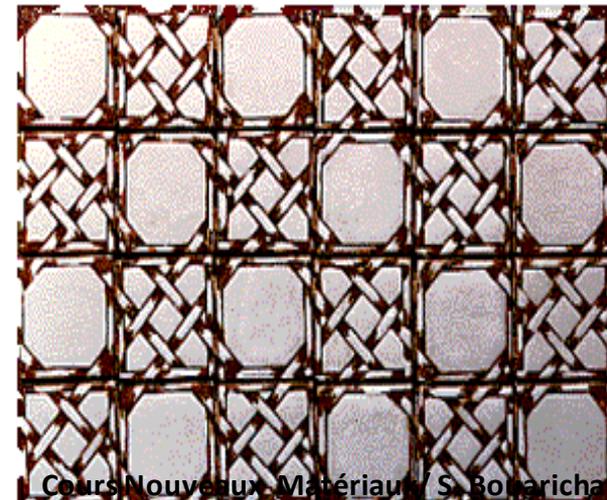
Colorées, opaques et poreuses (5 à 20%)

Recouvertes, avant cuisson, d'un engobe à base d'oxyde d'étain de couleur blanche. Les décors sont peints sur l'engobe avant cuisson

Cuisson appelé biscuitage entre 900 et 1230°C

L'étanchéité est assurée par l'engobe, aspect de surface brillant

- vaisselle
- poterie décorative (majolique)
- carreaux de revêtements muraux (azulejos)



## 2- (suite) Les faïences fines

Argile blanche et silex ou quartz pulvérisés

Elle reçoit un engobe transparent et subit une première cuisson à 1200-1 250 °C

Incorporation de feldspath réduit ou supprime la porosité dans la masse.

Elle est utilisée dans la production de vaisselle artistique et d'objets décoratifs. Peut concurrencer la porcelaine



Les faïenciers de Delft renforçaient le décor, après cuisson, par un second revêtement transparent, qui exigeait une seconde cuisson.

# 3- Le Grès

Le grès cérame

Fait d'argiles auxquelles on ajoute du feldspath et du quartz (sable très pur de Fontainebleau -99,8% de quartz)  
Il subit une seule cuisson aux environs de 1 300 °C  
Il est dense, dur et ne présente que très peu de porosités ( 0 à 3%)

Vaisselle et poteries décoratives

Il peut être revêtu à chaud, immédiatement après cuisson, d'un émail = produit vitrifié

On en fait des appareils sanitaires, des carreaux, des isolateurs électriques pour lignes aériennes, etc.



# 4-La porcelaine

blanche ou décorée, translucide sous faible épaisseur et étanche  
Cassure brillante à aspect vitreux.

A la cuisson(1350 à 1450°C) une phase liquide entoure les grains solides et dissout les grains les plus fins = formation d'une importante phase vitreuse - porosité < 0.5%.

Sélection rigoureuse des argiles (kaolinites) qui doivent être d'une blancheur exceptionnelle



# Caractéristiques majeures des céramiques

température de fusion élevée, grande dureté

## Fragilité qui induit des faiblesses:

- Absence de ductilité et de plasticité
- Faible ténacité (peut être rayée)
- Résistance médiocre aux chocs mécaniques (faible résilience)
- Vulnérabilité aux dilatations différentielles = chocs thermiques
- Résistance à la traction plus faible que la résistance à la compression

## B) Céramiques non silicatées

### Les néocéramiques

Ne contiennent pas d'argile mais des oxydes et des fluorures, des nitrures ou des carbures qui sont des matériaux élaborés

La pureté est un des principaux critères de sélection

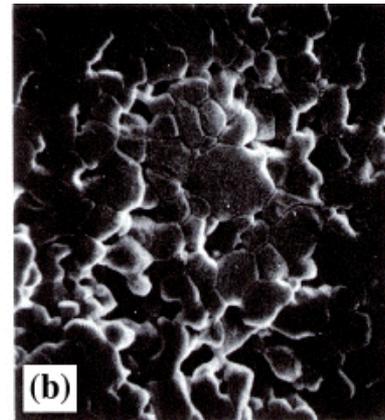
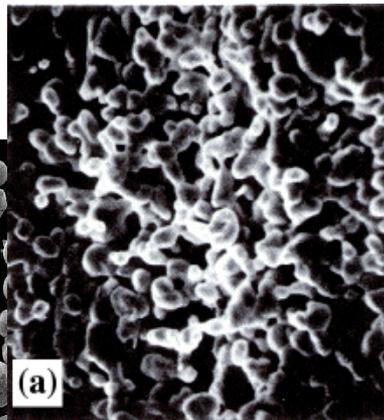
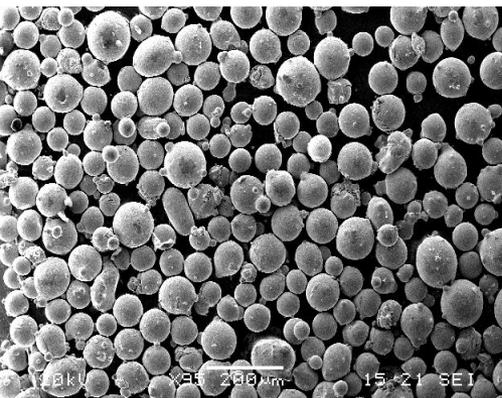
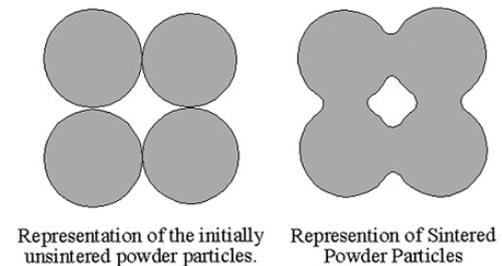
- Composés oxydes par ex:  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $ZrO_2$   
composants des réfractaires pour les fours de verrerie
- $SiC$ : abrasif

**Mode de façonnage:** technique du frittage soit la préparation d'une poudre de granulométrie contrôlée + adjuvants organiques dans phase liquide (détruits par le traitement thermique = plastifiants ou lubrifiants)

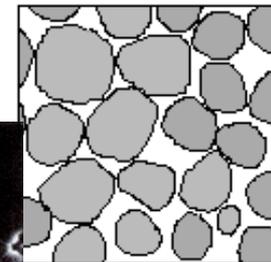
Moulage sous haute pression et par injection puis cuisson à très haute température.

Sous l'effet de la température et de la pression, des atomes diffusent entre les grains adjacents, ce qui assure leur cohésion

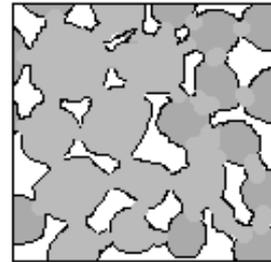
**Porosité quasiment nulle**



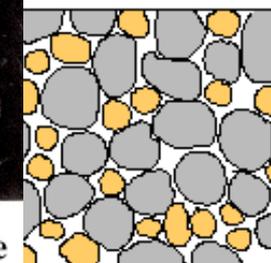
Scanning electron micrographs of an aluminum oxide powder compact sintered at 1700 C for (a) 2-1/2 min. and (b) 6 min. 5000 X (From W.D. Kingery, H.K. Bowyer)



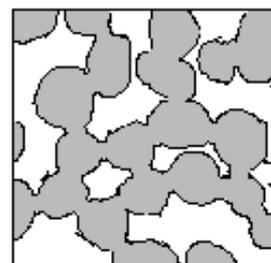
Metal powders (or fibres)



Sintered to form a foam



Similar, but with added filler which decomposes at high temperature



The resulting foam has a lower density

**Domaines d'utilisation:**  $\text{SiO}_2$  = dilatation thermique quasi nulle,  
Aérospatiale, bord d'attaque des ailes des fusées et cônes de rentrée des satellite



Les matériaux réfractaires (foyers de cheminées, garnitures des fours de verrerie....)

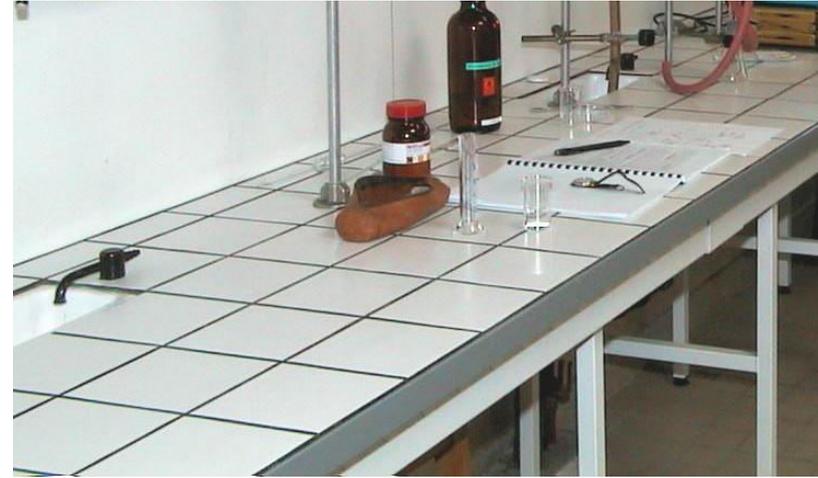
- résistance à une très forte élévation de température,
- aux chocs thermiques,
- à l'usure par abrasion
- et aux attaques chimiques

Pour les céramiques traditionnelles = HT: ramollissement de la phase vitreuse - perte de la pièce

Non réfractaire si  $T < 1580^\circ\text{C}$ - Néocéramiques =  $1770^\circ\text{C}$

**Coût très élevé**

# Les céramiques techniques: isolation électrique et résistance aux attaques chimiques (paillasse de chimie)



# Les biocéramiques (prothèses dentaires ou esthétiques...)



Porcelain Inlays



# Quelques exemples de néocéramiques

## I) A base d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Bauxite = 40 à 60% d'équivalent alumine sous forme de gibbsite  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ , de Boehmite  $\gamma\text{-AlOOH}$ , diaspore  $\alpha\text{-AlOOH}$ , et de minéraux silico-alumineux

Le procédé Bayer permet de séparer l'alumine sous forme de gibbsite Les impuretés étant éliminées ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$ ). Le traitement thermique de cette phase permet d'obtenir des alumines purifiées.

