

*Master I*

« *Valorisation des Ressources Minérales* »



# Verre &



# Céramiques

**UED 1.1**

**Nombre de crédits: 1    coefficient: 1**

**Dr H. BOUTEFNOUCHET**

# Les Céramiques

## Introduction (Propriétés et Microstructure)

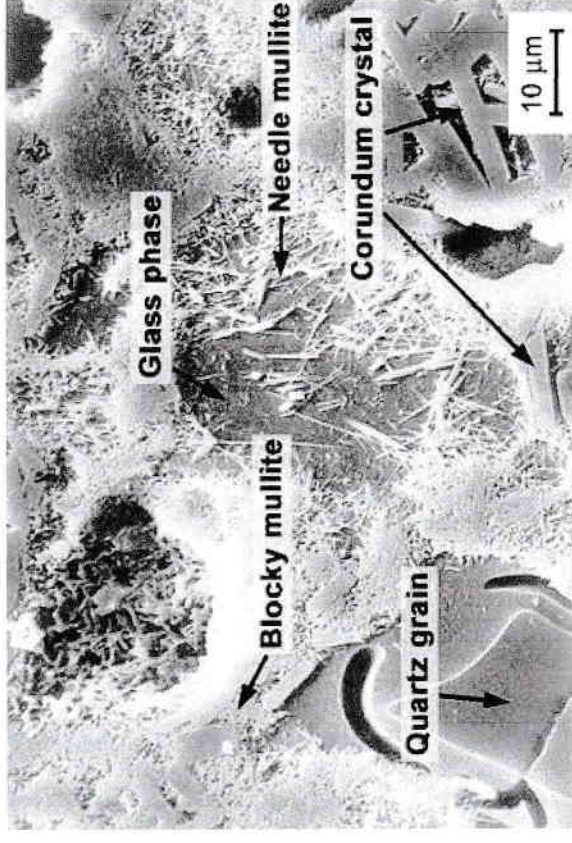
Les propriétés physiques, thermiques et chimiques des céramiques sont tributaires de la nature des liaisons interatomiques et de leur structure cristalline (*revenir à la partie généralités-Propriétés des céramiques*).

Une autre caractéristique importante de céramiques: Leur microstructure qui dépend, outre des constituants (matières premières employées), des méthodes de fabrication des céramiques qui déterminent la répartition des différentes phases en présence.

La microstructure joue un rôle très important sur les propriétés des céramiques notamment les propriétés mécaniques. Ces dernières déterminent les applications des matériaux céramiques élaborés.

Les céramiques qui, fabriquées à partir de matières premières qui n'ont subi que peu de transformations sont hétérogènes et contiennent de nombreuses impuretés. Après une mise en forme à l'état plastique (par exemple dans le cas des céramiques traditionnelles), le produit est cuit. Puis à haute t° fritté.

## Microstructure d'une porcelaine



Source: [http://www.keramverband.de/brevier\\_eng/3/4/1/3\\_4\\_1.htm](http://www.keramverband.de/brevier_eng/3/4/1/3_4_1.htm)

Toutes les céramiques ne sont pas obtenues par cuisson et frittage telles que le plâtre, dont la prise se fait par réaction chimique. Les matériaux obtenus par fusion et solidification, sont peu nombreux (matériaux réfractaires électrofondus, émaux). La porosité de ces matériaux est souvent nulle.

# Céramiques Traditionnelles

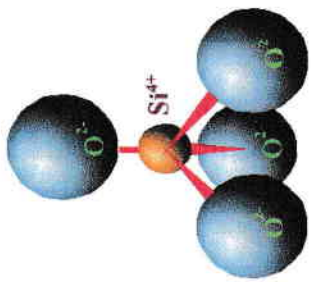
On obtient les céramiques dites « traditionnelles » par cuisson, à partir de l'argile, souvent employée telle quelle, de sable et de feldspath .

Essentiellement silicatées , ces matériaux sont caractérisés par leur hydroplasticité. Ils sont poreux et comportent des phases amorphes et des phases cristallines.

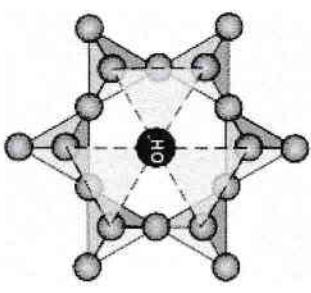
Les argiles, formées de grains très fins de **silicates d'aluminium hydratés**, sont des composés ternaires:  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  et  $H_2O$

Le Kaolin est une argile qui sert à la fabrication de la porcelaine ; sa composition est  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ . Dans les argiles, on retrouve souvent des impuretés, sous forme d'oxydes métalliques ( $CaO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$ , etc.) qui exercent une influence sur la couleur du produit final.

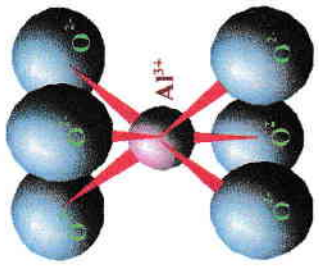




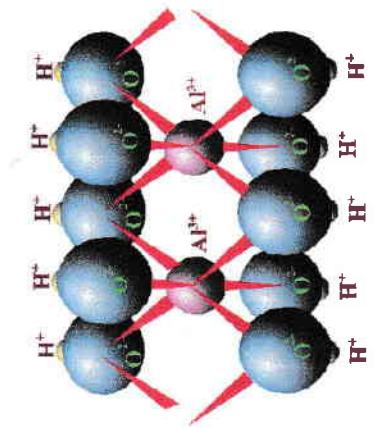
structure tétraédrique  
d'un silicate  $(SiO_4)^{4-}$



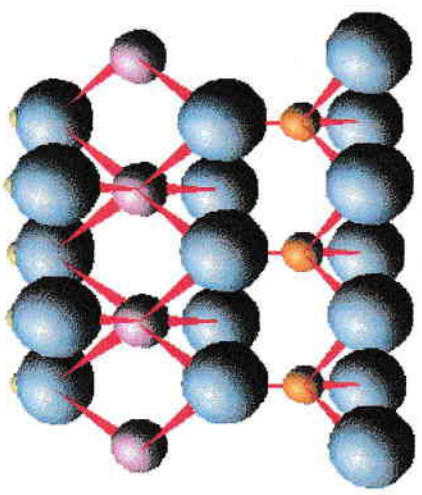
Anneau de silicates  
avec groupement OH au centre



Structure octaédrique



Couche octaédrique vue de côté



feuillelet avec combinaison de la couche de tétraèdres et d'octaèdres

Source: <https://web.viu.ca/earle/geol312/USC-anderson-clays.pdf>

## Composition chimique des argiles

Selon un schéma très simplifié, les argiles peuvent être définies comme un mélange:

✂ de minéraux argileux, en général Kaolinite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

✂ de micas, en général muscovite ( $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

✂ du quartz ( $\text{SiO}_2$ )

✂ D'autres minéraux contenant du Fe, Ti, Mg, etc.

Plusieurs méthodes s'offrent pour la détermination des minéraux constituant les argiles à savoir: l'analyse thermique différentielle, l'examen roentgenographique, l'analyse par diffraction des rayons X; méthodes complétées généralement par l'analyse chimique, l'analyse granulométrique et la microscopie optique.

# Kaolinite

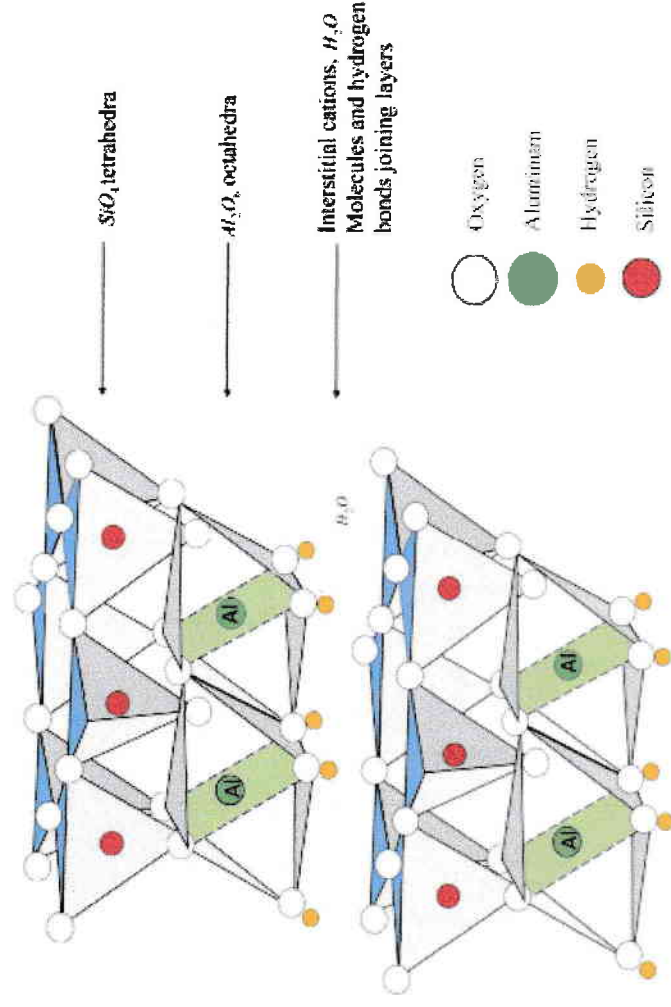
## $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

La composition chimique (théorique) de la kaolinite pure est :

$\text{SiO}_2 = 46.55 \%$  mass.

$\text{Al}_2\text{O}_3 = 39.49 \%$  mass. et

$\text{H}_2\text{O} = 13.96 \%$  mass.