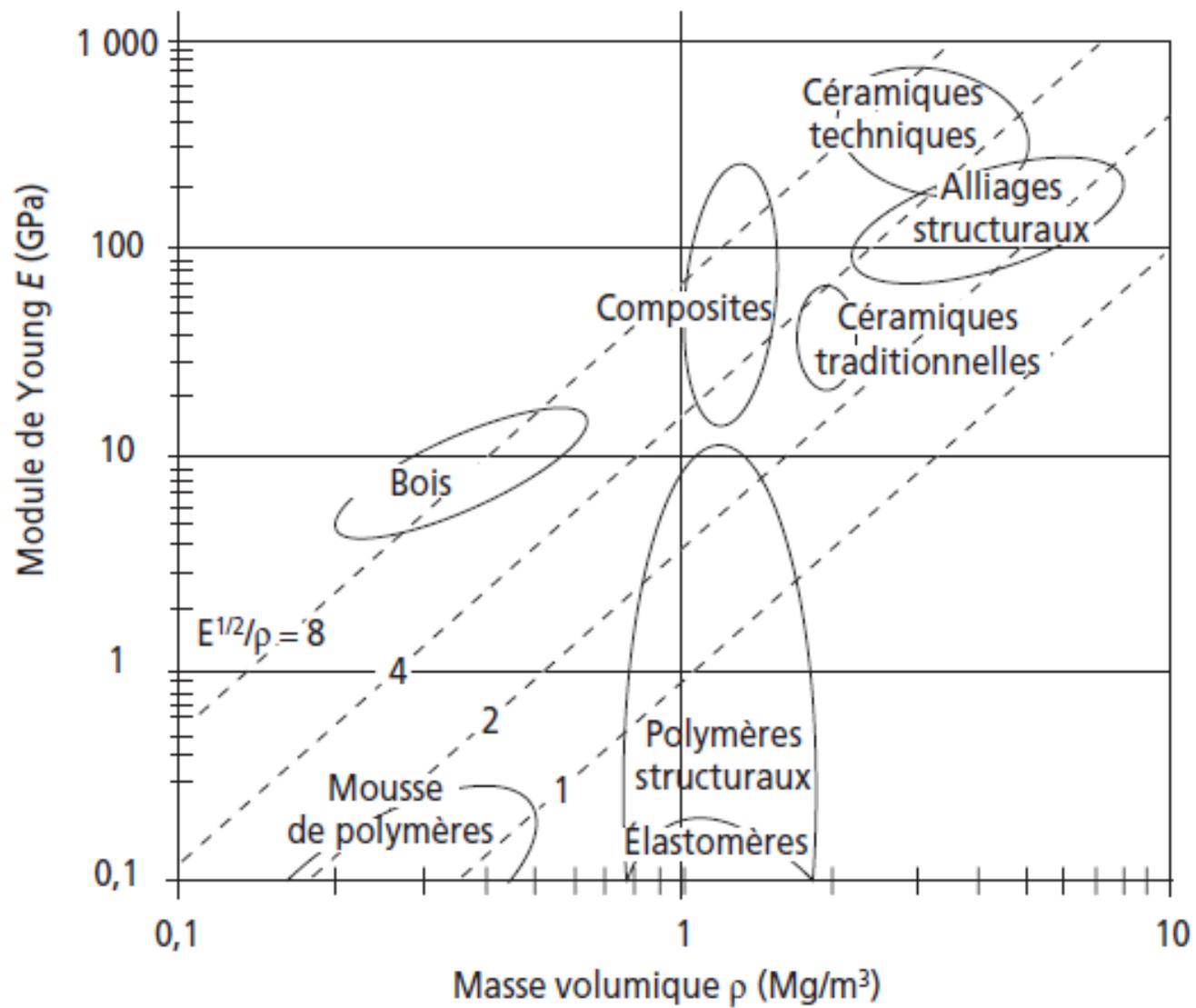
Ces alumines peuvent résister à des températures allant de  $1400^\circ\text{C}$  à  $1700^\circ\text{C}$

# Différentes céramiques À base d'alumine

Applications	Principales caractéristiques souhaitées	Teneur en soude/ réactivité
Isolateurs haute tension	Résistance mécanique et électrique, résistance aux effets d'arc, pureté, tenue aux chocs thermiques	Normale/
Bougies d'allumage	Résistance mécanique et électrique, retrait contrôlé, durabilité, usinabilité en cru, tenue aux chocs thermiques	Normale à faible/
Céramiques pour l'électronique	Résistance aux hautes températures, haute résistance électrique, conductibilité thermique, facilité de métallisation	Faible/
Carreaux, émaux	Propriétés mécaniques et chimiques, fusion et viscosité contrôlées, réglage des effets de surface	Intermédiaire/
Substrats métallisés	Bonne conductibilité thermique, facilité de métallisation	Faible/réactive
Supports de catalyse	Préparation de cordiérite, conductibilité thermique, contrôle des surfaces	Normale/
Filtres céramiques pour métal fondu	Contrôle des surfaces, bonne conductibilité thermique, résistance aux chocs thermiques	Normale/
Vaisselle, sanitaire	Résistance mécanique et chimique, blancheur	Normale/
Céramiques pour la mécanique	Résistance mécanique, conductibilité thermique, tenue aux corrosions, à l'abrasion et aux chocs thermiques	Normale à faible/réactive
Tribologie	Microstructure uniforme, compromis entre dureté et ténacité	Normale/

Tableau 12.3 CARACTÉRISTIQUES DE QUELQUES CÉRAMIQUES TECHNIQUES.

Type de céramique	Masse vol. (Mg/m <sup>3</sup> )	Temp. de fusion ou de ramoll. (°C)	Conduc. therm. (W/m · K)	Coeff. de dilatation linéaire (10 <sup>-6</sup> /K)	Module de Young (GPa)	Résist. à la compr. (MPa)	Module de rupture (MPa)	Ténacité (MPa · m <sup>1/2</sup> )
Carbone diamant	3,52	3 720 à 3 910	600 à 2 200	0,8 à 1,2	990 à 1 050	30 000 à 65 000	4 000 à 6 000	2,3 à 3,4
Alumine Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,9	2 050 à 2 060	24 à 35	8 à 8,9	330 à 400	1 750 à 3 000	350 à 580	3,5 à 4,5
Zircone ZrO <sub>2</sub>	5,6	2 680 à 2 710	2 à 12	7 à 9	180 à 240	1 650 à 3 600	140 à 270	2 à 6,9
Carbure de silicium SiC	3,2	2 700 à 2 830	90 à 200	4,3 à 4,6	390 à 440	2 000 à 3 500	450 à 600	3 à 5,1
Nitride de silicium Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3,2	1 890 à 1 900	15 à 43	2,6 à 3,3	280 à 310	11 000 à 15 000	480 à 960	4 à 5,4
Nitride de bore BN	2,1	2 900 à 3 100	20 à 52	1 à 10	20 à 100	225 à 540	30 à 100	2,5 à 5
Carbure de titane TiC	4,9	3 170 à 3 250	18 à 25	6,6 à 7,4	420 à 450	3 570 à 5 850	275 à 450	2 à 3
Carbure de tungstène WC	15,6	2 820 à 2 920	28 à 88	4,5 à 7,1	600 à 670	6 600 à 10 000	510 à 820	2 à 3,8
Carbure de bore B <sub>4</sub> C	2,5	2 410 à 2 450	27 à 36	3,5 à 5,6	440 à 472	1 400 à 3 400	600 à 680	3,4 à 3,9
Quartz SiO <sub>2</sub>	2,2	-	1,4 à 1,5	0,48 à 0,52	54	1 200	100 à 110	0,6 à 0,8
Sialons Si <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	3,25	2 480 à 2 540	18 à 23	3,3 à 3,7	265 à 300	3 800 à 4 500	450 à 600	4 à 7,7



## II) A base de zircone

Zircone ( $ZrO_2$ ) = oxyde à très haut point de fusion:  $2880^\circ C$   
subit un nombre important de transition de phases à la baisse en T.  
 $T < 2370^\circ C$  passage en phase quadratique et en dessous de  $T = 1170^\circ C$   
passage en phase monoclinique, puis solidification en phase cubique

Ne peut pas être utilisée pure comme céramique, la destruction des pièces serait inévitable au cours du refroidissement.

utilisation sous forme « stabilisée » par addition d'un oxyde  $CaO$ ,  
 $MgO$  ou  $Y_2O_3$  obtention d' un composé sans transition  
de phase au refroidissement = Les « SZ » (Stabilized Zirconia)

Les réfractaires pour les fours de verrerie sont en général, dans cette  
catégorie des composés dits A-Z-S (Alumine, Zircone, Silice)

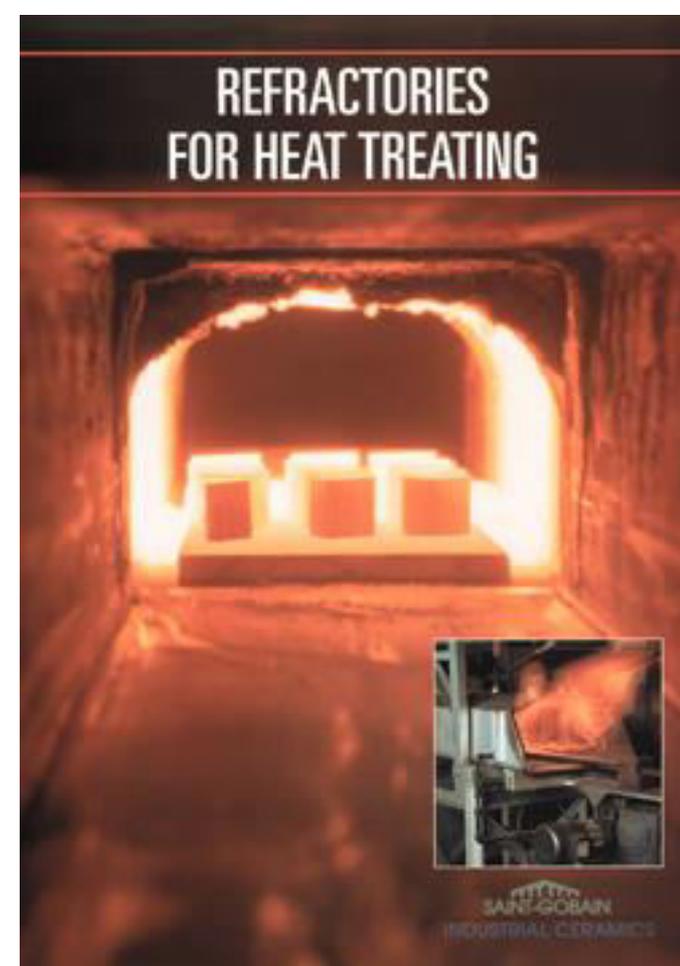
# Les vitrocéramiques

Les vitrocéramiques sont obtenues par cristallisation contrôlée d'un verre contenant des agents nucléants comme l'oxyde de titane ou l'oxyde de zirconium

On obtient un matériau composite, polissable comme le verre, qui, dans sa plage de température d'emploi, présente un coefficient de dilatation très faible voire nul.

Il résiste aux chocs thermiques = utilisation dans les plaques de chauffe des cuisines modernes, et adoption par les constructeurs de miroirs de télescope minces, à optique adaptative. Les miroirs du VLT (Very Large Telescope) européen sont élaborés à partir d'un matériau vitrocéramique, le ZeroDur.