Source: <https://www.alamy.com/kaolinite-image66728053.html>

En présence d'eau, les particules d'argiles forment une suspension colloïdale qui rend le mélange plastique.

Le sable siliceux est ajouté à l'argile en tant que matière dégraissante. Il forme un composé réfractaire qui ne subit aucune transformation au cours de la cuisson, mis à part des transformations cristallographiques. Il modifie la plasticité et le comportement des argiles au séchage et à la cuisson.

Le troisième constituant des céramiques traditionnelles est le feldspath sodiques  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  ou potassique  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$

Les feldspaths sont des fondants : Les feldspaths sont à l'origine des phases vitreuses.

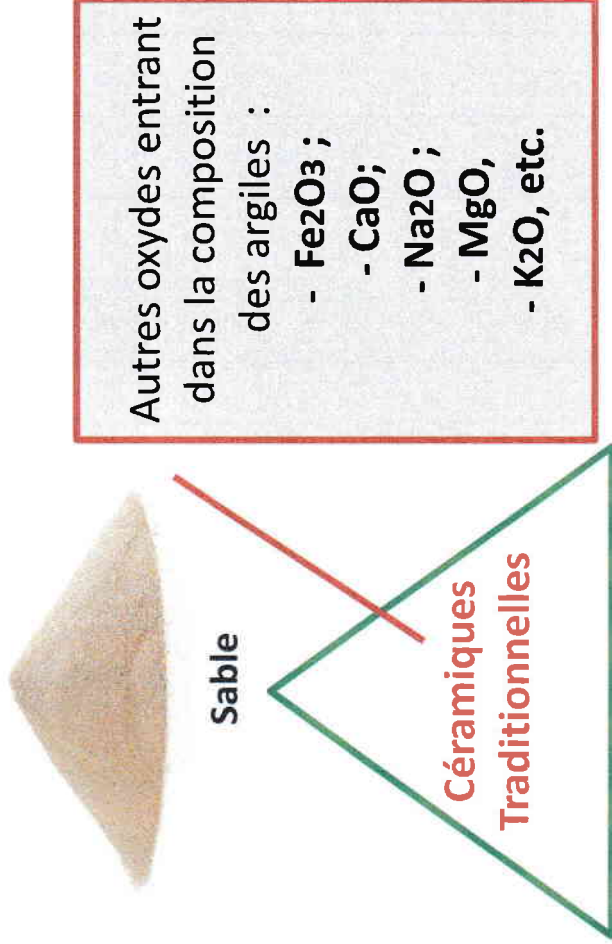
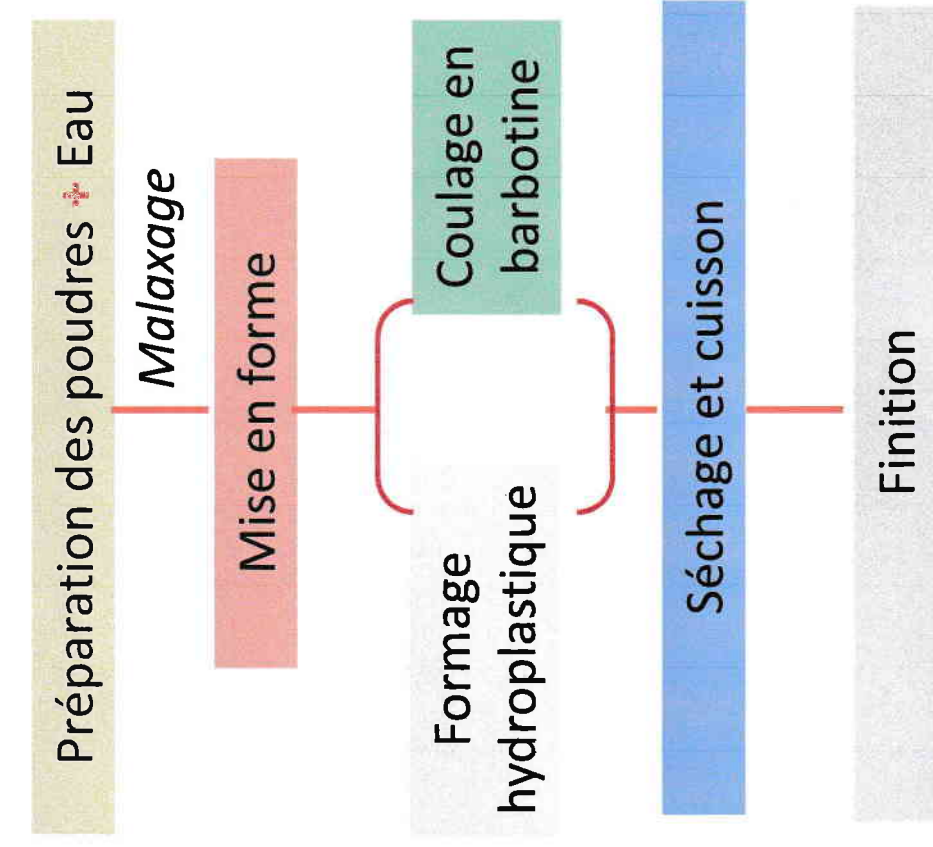
Au cours de la cuisson, à des  $t^\circ$  variant de 850 à 1400 °C ils deviennent liquide, liant les particules d'argiles et de silice et réduisant ainsi la porosité.

La proportion des phases vitreuses dépend de la quantité de feldspath ajoutée. La porosité est fonction de la température de cuisson et de la proportion des phases vitreuses.



## Matières premières naturelles sous forme de poudre

## Etapes de Fabrication



Argiles : kaolinite  
 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$



Feldspath : orthose  
 $KAlSi_3O_8$



# Préparation des matières premières

Les constituants du mélange minéral (association complexe de plusieurs minéraux) influent sur:

- Le comportement du mélange pendant la mise en forme
- Les traitements thermiques des céramiques,
- Les caractéristiques des produit finis.

Les matières premières utilisées, généralement livrées en bloc, devraient subir au préalable un traitement (concassage et/ou broyage) destiné à réduire leurs dimensions.

Un tamisage de la poudre est nécessaire pour que les grains aient une distribution granulométrique bien définie pour un compactage approprié et une mise en forme ultérieure.

La morphologie des grains (distribution granulométrique dans la masse, forme, agglomération, etc.), influence considérablement la structure de la céramique.

## Mise en forme (*méthodes manuelles et mécanisées*)

Les caractéristiques des argiles sont :

La plasticité → Possibilité de façonnage.

Le retrait à l'air → Diminution de volume pendant le séchage (élimination de l'eau libre).

Le comportement thermique pendant la cuisson → Transformations et formation de minéraux, Perte de plasticité et retrait à la cuisson.

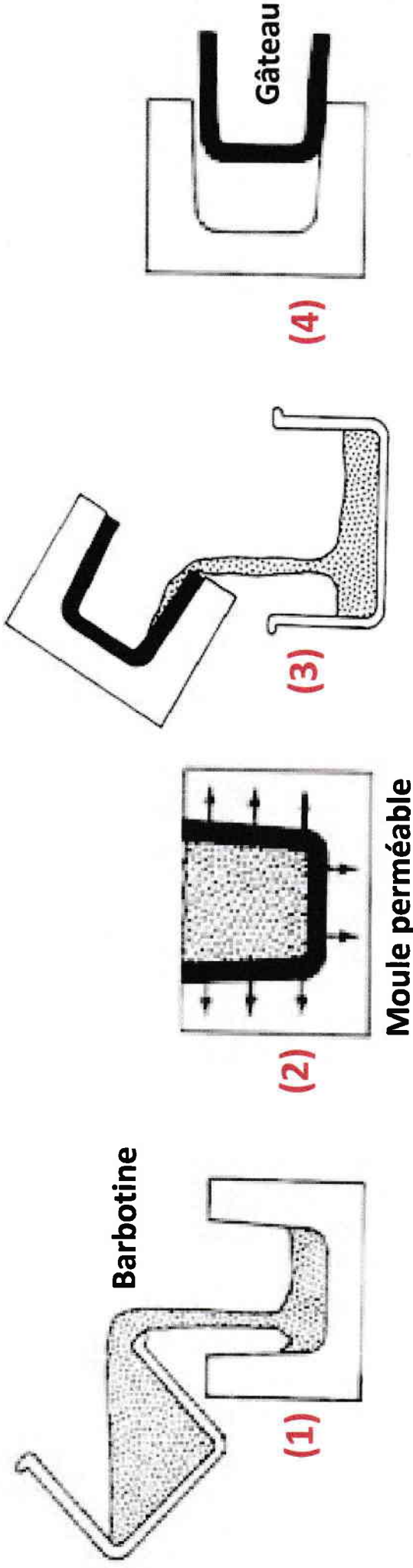
La mise en forme des céramiques traditionnelles peut se faire à partir:

✦ d'une suspension (voie humide) → **barbotine** → **gâteau (ou cake)**

✦ d'une pâte plastique (voie semi-humide) → **teneur en eau: 18-30 %**

✦ de granulé (voie sèche) → **faible % en eau** → **mise en forme de carreaux de sol**

## Exemple de Coulage en barbotine

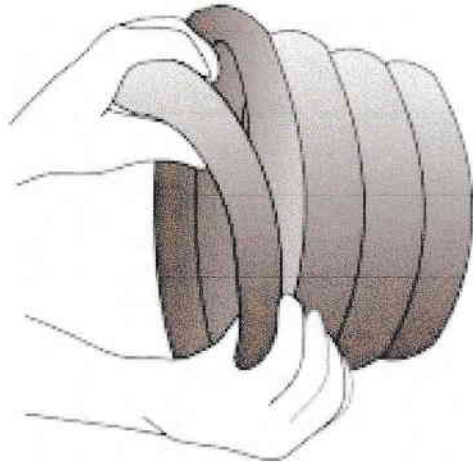


La barbotine : suspension aqueuse de matières premières minérales utilisée pour la préparation des céramiques par les procédés de coulage en moules poreux et coulage sous pression.

- (1) Coulage de la barbotine dans un moule
- (2) Formation d'un produit compact au contact du moule
- (3) Évacuation de la barbotine excédentaire
- (4) Démoulage après séchage partiel puis séchage

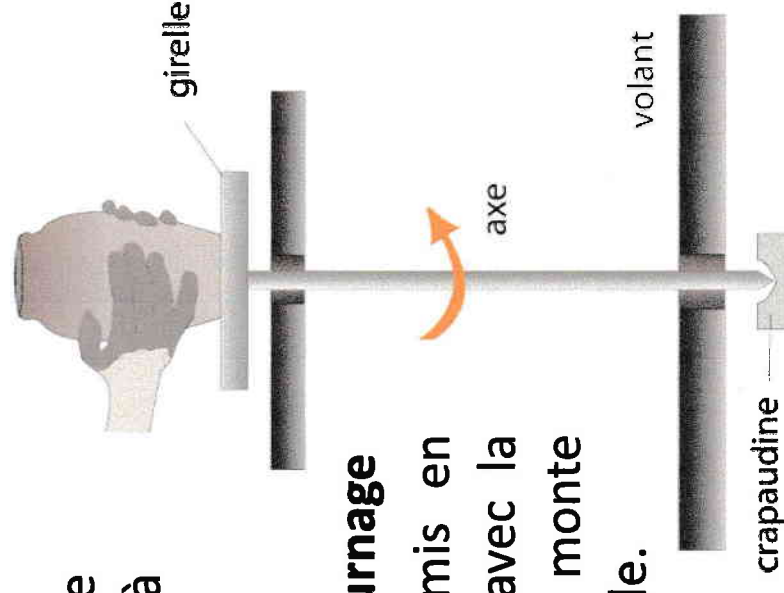


## Exemples : Façonnage par voie pâteuse



### Le modelage

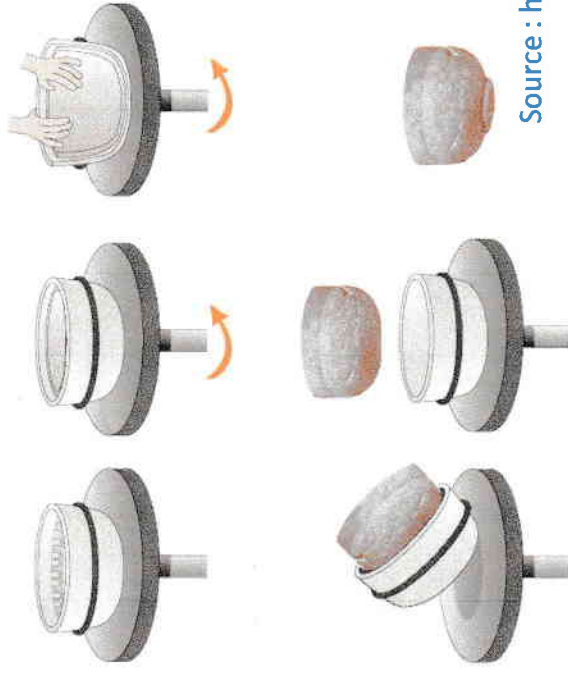
C'est la méthode la plus ancienne qui consiste à façonner l'argile à la main de manière à obtenir la poterie désirée.



### Le tournage

À l'aide d'un plateau circulaire mis en rotation sur un axe et actionné avec la main ou avec un bâton, le potier monte son vase à partir d'une motte d'argile.

Source : <http://www.archeologiesenchantier.ens.fr/spip.php?article26>



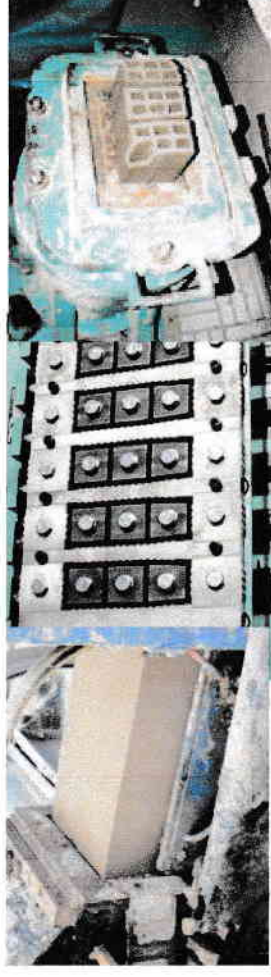
## Le moulage

Un moule, de forme voulue, est tourné. Avant séchage, on applique à l'intérieur des poinçons avec des décors en reliefs. On dispose de la pâte d'argile sur les parois du moule qui pénètre dans les creux. Au démoulage, les décors apparaissent alors en relief sur la pièce définitive.

Source : <http://www.archeologiesenchantier.ens.fr/spip.php?article26>

## L'extrusion

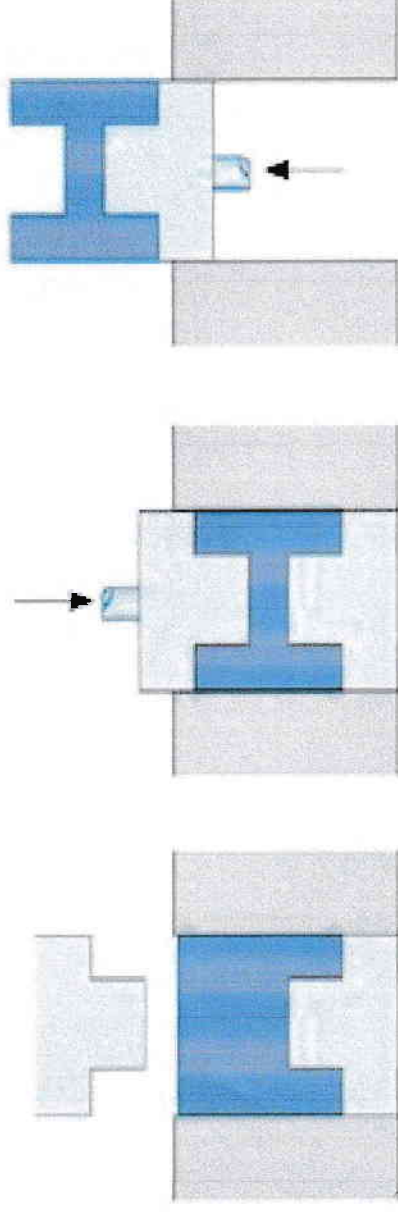
La pâte plastique est comprimée et propulsée de manière à s'écouler au travers d'une filière. Cette dernière est une sorte de moule sans fond qui donne la section désirée à la pâte à la sortie de l'extrudeuse.



## **Exemple de granulés: pressage uniaxial**

Le pressage à sec est une méthode de mise en forme de pièces céramiques de géométrie relativement simple.

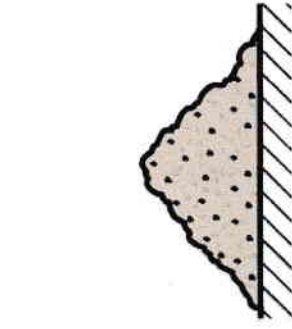
Exemple de pressage uniaxial dans une seule direction (unidirectionnel)



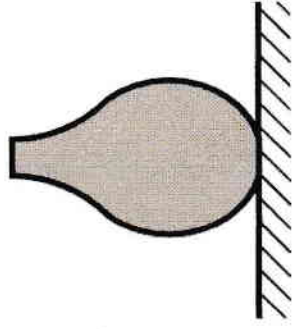
<https://slideplayer.fr/slide/13316438/>



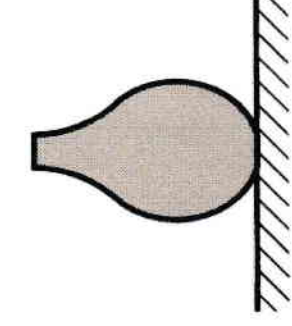
# Traitements thermiques des céramiques traditionnelles



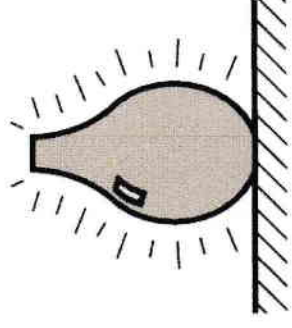
Préparation des poudres  
du mélange minéral