# Exemple de céramiques réfractaires



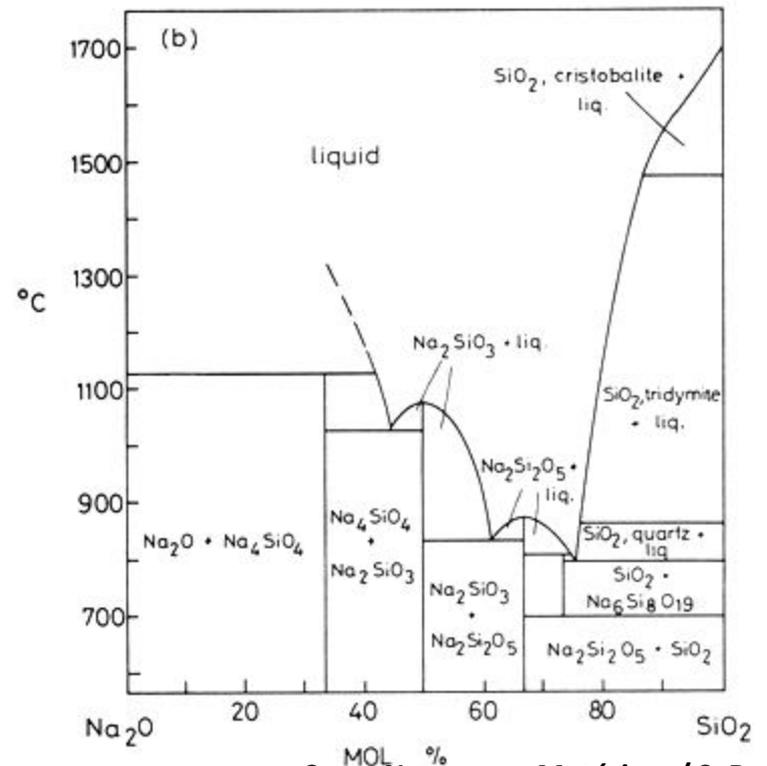
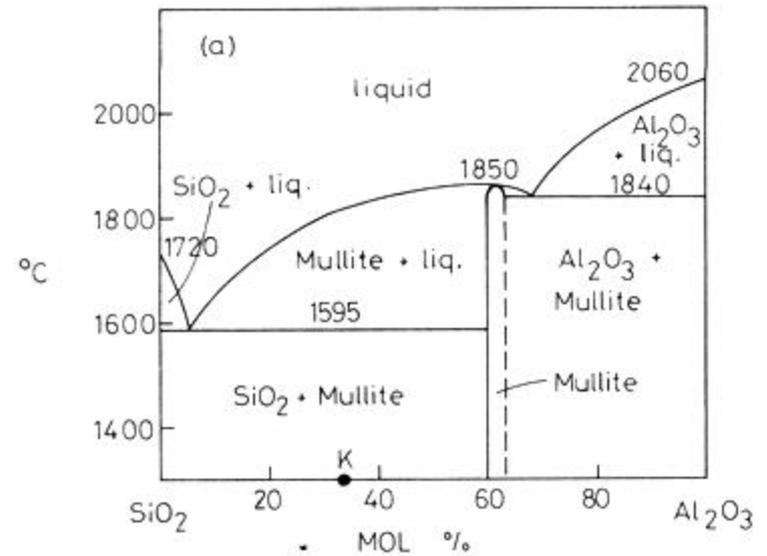
Les fours de  
verrerie



# Corrosion des céramiques réfractaires

Les réfractaires peuvent être Corrodés par des attaques chimiques sous forme de gaz ou de liquides (cas des réfractaires de verrerie)

Le point de fusion est fortement abaissé par l'attaque de fondants (alumine 4mole% passage de 1720°C à 1595°C ou les alcalins jusqu'à 800°C)



# Composition

# Classification selon la composition chimique

## Présentation générale des 5 types de matériaux

1- céramiques feldspathiques : ce sont les céramiques traditionnelles destinées à l'émaillage des coiffes céramo-métalliques.

2- vitro-céramiques : Ce sont des matériaux mis en forme à l'état de verre puis traité thermiquement pour obtenir une cristallisation contrôlée et partielle

3- Céramiques ou plutôt verres hydrothermaux

Ce sont des matériaux monophasés, (sans phase cristalline), dans la structure desquels, des ions OH ont été incorporés.

4- Céramiques alumineuses : leur constituant principal est l'alumine ( $Al_2O_3$ ).

5- Céramiques à base d'oxyde de zirconium (zircone)

Apparus plus récemment ces matériaux possèdent des propriétés mécaniques très élevées.

# Classification selon la composition chimique

## Présentation générale des 5 types de matériaux

- 1- céramiques feldspathiques :
- 2- vitro-céramiques :
- 3- Céramiques ou plutôt verres hydrothermaux
- 4- Céramiques alumineuses :
- 5- Céramiques à base d'oxyde de zirconium (zircone)

# 1. Les céramiques feldspathiques :

## le « modèle » des céramiques dentaires

### **Composition chimique**

#### Les oxydes principaux:

**Oxyde de Silicium (silice),  $\text{SiO}_2$  : 55 à 78%**

**Oxyde d'aluminium (alumine),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : < 10%**

*A retenir : L'augmentation de la concentration en oxydes principaux s'accompagne d'une augmentation de la température de cuisson (frittage), de la tension superficielle, de la résistance mécanique et de la rétraction après frittage.*

#### Les oxydes alcalins modificateurs

**Oxydes de cations alcalins monovalents  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$**

Essentiellement modificateurs de la phase vitreuse.

*A retenir : Les oxydes modificateurs abaissent la température de ramollissement, augmentent le coefficient de dilatation thermique en dessous de la température de transition vitreuse et diminuent la tension superficielle et la viscosité.*

Les oxydes mineurs : ce sont les opacifiants, les fondants et les colorants.

- Opacifiants : 6 à 15% :  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$

- Fondants : 0 à 5% :  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Ils abaissent la température de frittage.

- Colorants : Oxydes métalliques et terres rares (agents fluorescents).

$\text{TiO}_2$  pour le **jaune**,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pour le **marron**,  $\text{CoO}$  pour le **bleu**,  $\text{NiO}$  pour le **gris**,  $\text{V}_2\text{O}_5$  pour le **jaune**

#### Classification selon la composition chimique

##### Présentation générale des 5 types de matériaux

- 1- céramiques feldspathiques :
- 2- vitro-céramiques :
- 3- Céramiques ou plutôt verres hydrothermaux
- 4- Céramiques alumineuses :
- 5- Céramiques à base d'oxyde de zirconium (zircone)

## 2. Les céramiques alumineuses

Classification selon la composition chimique

Présentation générale des 5 types de matériaux

- 1- céramiques feldspathiques :
- 2- vitro-céramiques :
- 3- Céramiques ou plutôt verres hydrothermaux
- 4- Céramiques alumineuses :
- 5- Céramiques à base d'oxyde de zirconium (zircone)

Elles contiennent une proportion importante d'alumine dans le but de les renforcer.

Plusieurs types de matériaux ont été successivement développés. On les distingue en fonction de la teneur en alumine.

# 3. Les vitrocéramiques

Classification selon la composition chimique

Présentation générale des 5 types de matériaux

- 1- céramiques feldspathiques :
- 2- vitro-céramiques :
- 3- Céramiques ou plutôt verres hydrothermaux
- 4- Céramiques alumineuses :
- 5- Céramiques à base d'oxyde de zirconium (zircone)

Ce sont des matériaux mis en forme à l'état de verre et qui subissent un traitement thermique de cristallisation volontaire, contrôlée et partielle. Certains composants matriciels (des oxydes) cristallisent par traitement thermique en présence de catalyseurs de germination.

Deux procédés ont été développés :

- **Dicor<sup>®</sup>**

Développé par Adair et Grossman, le matériau est un micatetrafluorosilicate avec la composition suivante :

SiO<sub>2</sub>, 55-65%, MgO, 14-19%, K<sub>2</sub>O, 10-18%, MgF<sub>2</sub>, 4-9%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0-2%  
+ des traces de ZrO<sub>2</sub> comme germinateur et d'agents fluorescents.

- **Cerapearl<sup>®</sup>**

Ce matériau a été mis au point par Hobo et Iwata. Il s'agit d'une apatite dont la composition est la suivante:

CaO, 45%; SiO<sub>2</sub>, 34%; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 15%; MgO, 5% + du CaF<sub>2</sub> comme catalyseur de germination.

La formule globale qui est CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub>.

## 4. Les céramiques à base de zircon

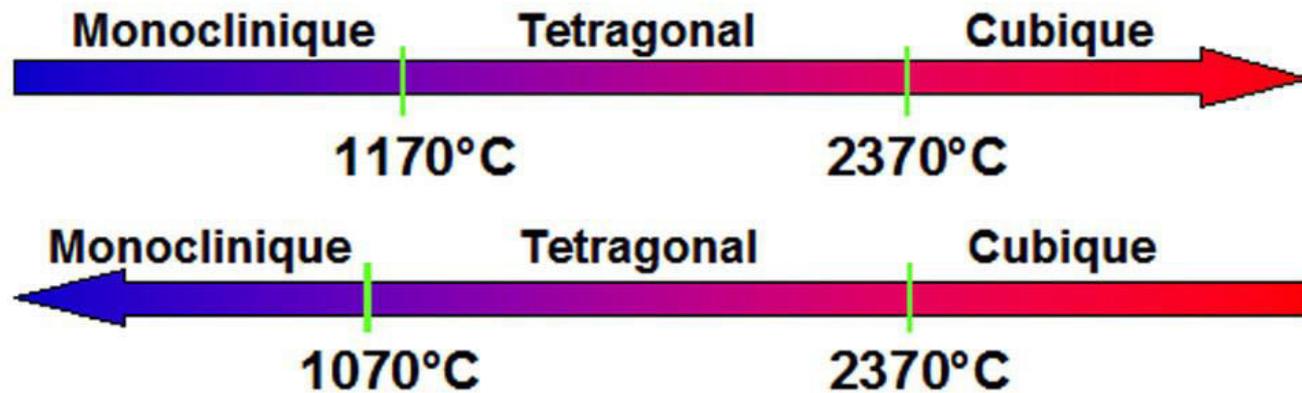
Classification selon la composition chimique

Présentation générale des 5 types de matériaux

- 1- céramiques feldspathiques :
- 2- vitro-céramiques :
- 3- Céramiques ou plutôt verres hydrothermaux
- 4- Céramiques alumineuses :
- 5- Céramiques à base d'oxyde de zirconium (zircon)