Façonnage de la pâte  
céramique

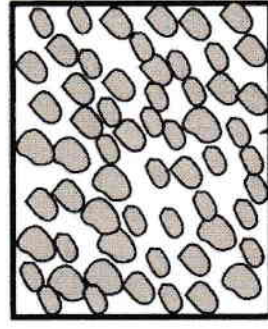


Séchage

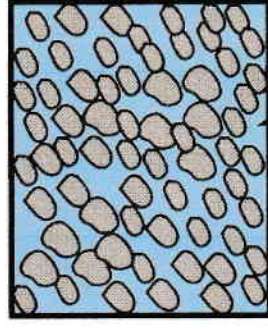


Cuisson

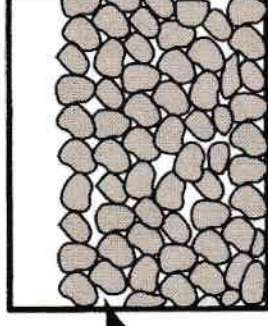
Poudres libres



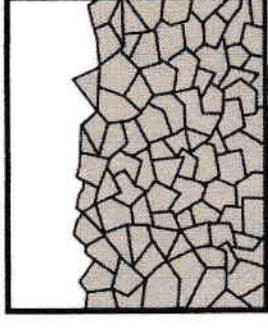
Argile + Eau



Pièce séchée



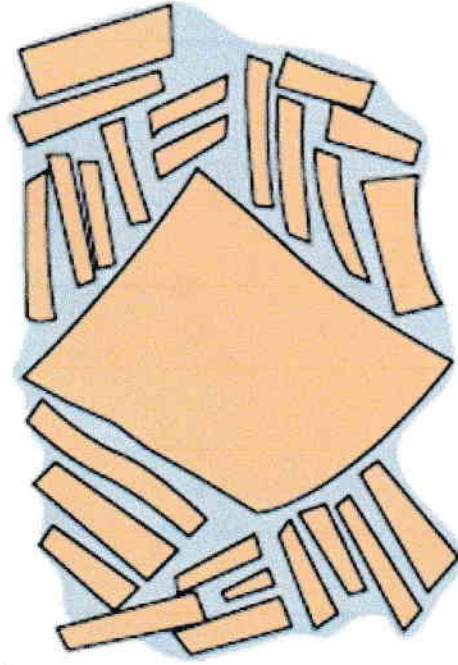
Pièce cuite



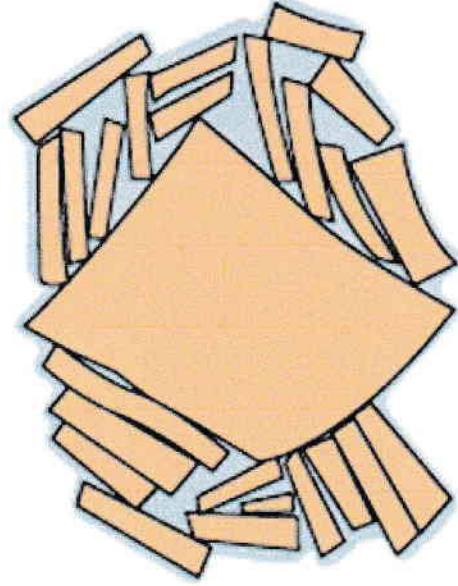
Source : <https://slideplayer.com/slide/4616756/>



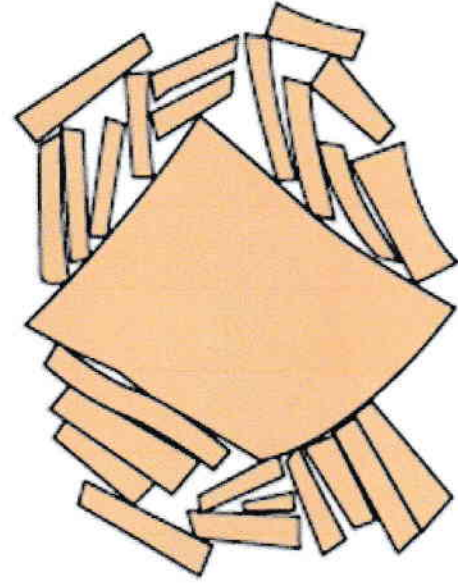
# Séchage



Objet  
humide



Objet  
partiellement  
humide



Objet  
complètement  
sec

D'après R. Lindeke « Metal Ceramic and Glasses Designation & Processes »

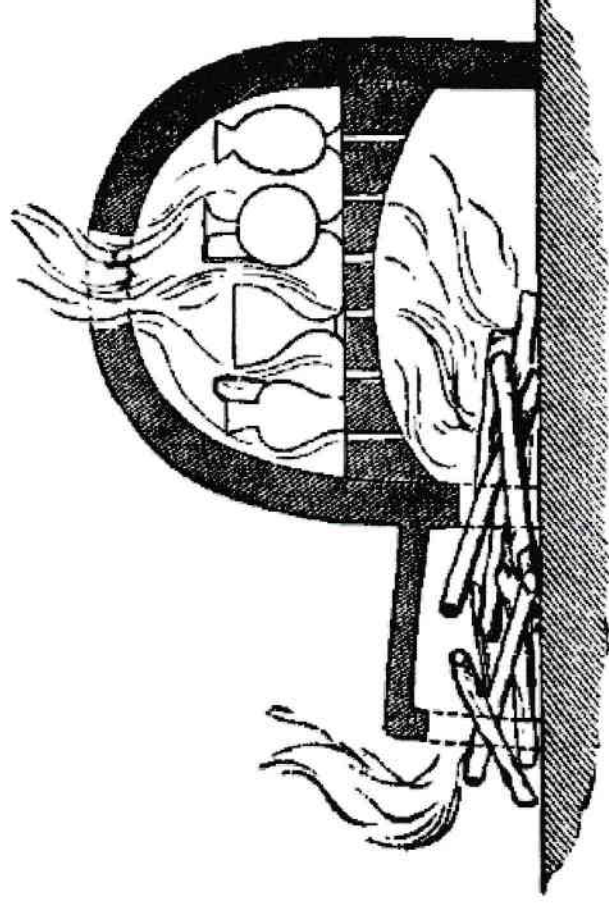
## Cuisson

Après le séchage, les pièces à base d'argile sont cuites. Leurs caractéristiques sont très dépendantes des conditions de cuisson.

La température dépend du mélange initial utilisé et des propriétés recherchées. Elle se situe entre 850 °C pour les terres cuites et plus de 1400 °C pour obtenir certaines porcelaine alumineuses.

La cuisson a pour but d'augmenter la masse volumique et la résistance mécanique tout en réduisant la porosité.

Image d'un ancien four  
de poterie grecque



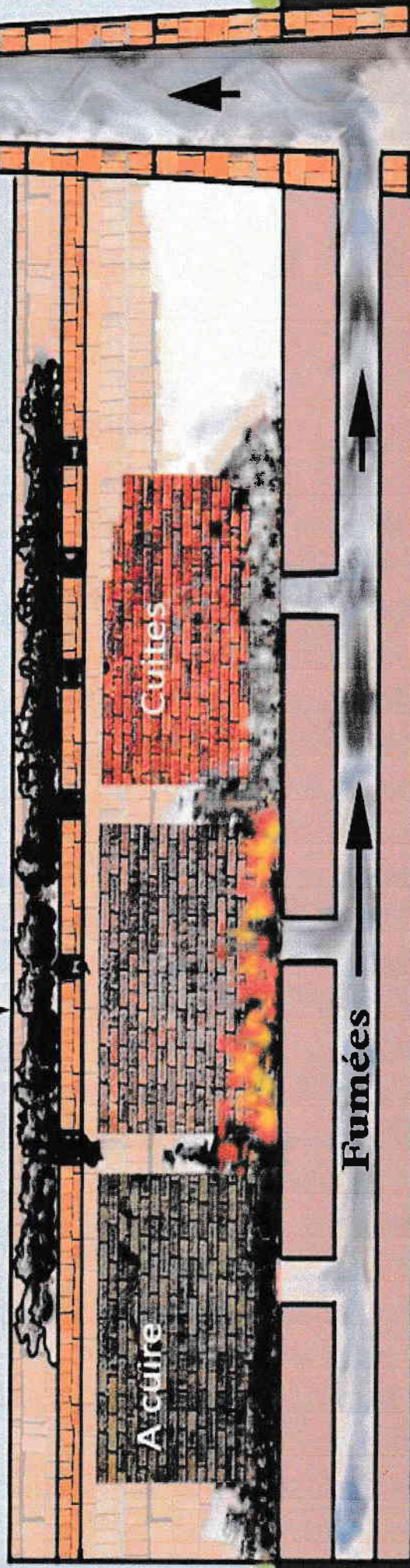
Source : <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:C%2BBB-Pottery-Fig9-EarlyGreekPottersKiln.PNG>



# Coupe d'un couloir de cuisson (Briqueterie)

Source: <http://baguenaudes.net/tag/vestiges-industriels/>

Coke

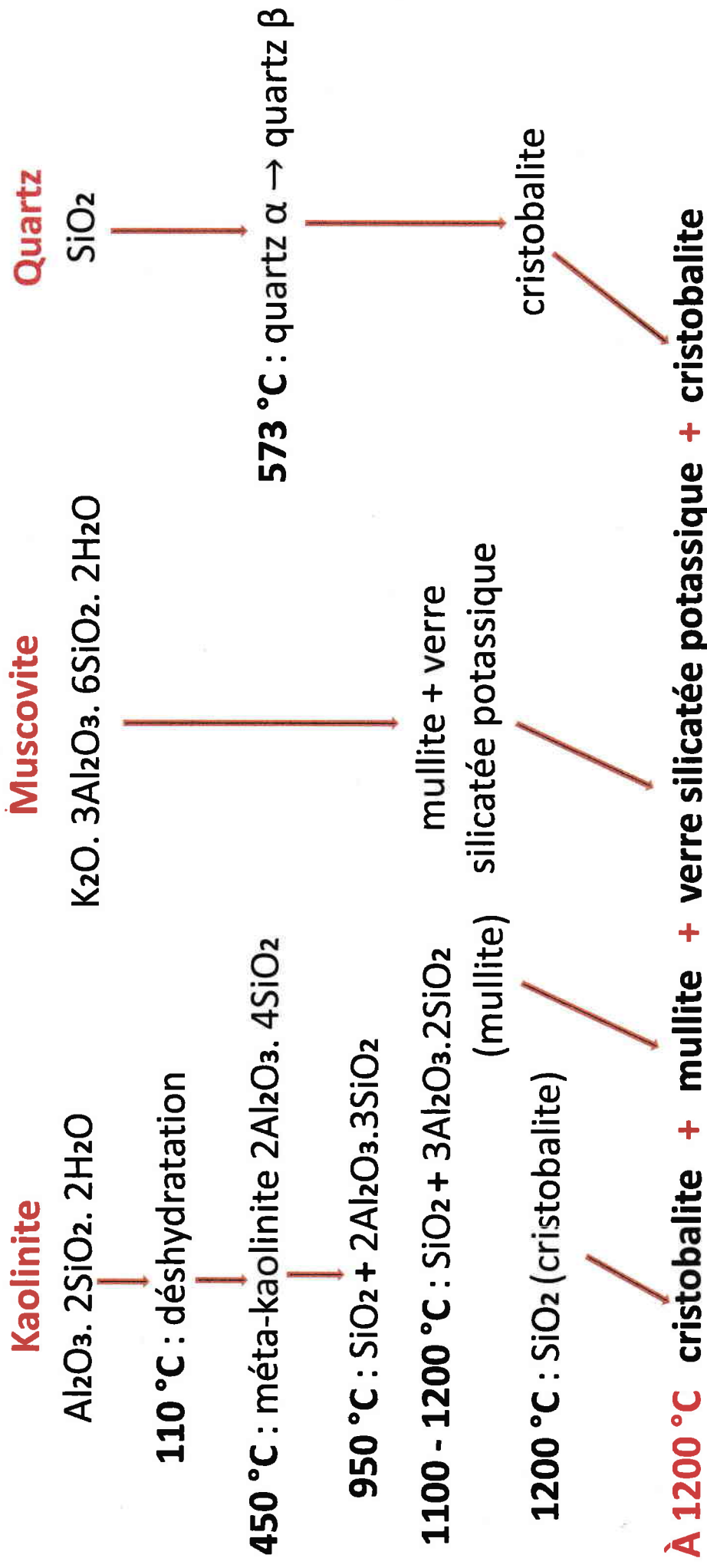


Fumées

Baguenaudes

# Comportement des argiles à la cuisson

Les transformations peuvent être schématisées en se référant aux 3 composants des argiles





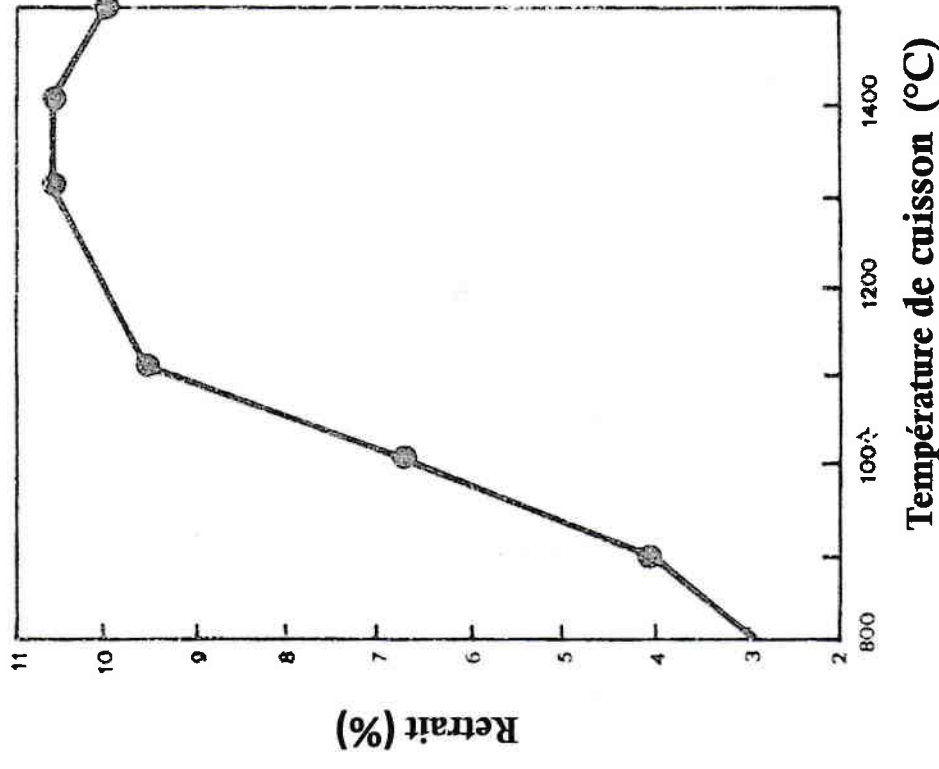
## **Les paramètres de cuisson**

⚡ La température maximale atteinte agit à la fois sur la viscosité du flux et sur la nature des phases cristallisées formées. La vitesse d'écoulement du flux est un paramètre déterminant du frittage (page 25)

⚡ La vitesse de montée en température est un paramètre important du cycle de cuisson

⚡ L'Atmosphère de cuisson: oxydante (excès d'air) ou réductrice et cela pour atténuer la coloration due aux ions fer.

Comportement type d'une argile pendant la cuisson



# Types de céramiques traditionnelles (Produits à base d'argiles)

Types	Caractéristiques générales	Exemples d'utilisation
<b>Terres cuites</b>	Porosité: 15 à 30 % T° de cuisson: 950 à 1050 °C	Briques, Tuiles, Conduits de fumée, Poterie,...
<b>Faïences</b>	Porosité: 10 à 15 % Surface émaillée; opaques. T° de cuisson: 950 à 1200 °C	Equipements sanitaires Vaisselle Carreaux, ...
<b>Grès</b>	Porosité: 0.5 à 3% Surface vitrifiée T° de cuisson: 1100 °C à 1300 °C	Carreaux de sols Tuyaux Appareils de chimie Equipements Sanitaires,...
<b>Porcelaines</b>	Porosité: 0 à 2 % Surface vitrifiée ou non vitrifiée; translucides T° de cuisson: 1100 °C à 1400 °C	Vaisselle Appareils de chimie,...

# L'émaillage

Certains produits de céramiques traditionnelles sont recouverts d'une pellicule vitreuse d'émail. Cette pellicule d'environ 200  $\mu\text{m}$  permet de masquer la porosité du tesson (appellation d'un pièce après cuisson), de rendre la surface lisse et brillante, d'améliorer la résistance chimique et l'esthétique de la pièce.

La couche d'émail, est obtenue à partir d'un mélange de composition plus ou moins riche en silice. Ce mélange doit former un liquide nappant pendant le traitement thermique d'émaillage et un verre au refroidissement.

Les différents types d'émaillage sont:

**Email** : opaque, blanc ou coloré

**Couverte** : transparente, cuite à même température que le tesson

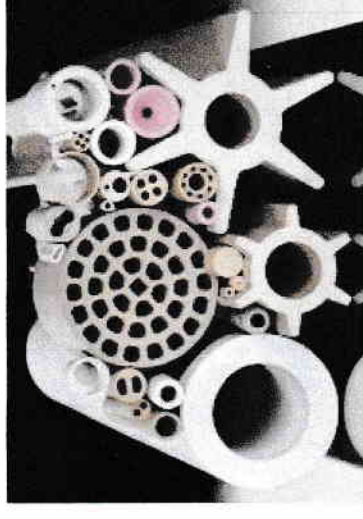
**Glaçure** : transparente, cuite à température inférieure à celle du tesson

# Céramiques Techniques

A coté des céramiques traditionnelles, on rencontre une grande variété de céramiques techniques indispensables à la réalisation d'un grand nombre d'activités technologiques dans les secteurs des plus divers : mécanique, électrotechniques, électronique, chirurgie, industrie nucléaire, etc.



Dans la plus part des cas, ces céramiques sont élaborés avec soins, depuis le choix et le traitement des matières premières (naturelles ou synthétiques) jusqu'aux étapes finales de fabrication.



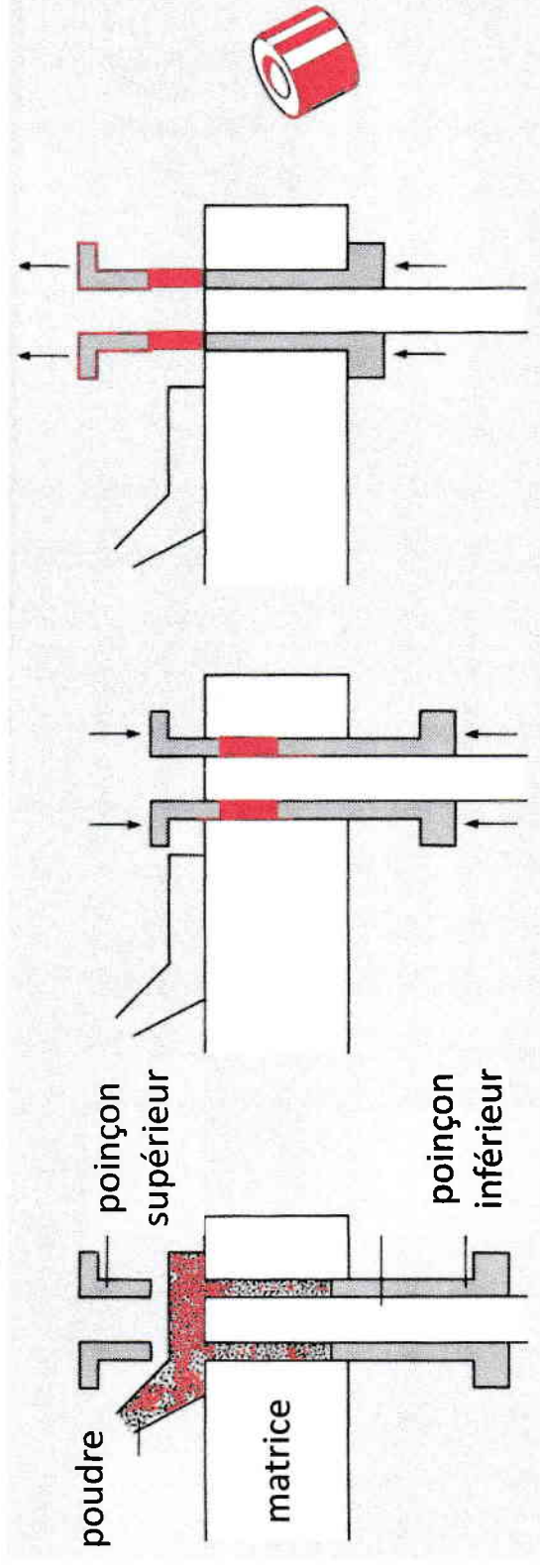
Plusieurs techniques d'élaboration sont utilisées pour la conception et la fabrication des céramiques techniques. On se limitera, dans ce cours, à la synthèse à partir de poudres: compaction et frittage



## ***Compaction des poudres***

Les céramiques techniques fabriquées à partir de poudres prévoient généralement 2 stades lors de leur fabrication, celui de la compaction des poudres (pures et finement broyées) et celui du frittage proprement dit.