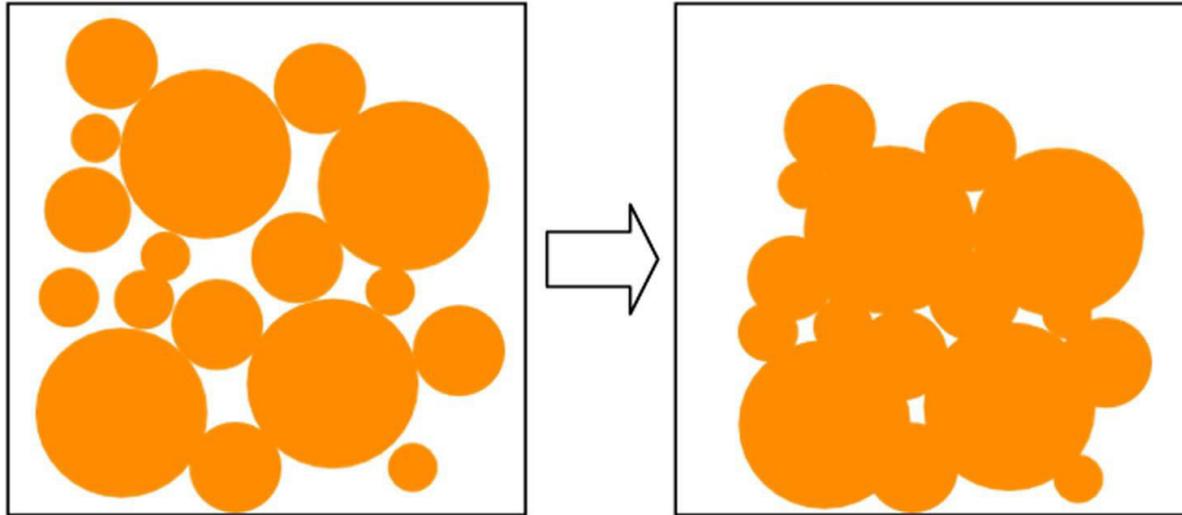
La zircon (ZrO<sub>2</sub>) cristallise dans trois types de réseaux : monoclinique (M), cubique (C) et tétragonal (T).

A température ambiante la zircon possède une structure de type monoclinique. Sous l'effet de variations de température, des transformations allotropiques se produisent à l'état solide.



Après le frittage de ces céramiques, au moment du refroidissement, le changement de structure cristalline s'accompagne d'une expansion de 3 à 4% qui provoque l'apparition au sein du matériau, de contraintes importantes qui conduisent à sa fracture. C'est pourquoi on a cherché à stabiliser la structure des céramiques à base de ZrO<sub>2</sub> soit en phase tétragonale soit en phase cubique.

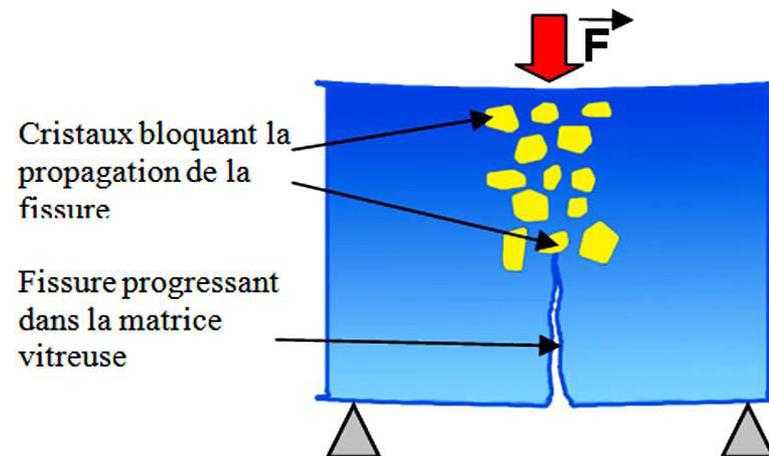
La stabilisation en phase tétragonale a été obtenue par l'adjonction de 3 à 4% de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la composition de la céramique. zircon partiellement stabilisée (YTZP).



## Frittage des particules de céramiques

### Pourquoi ?

La fracture d'un verre ou d'une céramique intervient par propagation de fissures. La présence de cristaux résistants dans la céramique, bloque la propagation, ou du moins ralentit la progression des fissures.



## Renforcement de la céramique par incorporation de particules cristallines

# **LES MATÉRIAUX CÉRAMIQUES: DE LA TERRE CUITE AUX COMPOSANTS ÉLECTRONIQUES**

**Laldja Taïbi-Benziada**

**Faculté de Chimie, USTHB**

**Deuxième Séminaire sur l'Histoire des Sciences, 07 – 09 Juin 2011, USTHB**

# **CERAMIQUES TECHNIQUES**

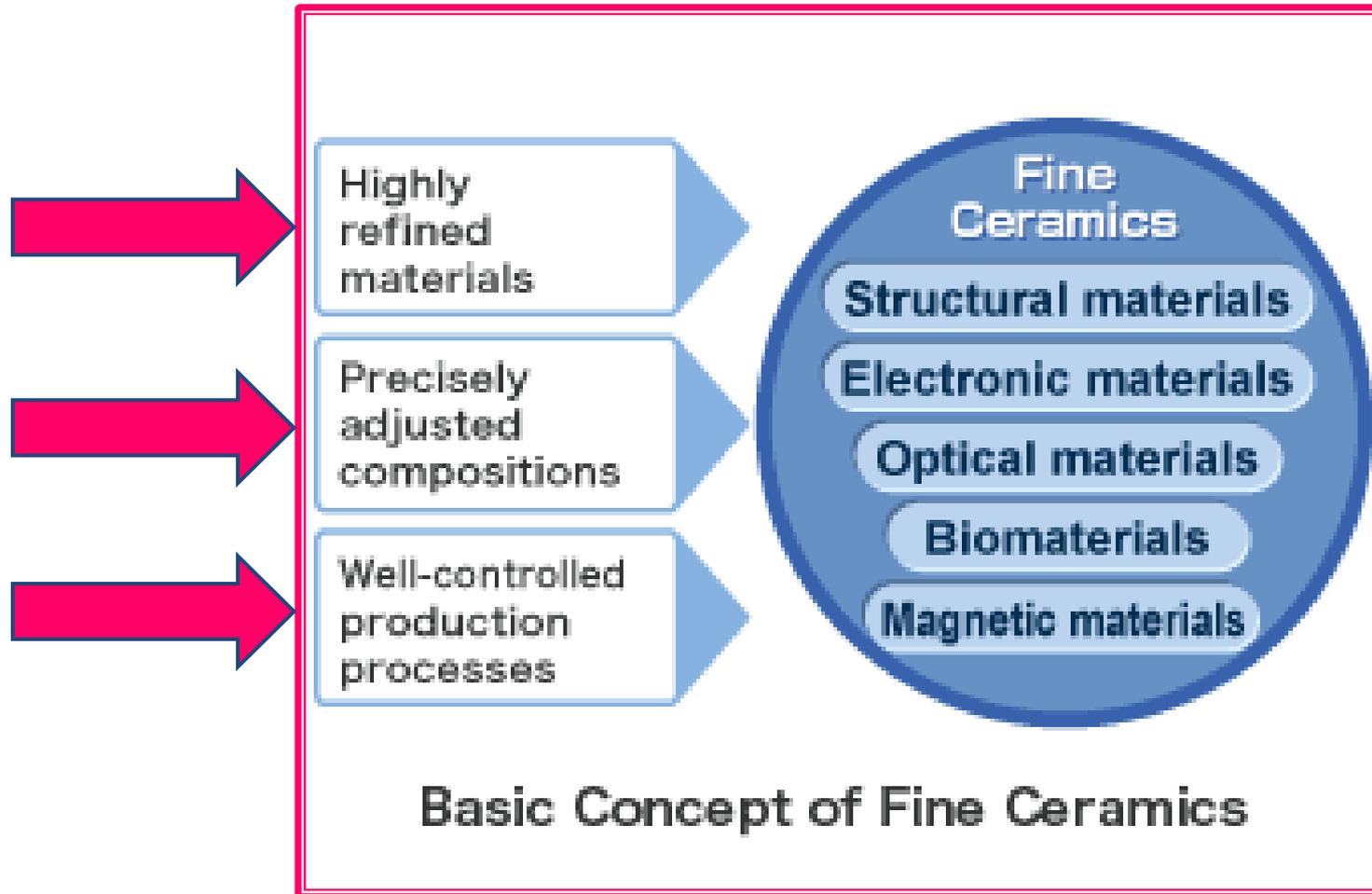
# Pôles d'Excellence

- **La céramique technique** est en plein essor depuis plus de 3 décennies.
- Le **Japon**, les **USA** et l'**Europe** en ont fait une priorité dans leur **Programme de Recherche et Développement** avec création de pôles d'excellence.
- Dans les années 90, le **marché** mondial de la **céramique technique** était partagé essentiellement entre le **Japon** et les **USA**. Le **Japon** se taillait la part du lion avec **60 %**.

# Préparation et Elaboration

- **La céramique technique** doit être élaborée avec le plus grand soin afin de **contrôler** la **microstructure** et **moduler** les **propriétés** pour répondre aux **exigences** spécifiques des **circuits** ou des **systèmes** dans lesquels elle intervient.
- Le **processus** d'élaboration comporte pratiquement les mêmes étapes. Cependant, le **frittage** se fait à des **températures** relativement **basses**. Ainsi, la **Chimie du Solide** est passée de **l'Art du feu** à la «**Chimie douce**».