La technique est analogue à celle dans le cas des Céramiques traditionnelles. Elle consiste à compacter, sous pression, une quantité de poudre afin de lui donner une forme précise.



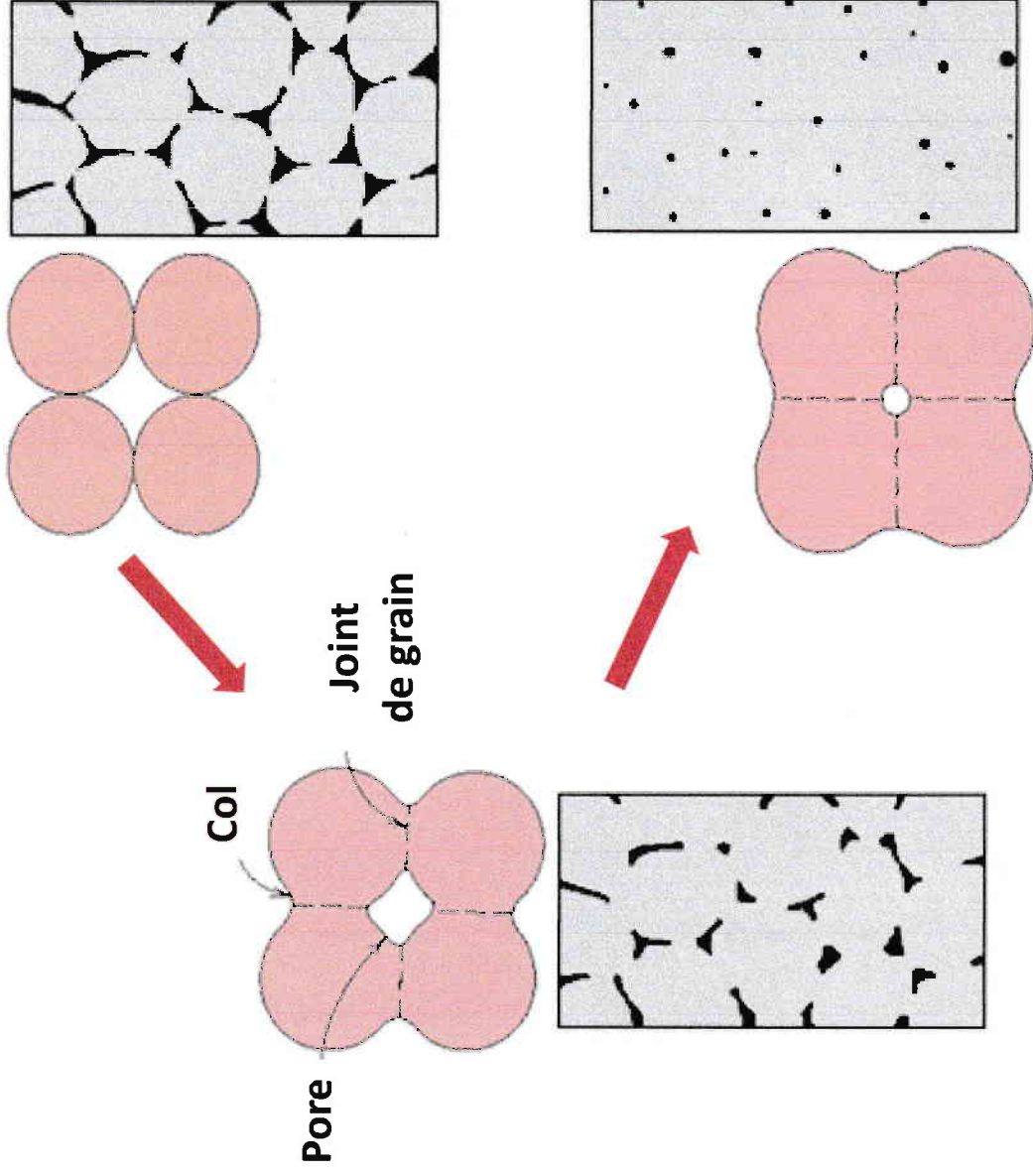
Source : <https://www.slideserve.com/Thomas/metals-vs-ceramics>

## **Frittage**

Après la compaction les grains se touchent..

Au début du frittage, il se forment des cols entre les particules en contact avec les grains adjacents ainsi que des surfaces appelées joints de grains et un pore entre les grains.

Ensuite la taille des pores diminue, et leur forme devient sphérique à mesure que se poursuit le frittage.



Source : <https://www.pm-review.com/introduction-to-powder-metallurgy/sintering-in-the-powder-metallurgy-process/>

## Exemples de céramiques techniques: Abrasifs et Outils de coupe

les rôles des abrasifs et des outils de coupe sont analogues : dans les deux cas, un matériau très dur est utilisé pour enlever des copeaux d'un matériau moins dur.

Les abrasifs, sont des particules géométriques irrégulières, mais à arêtes vives, qui agissent sur le matériau à usiner (meulage, polissage, etc.).



Les outils de coupe, pour leur part, possèdent une ou plusieurs arêtes tranchantes qui coupent le matériau (tournage, fraisage, etc.).



Les **propriétés** communes recherchées, tant pour les abrasifs que pour les outils de coupes, sont les suivantes :

- ✂ Une dureté supérieure à celle du matériau à usiner
- ✂ Une rigidité élevée afin que l'outil ne se déforme pas sous l'effet des contraintes (compression et cisaillement)
- ✂ Une résistance mécanique élevée, dans le but de minimiser les risques de rupture et d'éviter que l'outil ne s'émousse rapidement.
- ✂ Une bonne tenue à chaud



## Valeurs caractéristiques de quelques matériaux abrasifs et outils de coupe

Matériau et composition	Dureté Knoop	Résistance à la compression (Mpa)	Température de fusion ou de décomposition (°C)
Diamant (C)	8000	7000	> 3500
Nitride de bore	5000	7000	1540
Carbure de B	3500	2900	2425
Carbure de Ti	3100	2800	3100
Carbure de Si	3000	1000	2400
Alumine	2100	3000	2500
Quartz	1000	1200	-

## *D'autres applications...*

### **Electrotechnique et électronique**

En tant qu'isolateurs, diélectriques, matériaux ferroélectriques et ferrimagnétiques.

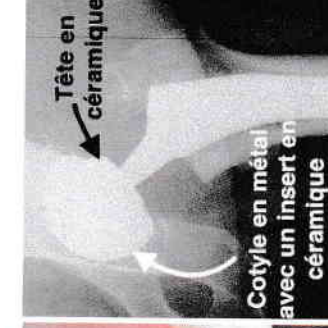
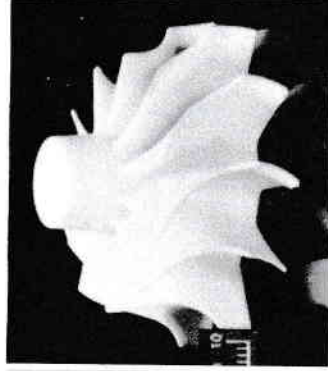
### **Biomédicale**

Céramiques pour implants dentaires, prothèses de hanches dont les composantes articulaires sont faites d' $\text{Al}_2\text{O}_3$

### **Construction mécanique**

Certaines parties des moteurs telles que les nitrures de Si, alumine et  $\text{ZrO}_2$  pour les pipes d'échappement, les recouvrements de la tête des pistons et les coussinets.

### **Électrochimie, etc.**



# Les céramiques réfractaires et Isolantes

Les matériaux céramiques sont caractérisés par:

- Un point de fusion élevé grâce auquel elles conservent des propriétés mécaniques acceptables jusqu'à des  $t^{\circ}$  considérables.
- Une faible conductibilité thermique.

Ces propriétés particulières, permettent l'utilisation des céramiques dans la fabrication d'équipements qui doivent supporter de hautes  $t^{\circ}$  tels que les Industries métallurgiques, industrie du verre, fours à ciment, etc. Ce sont les céramiques réfractaires appelées tout simplement **Réfractaires**.

Dans ces équipements il faut également réduire le plus possible les pertes thermiques : c'est le rôle que jouent les **isolants**.

## Caractéristiques générales des réfractaires

✚ Résistance pyroscopique :  $\geq 1500^{\circ}\text{C}$ .

La résistance pyroscopique d'un réfractaire est la  $t^{\circ}$  à laquelle une éprouvette conique faite du matériau à étudier s'affaisse d'une valeur donnée (conditions d'essai normalisées).

✚ Résistance mécanique à chaud.

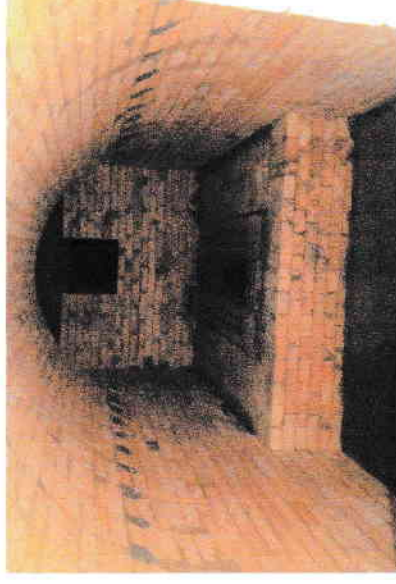
✚ Résistance aux chocs thermiques.