# Préparation et Elaboration



# Mélange, Broyage, Pulvérisation et Séchage des Matières Premières

Raw  
Materials

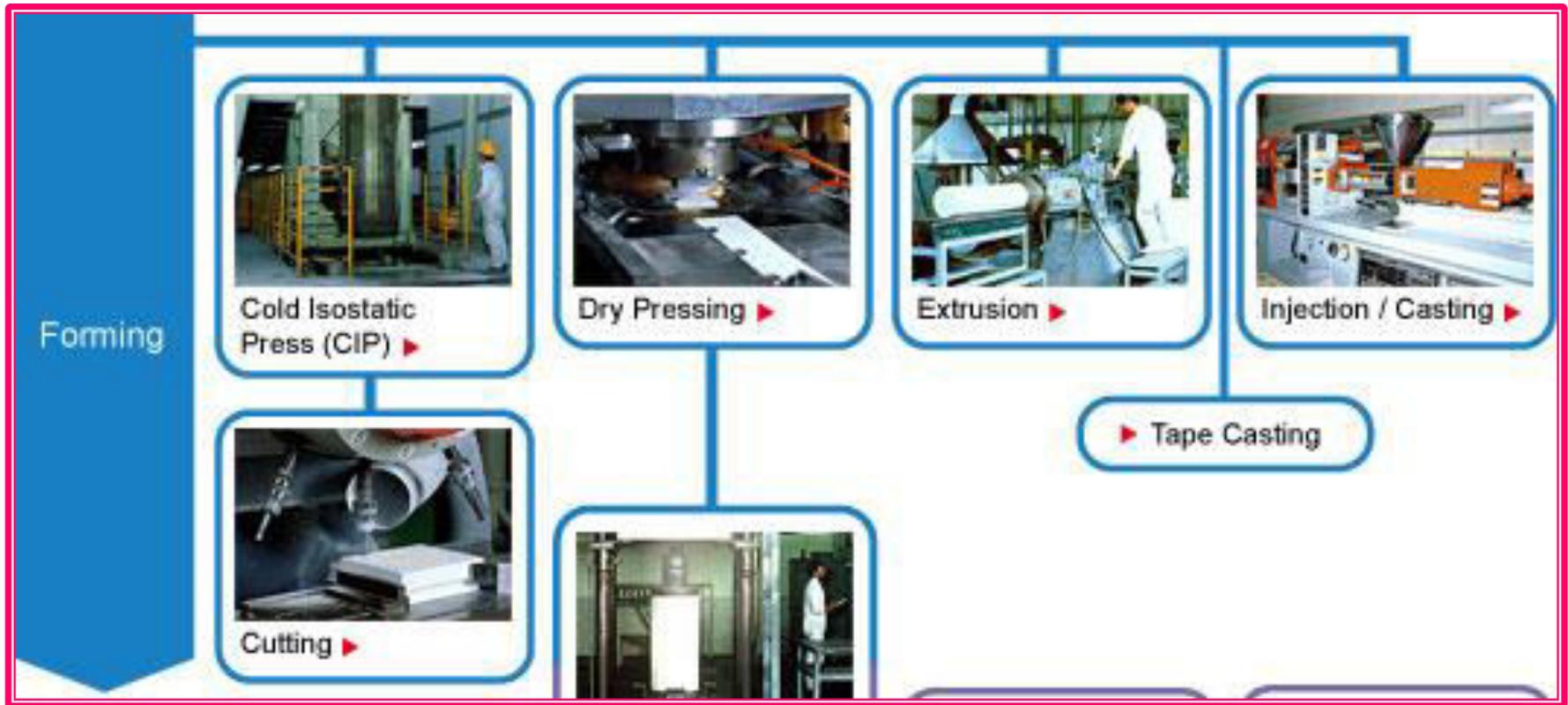


Milling / Mixing ▶



Spraying / Drying ▶

# Mise en Forme ou Moulage



# Meulage / Polissage, Métallisation, Assemblage

Grinding /  
Bonding



Grinding / Polishing ▶

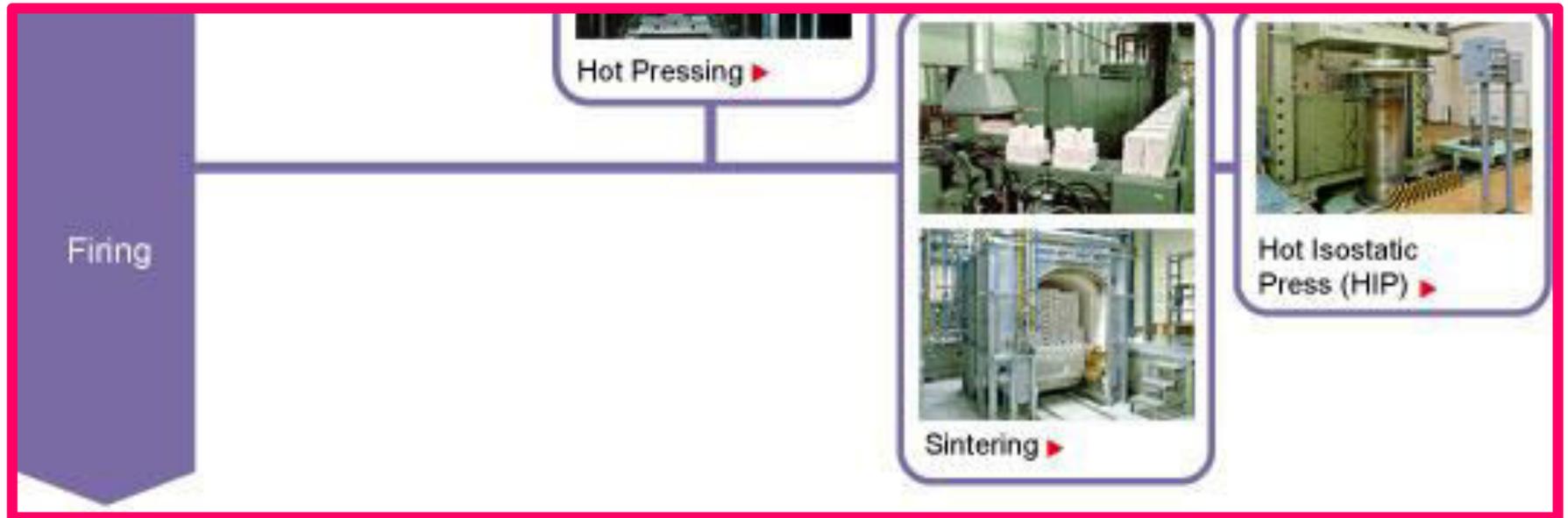


Metallization ▶



Bonding ▶

# Pressage et Frittage



# Produits Finis

Products



Products ▶

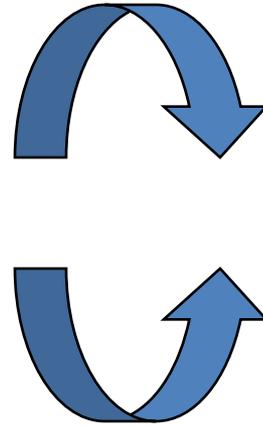
# Matières Premières utilisées

		Raw Materials	Chemical Formulae	
Oxydes		Barium Titanate	BaTiO <sub>3</sub>	Functional materials
		Lead Zirconate Titanate	Pb(Zr, Ti)O <sub>3</sub>	
		Ferrite	M <sup>2+</sup> O · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
		Alumina	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxide materials
		Forsterite	2MgO · SiO <sub>2</sub>	
		Zirconia	ZrO <sub>2</sub>	
		Zircon	ZrO <sub>2</sub> · SiO <sub>2</sub>	
		Mullite	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2SiO <sub>2</sub>	
		Steatite	MgO · SiO <sub>2</sub>	
		Cordierite	2MgO · 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 5SiO <sub>2</sub>	
Nitrures Carbures		Aluminum Nitride	AlN	Functional materials
		Silicon Nitride	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Structural materials
		Silicon Carbide	SiC	

# DE L'ELECTRONIQUE A LA MICROELECTRONIQUE

- La **mutation** à la **microélectronique** n'a été possible que grâce à la **nanoscience** et la technologie **CMOS** (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor) avec la contribution du **Chimiste** , du **Physicien** et de l'**Electronicien**.
- Les nouvelles technologies visent la **miniaturisation** des **circuits** intégrés avec incorporation de **films céramiques multifonctionnelles** ou systèmes « **smart** » dotés d'un « **QI** » très élevé.
- Les **systèmes smart** ou **intelligents** sont construits autour du tritype **capteurs-organe de contrôle central-actuateurs**.

CERAMIQUES  
ELECTRONIQUES



FORME MASSIVE

COUCHE MINCE

Pour les **applications**, la tendance est à l'élaboration de **films céramiques** à partir de **poudres nanométriques** en raison de la **miniaturisation** des  **systèmes et des machines**.

# **Techniques d'Elaboration de Films Céramiques**

- **Gravure sèche par plasma**
- **Sol-Gel (Solution - Gelation)**
- **CVD (Chemical Vapor Deposition)**
- **Implantation ionique**
- **MOD (Metal Organic Decomposition)**

# Composants Fonctionnels

- Les céramiques utilisées sont piézoélectriques, pyroélectriques, ferroélectriques ou ferromagnétiques . Ce sont des titanates ( $A_xTiyO_z$ ), niobates ( $A_xNbyO_z$ ) ou zirconates ( $A_xZryO_z$ ) de baryum ( $A=Ba$ ), de strontium ( $A=Sr$ ), de calcium ( $A=Ba$ ), de magnésium ( $A=Mg$ ), de lithium ( $A=Li$ ) ou de plomb ( $A=Pb$ ).
- Jusque là, les divers PZT ont dominés le marché des composants électroniques. Cependant, la présence de Pb devient une menace pour la santé et l'environnement.

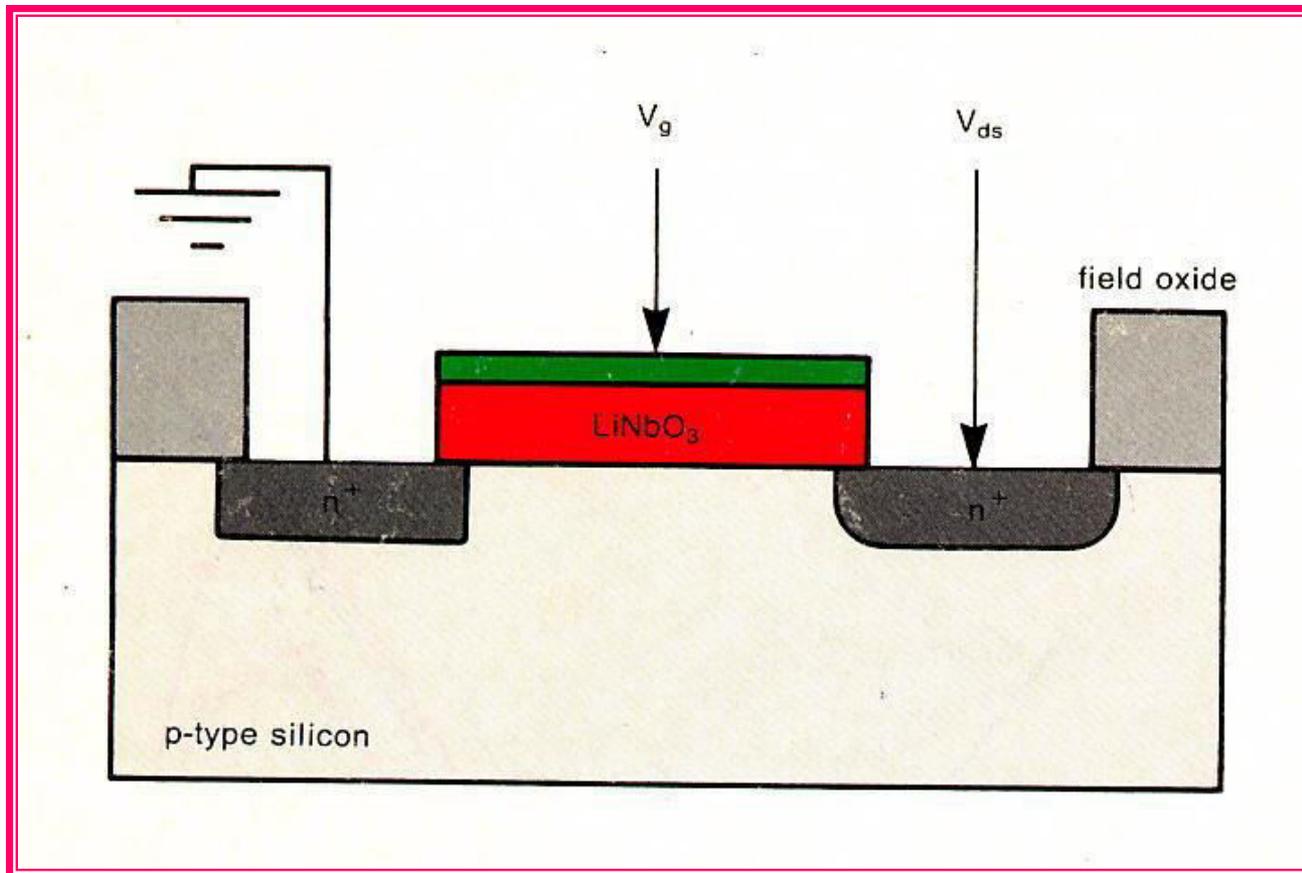
- Condensateurs (maximum de permittivité  $\epsilon'$ )
- Allumeurs automatiques et capteurs (effet piézoélectrique direct)
- Générateurs d'ultrasons à usage civil ou militaire (effet piézoélectrique inverse)
- Rétines pour télévision infrarouge (effet pyroélectrique)
- Modulateurs de signaux en télécommunication (effet électrooptique)
- Capteurs de stockage et traitement optique de l'information (effet photoréfractif )
- Mémoires d'ordinateurs (cycle d'hystérésis)