✚ Densité et Porosité.

✚ Dilatation-retrait.

✚ Résistance mécanique à froid.

✚ Composition des matières premières.





# Types de réfractaires

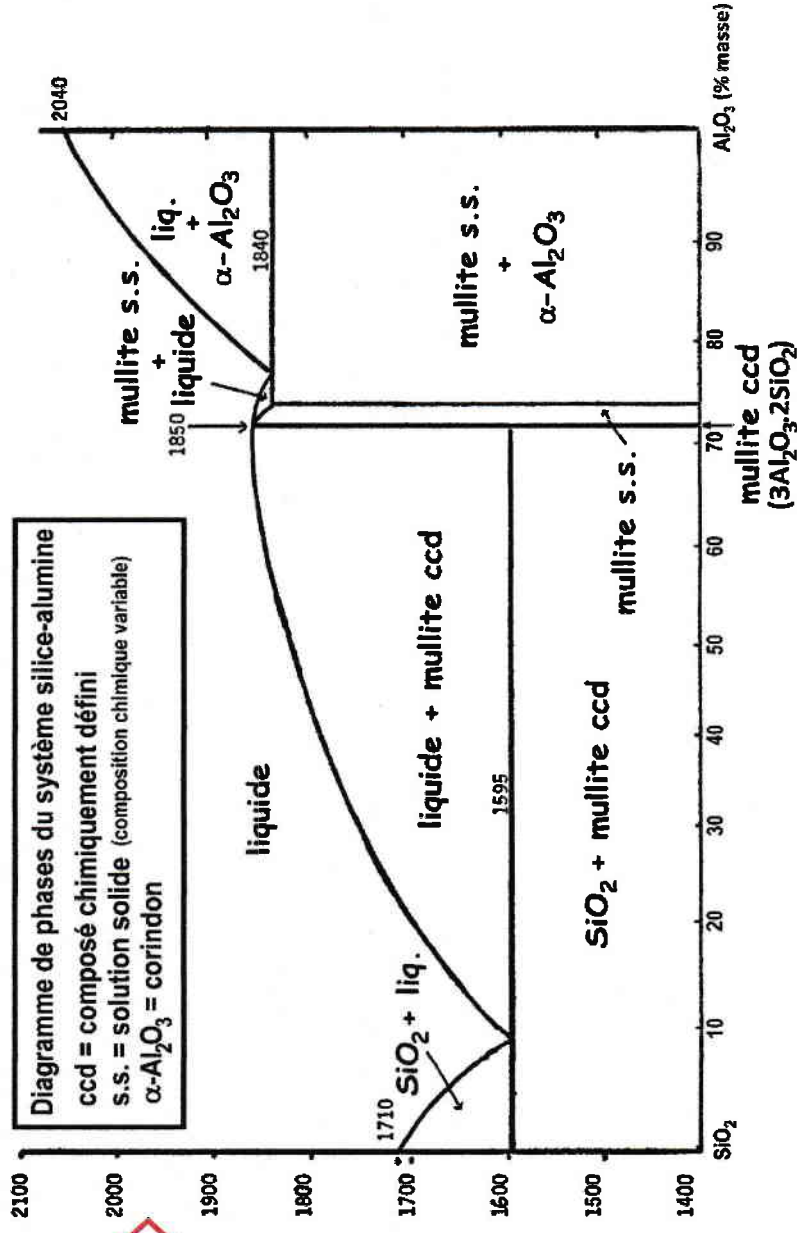
## Réfractaires Acides

Ce sont les réfractaires des systèmes  
Silice-Alumine.

Trois types de produits peuvent être distingués :

- Les réfractaires de Silice
- Les réfractaires argileux et silico-argileux
- Les réfractaires alumineux

## Diagramme d'équilibre du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$



Source: <https://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Diagramme-phases-sio2-al2o3.jpg>

## Types de réfractaires

### Réfractaires à base de graphite

Le carbone sous forme de graphite est thermiquement très stable ; sa  $t^{\circ}$  de sublimation est d'environ 4000 °C.

Les réfractaires à base de graphite sont utilisés dans les parties inférieures des hauts fourneaux et comme creusets

### Réfractaires Basiques

Les réfractaires basiques contiennent une proportion importante d'oxydes de métaux alcalins, principalement le Mg et le Ca.

Les principaux réfractaires basiques sont :

- la magnésie (MgO)
- la dolomie ( $MgCO_3$  et  $CaCO_3$ )
- les mélanges de chrome et de magnésie

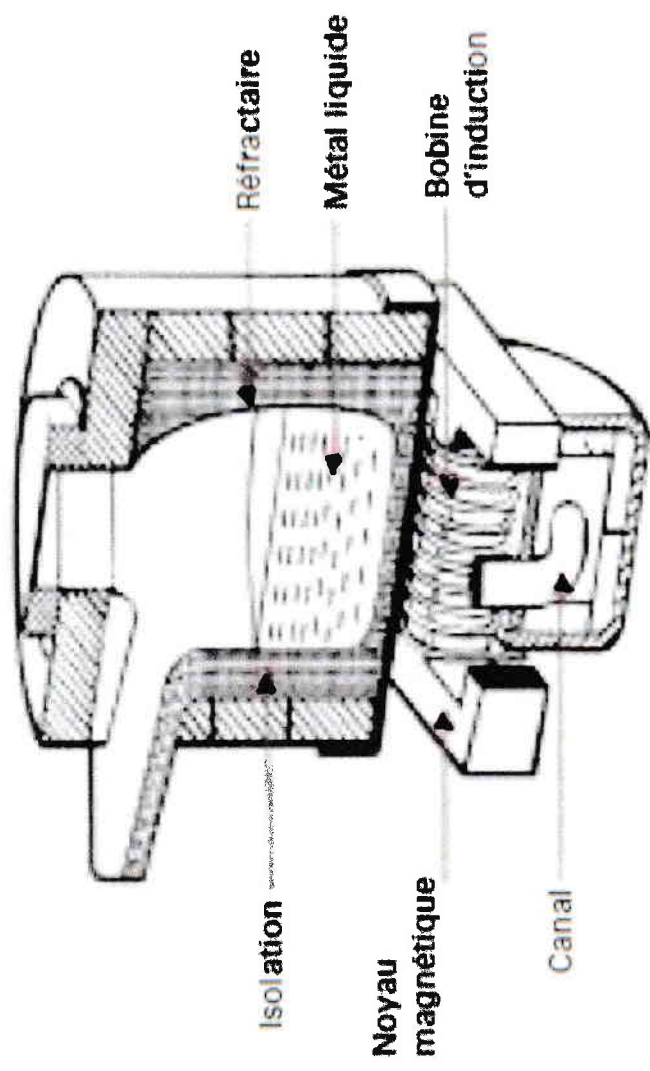
### Réfractaires électrofondus

Réfractaires obtenus par fusion dans des fours à arc. Ils sont beaucoup moins poreux que ceux fabriqués par frittage; leurs propriétés (mécaniques à chaud et résistance chimique) sont améliorées au détriment de leurs résistance aux chocs thermiques.

## Matériaux isolants

Alors que le rôle des réfractaires est d'offrir de bonnes résistances mécaniques et chimiques à haute température dans des milieux souvent agressifs, celui des isolants est de minimiser les pertes thermiques.

Ils sont utilisés entre les réfractaires et le revêtement extérieur des fours.



Source; <https://docplayer.fr/68219456-Chaudières-et-fours-industriels.html>

## Les liants hydrauliques (minéraux)

Contrairement aux matériaux étudiés, les liants minéraux tels que le ciments, le mortier, etc. n'acquièrent pas leur résistance mécanique par chauffage mais grâce à des réactions chimiques qui permettent d'établir, entre les particules constitutives, des liaisons de forte intensité. En ce sens, **l'analogie avec les céramiques** étant sans conteste, on peut donc d'une façon générale, les considérer comme telles.

Les liants minéraux sont tous, à l'origine, des matériaux inorganiques et non métalliques, pulvérulents qui vont former des matériaux massifs denses et résistants.

La poudre des liants est obtenue par cuisson au cours de laquelle des réactions à l'état liquide et solide vont se produire. La formation de la matrice durcie est la conséquence des **réaction chimiques de cette poudre avec l'eau**; réactions regroupées sous le terme d'hydratation.



# Les Ciments

Le principal type de ciment est le ciment « Portland », obtenu par calcination de calcaire et d'argile. Le produit de calcination « le Clinker » est finement broyé pour donner le ciment.

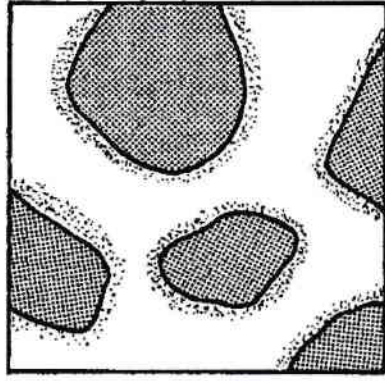
Les principaux constituants du ciment sont :

- Le silicate dicalcique :  $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$  (C<sub>2</sub>S)
- Le silicate tricalcique :  $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$  (C<sub>3</sub>S)
- L'aluminate tricalcique :  $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$  (C<sub>3</sub>A)
- L'aluminoferrite tetracalcique :  $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$  (C<sub>4</sub>AF)

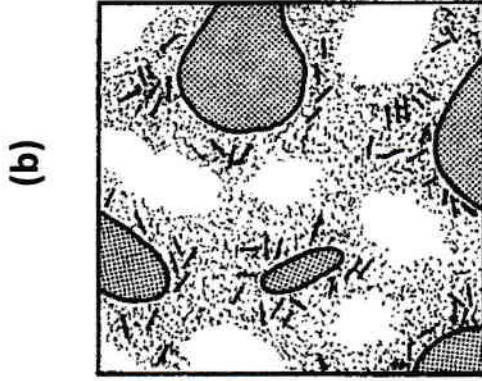
Le durcissement est dû au seul effet de l'eau, par la formation, entre l'eau et le ciment anhydre des composés stables. Les réactions d'hydratation sont des réactions exothermiques.