**APPLICATIONS**

# Ferroelectric Transistor

## $\text{LiNbO}_3$

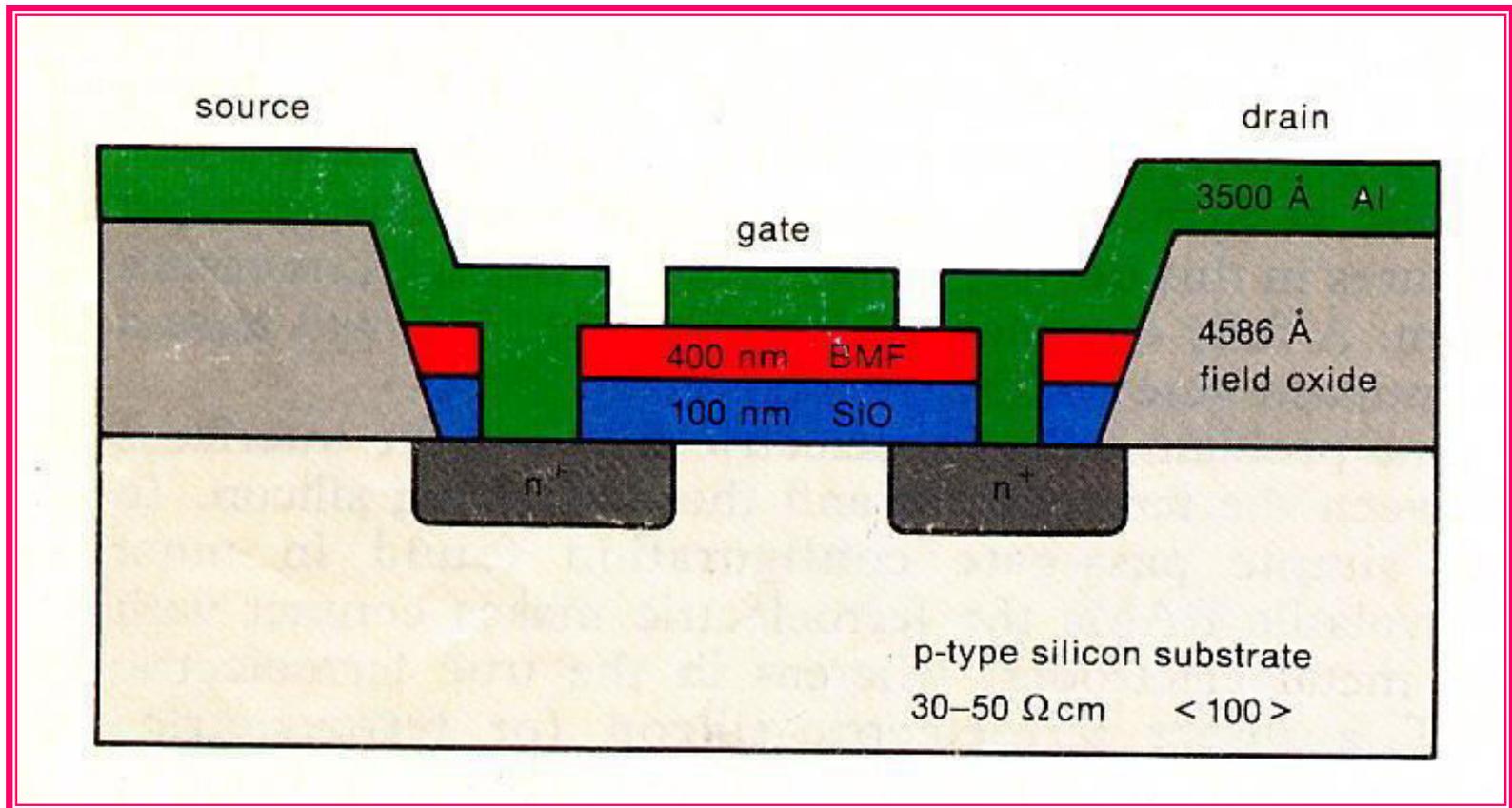
James F. Scott, Physics World, February 1995



# Ferroelectric Transistor

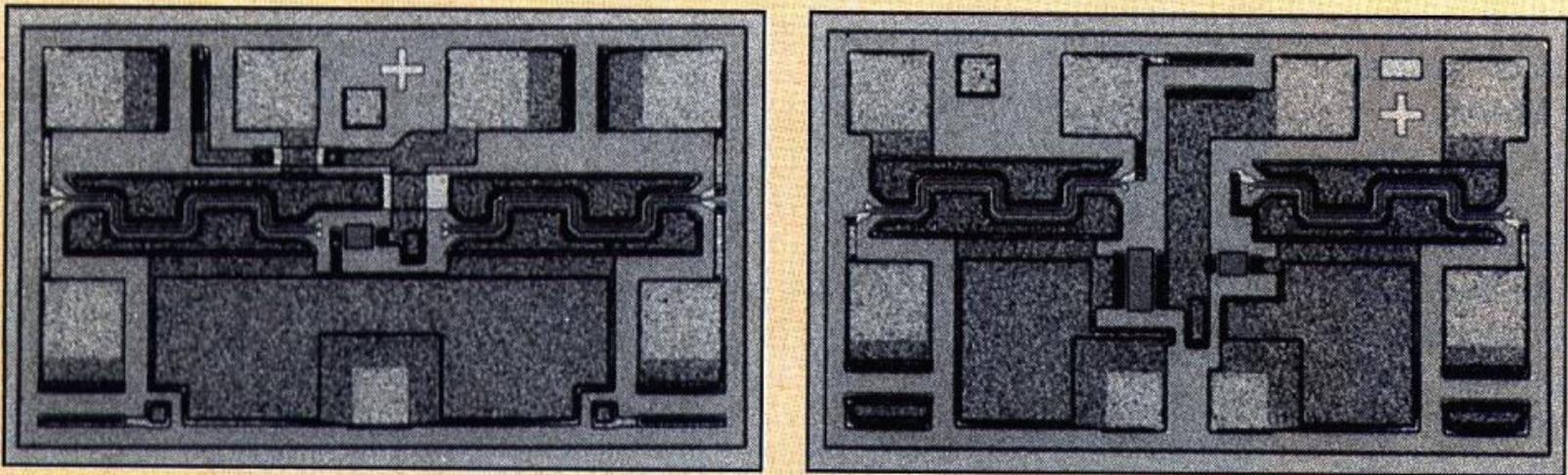
## BaMgF<sub>4</sub>

James F. Scott, Physics World, February 1995



# Monolithic integrated circuits (MMICs)

James F. Scott, Physics World, February 1995

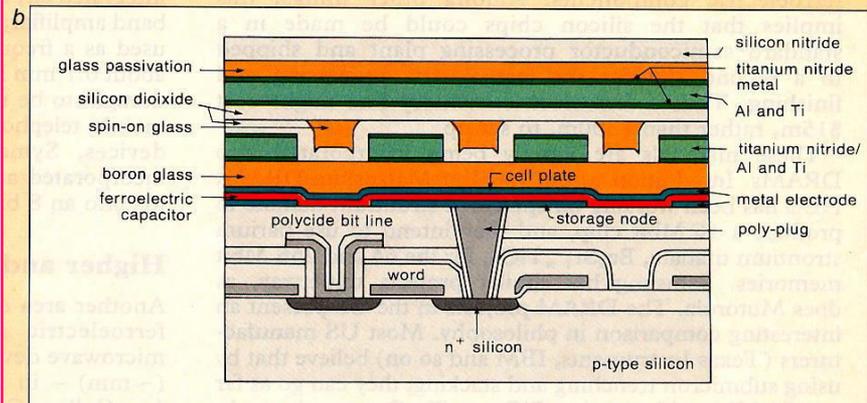
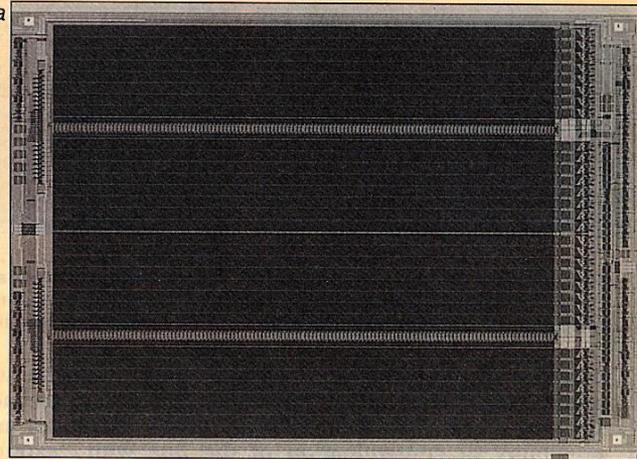


**2** Gallium arsenide microwave monolithic integrated circuits (MMICs) from Panasonic-Symetrix (chip and packaging are magnified by 100). The low-noise amplifier (left) and the integrated mixer and local amplifier incorporate barium strontium titanate capacitors.

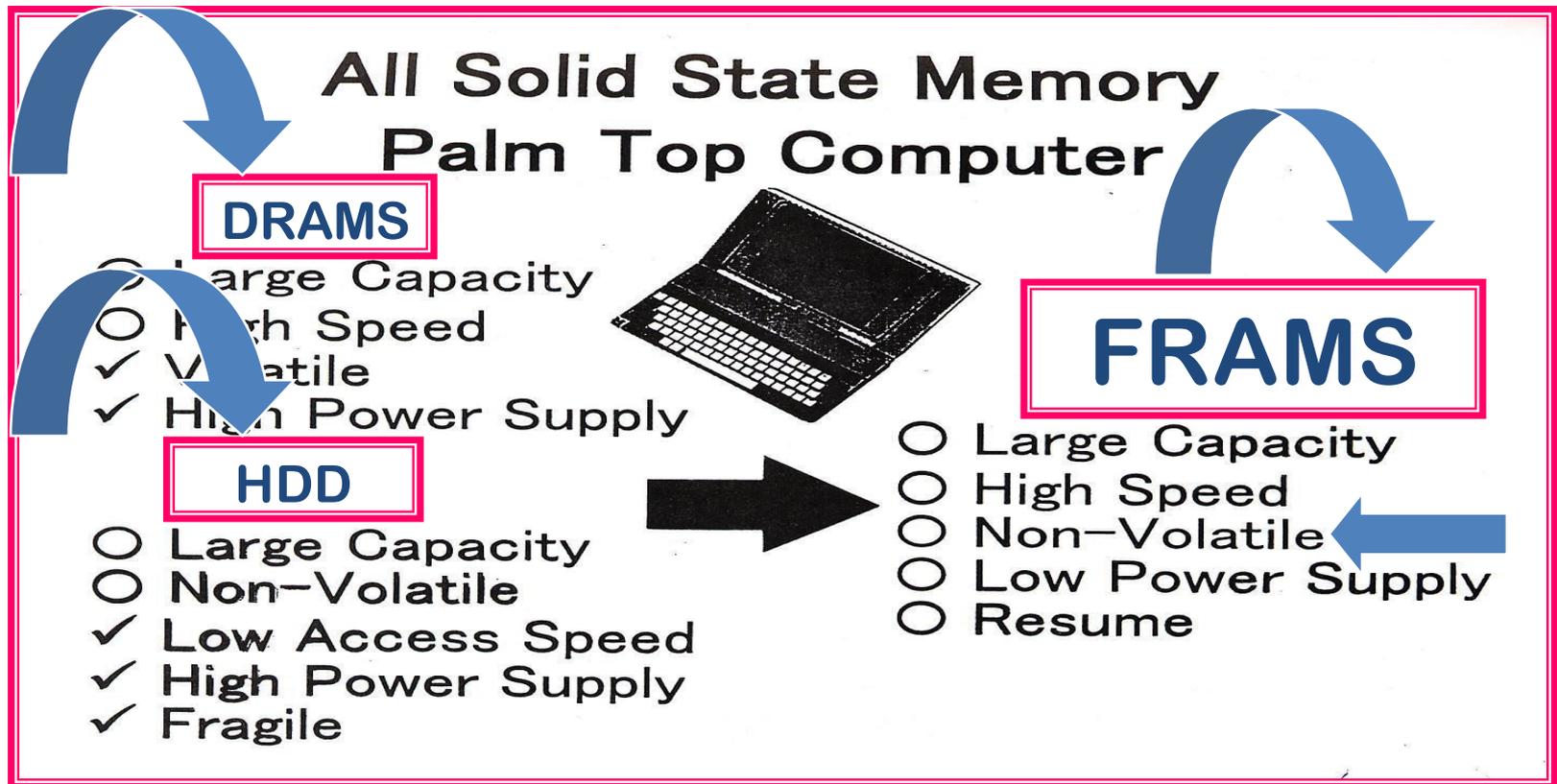
# FRAM $\text{SrBi}_2\text{NbTaO}_9$ 16 Mbit Matsushita-Symetrix

James F. Scott, Physics World, February 1995

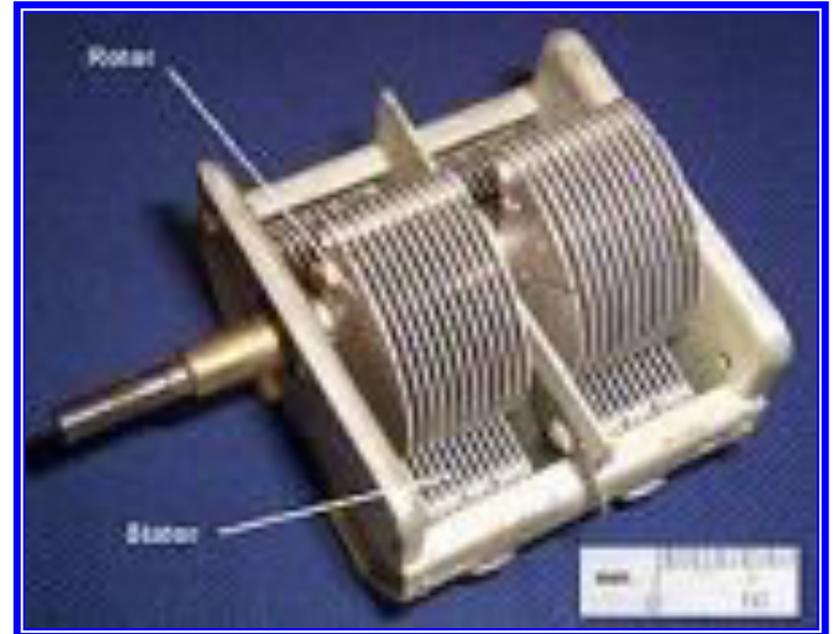
**1(a)** 256 Kbit nonvolatile random access memory (RAM) fabricated from the  $\text{SrBi}_2\text{NbTaO}_9$  family of materials by Matsushita-Symetrix.  
**(b)** Cross section of the design that will allow a 16 Mbit dynamic random access memory (DRAM) – the high-dielectric ferroelectric capacitor produces a large capacitance in a very small area.



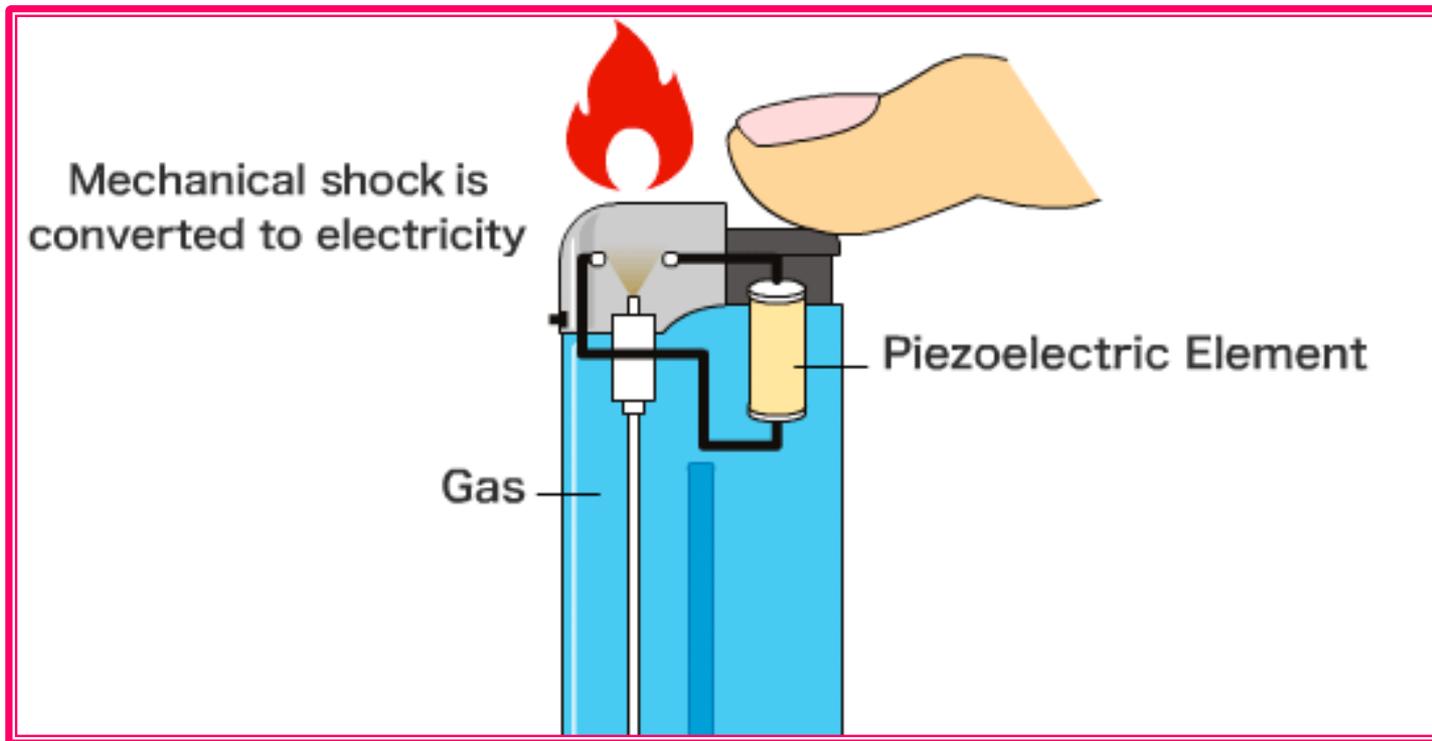
# T. Shiosaki, The recent progress in the research and development for ferroelectric memory in Japan (1997)