## Représentation schématique de l'évolution de la prise du ciment portland

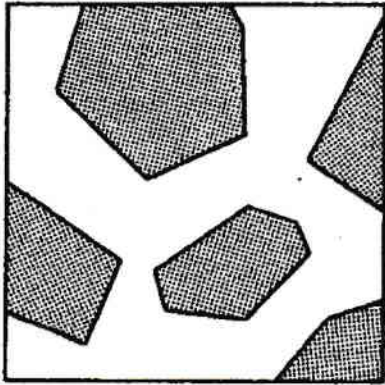
(a) Au moment du mélange (gâchage), les grains de ciment sont mouillés et dispersés des l'eau. La pâte est alors visqueuse et on peut la mettre en place.



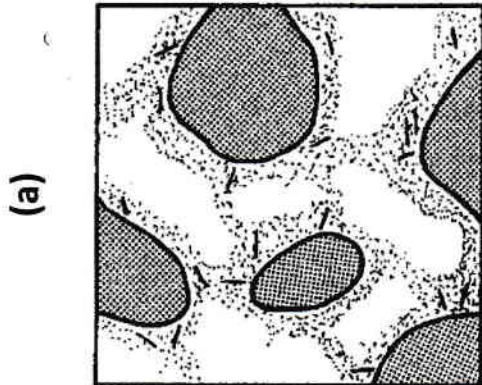
(b) A la périphérie des grains, et grâce à la réaction avec l'eau, un gel colloïdal formé de composés hydratés apparaît.



(c) Le gel s'épaissit au fur et à mesure que les particules de ces composés réagissent avec l'eau ; le début de la prise correspond au moment où les couches de gel qui entourent les grains se rejoignent pour former des ponts.

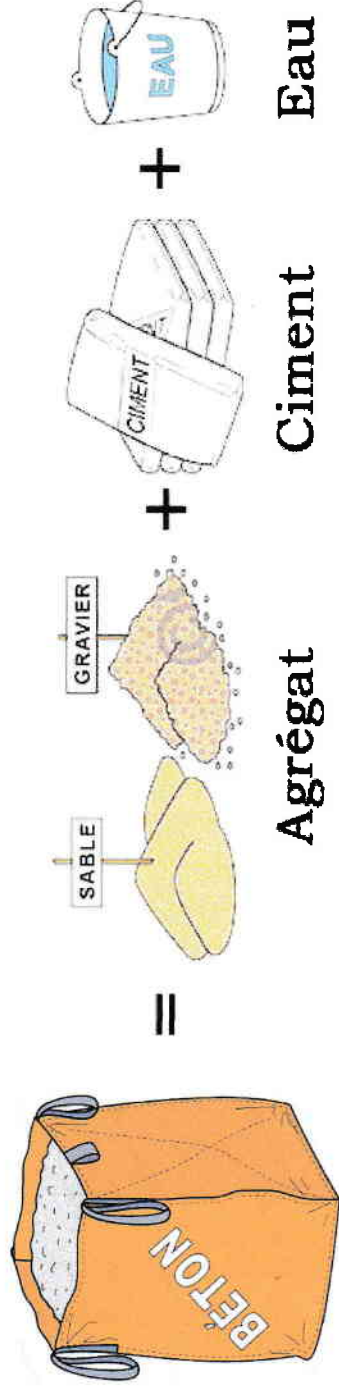


(d) La réaction ralentit à mesure que le gel se développe. Il y a alors formation de cristaux de composés hydratés.



# Bétons

Le béton est un composite constitué d'environ 40% en volume de pâte de ciment et 60 % d'un mélange de sable (60%) et de gravier (40%). Les matériaux inertes (sable et graviers) formant les agrégats sont liés entre eux par le ciment et permettent de renforcer celui-ci.



Les propriétés du béton découlent directement de celles du ciment, modifiées, selon les lois de mélange, par celles des matières premières.

La principale propriété mécanique du béton est sa résistance à la compression qui peut varier de 25 à 60 MPa et plus. La quantité d'agrégats peut dans certains cas atteindre les 75%.

## Le Plâtre...*Céramiques à base de sulfate de calcium*

Le sulfate de calcium est présent sous trois états d'hydratation formant trois phases distinctes

- Le gypse, phase di-hydraté  $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$
- Le plâtre, phase hémihydraté  $\text{CaSO}_4, 1/2 \text{H}_2\text{O}$  (type  $\alpha$  et  $\beta$ )
- Les anhydrites ou phases anhydres (types I, II et III)

Les différents sulfates de calcium exploités industriellement sont le plâtre de type  $\beta$  pour la construction, le plâtre de type  $\alpha$  et/ou  $\beta$  pour les produits de spécialité ( moule pour l'industrie céramiques traditionnelle, plâtre dentaire, etc.) et l'anhydrite de type II (A II)

Ces matériaux sont fabriqués par déshydratation du gypse, ils sont mélangés à l'eau pour former une suspension qui va durcir après avoir été façonnée.

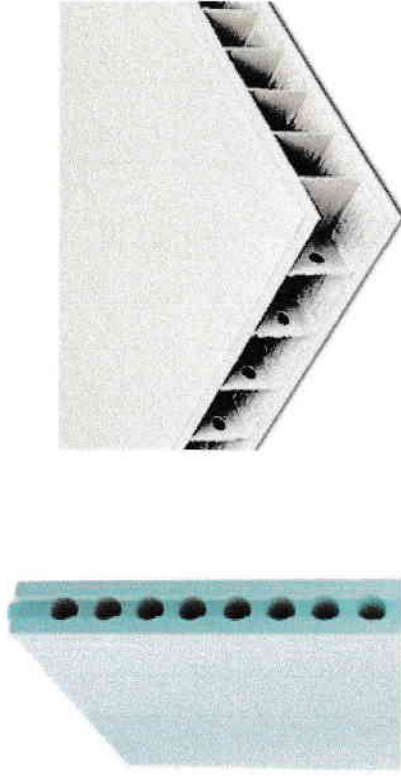
Le durcissement est la conséquence de la réaction d'hydratation suivante:



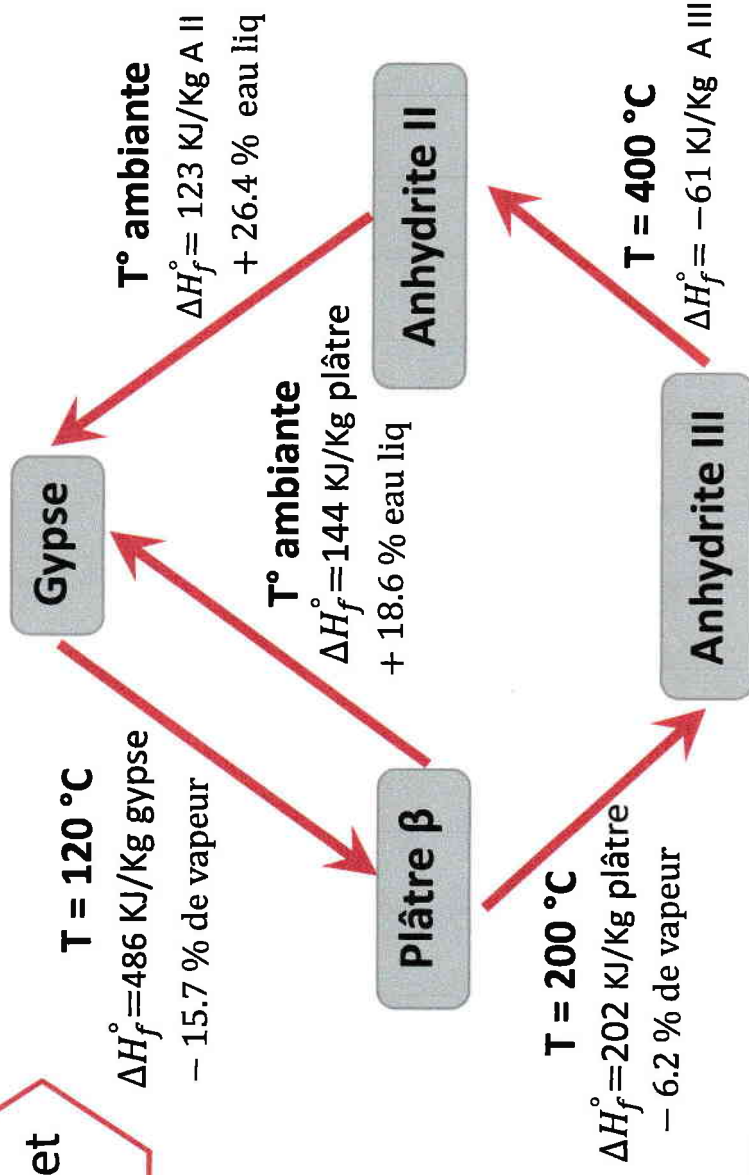


Cycle du gypse: Conditions de transformation d'une phase à l'autre et les énergies mises en jeu.

### Exemples de produits à base de plâtre



Carreau de plâtre creux hydrofugé (isolation acoustique)  
 plaque de plâtre alvéolaires



Source: <https://www.zonetraavaux.fr/2012/05/materiaux-platre-cloisons/>