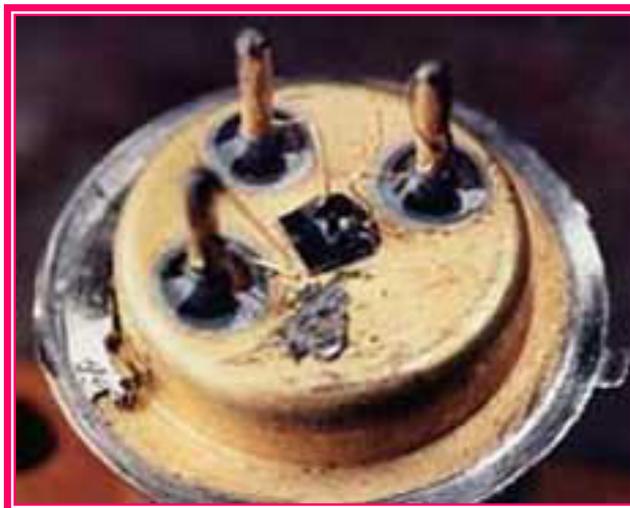
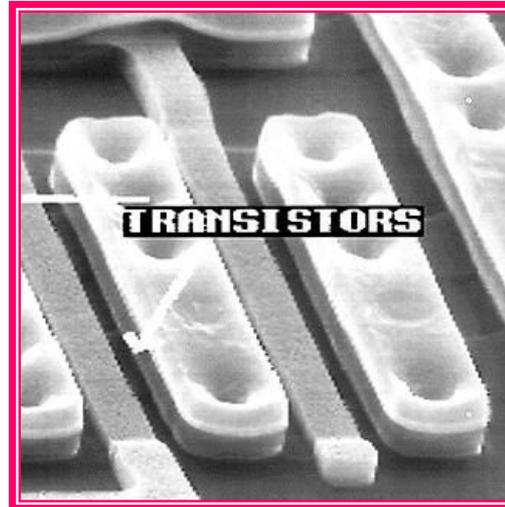
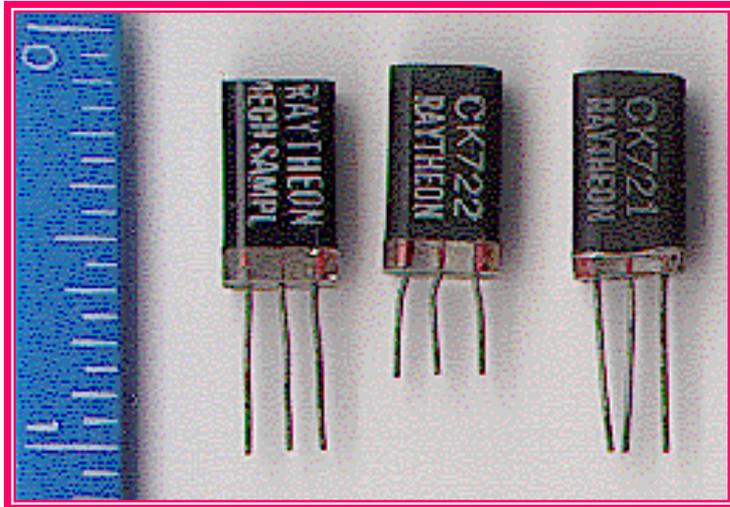
# Condensateurs



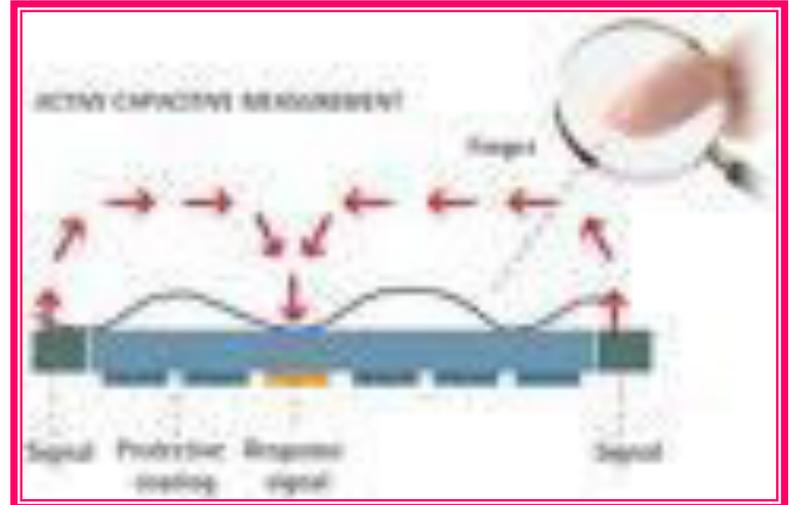
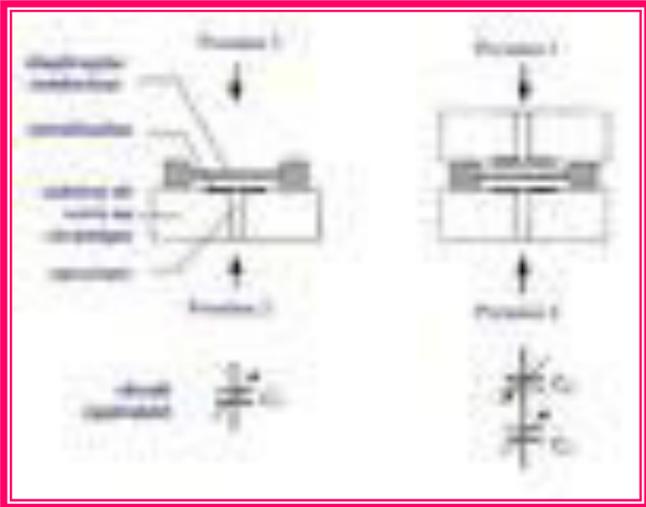
# Allumeur Automatique



# Transistors



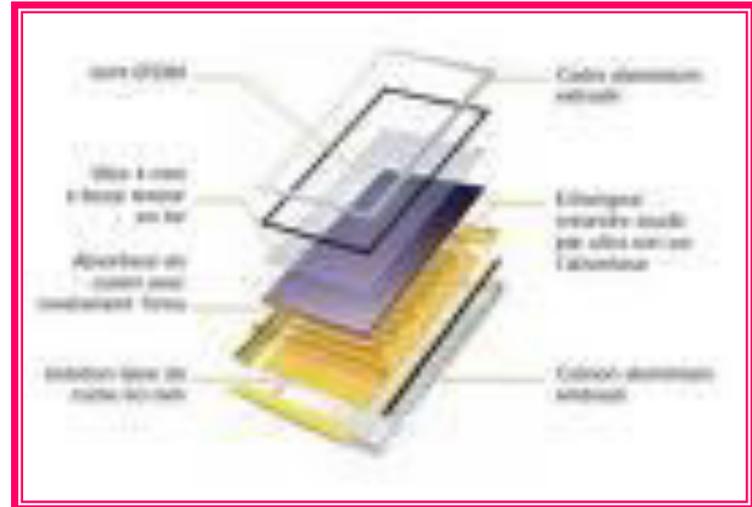
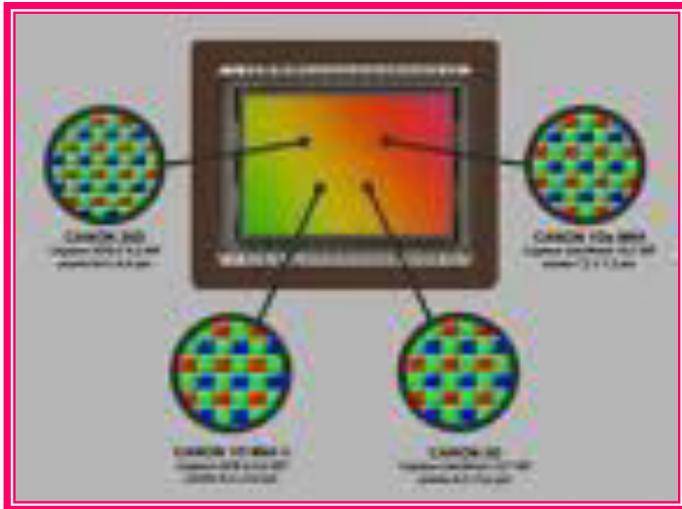
# Capteurs capacitifs



# Capteurs optiques



# Capteurs photos



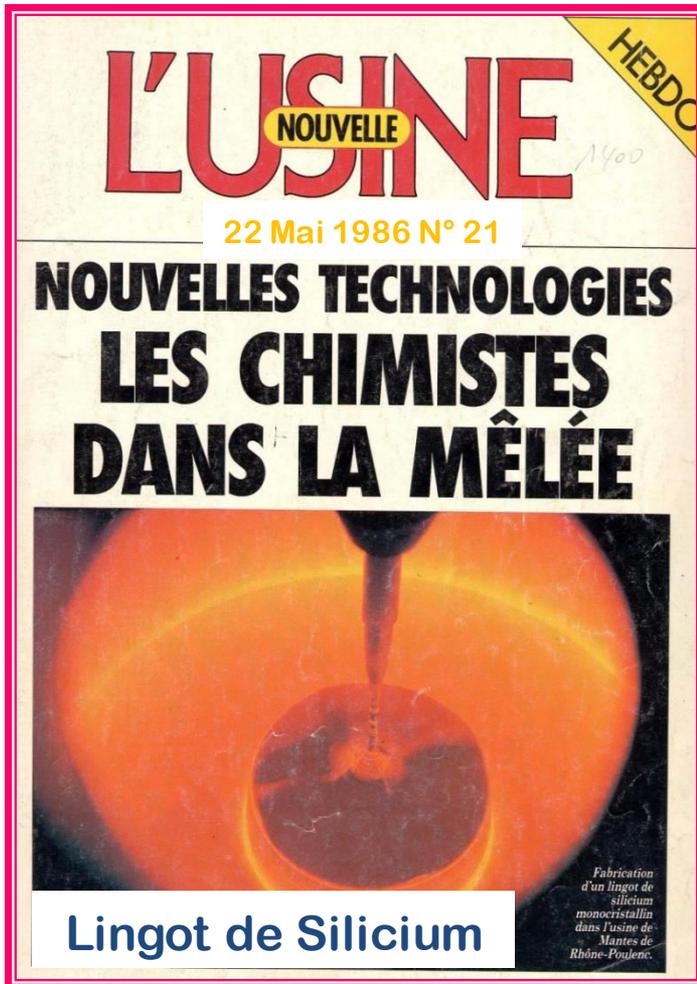
# Actuateurs







# La plus formidable mutation de l'Histoire de l'Industrie Chimique



- Association des grands groupes chimiques à travers le monde
- Investissement considérable dans l'électronique, l'optique, les télécommunications...
- Le Chimiste , grâce au travail de la matière à l'échelle nanométrique est devenu incontournable!

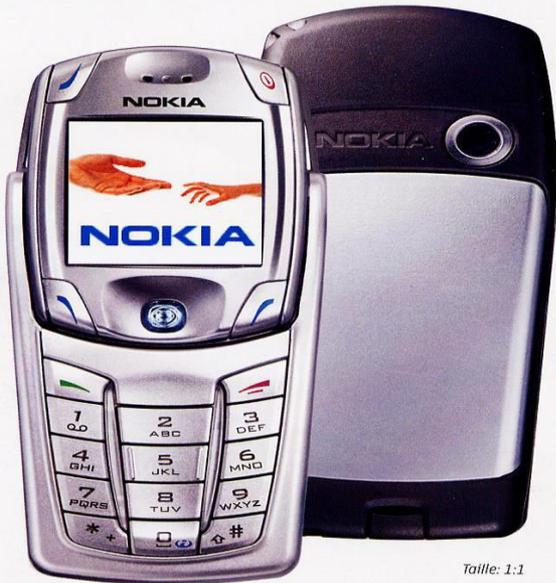
# Nouvelles Technologies de l'Information et la Communication (NTIC)

**NOKIA  
6822**

Clavier intégral rabattable  
E-mail, SMS, MMS, navigateur XHTML  
Appareil photos et vidéo intégrés  
Technologie sans fil Bluetooth

Connexions rapides via EDGE

Tri-bande pour une couverture réseaux globale  
(GSM 900/1800/1900)



Taille: 1:1

4 appareils en 1:

- Téléphone
- Appareil photo
- Vidéo
- Ordinateur

