

Gilbert Fantozzi

# Panorama de l'évolution des céramiques \*

La céramique est une technologie très ancienne qui apparut au néolithique. Puis, au cours du XIX<sup>e</sup> siècle, l'industrie céramique a accompli des progrès technologiques importants.

Ainsi, le terme "céramique" après avoir désigné les poteries, s'est étendu à toute une gamme de produits tels la porcelaine, les appareils sanitaires, les briques... produits essentiellement constitués de silicates. Puis, progressivement, ont été inclus des matériaux non silicatés comme les oxydes ( $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,...), les carbures, les nitrures, les borures,.... On peut donc considérer deux domaines : les céramiques traditionnelles (argiles) et les céramiques techniques (produits céramiques nouveaux).

Du fait de leurs caractéristiques principales :

- grande résistance mécanique, grande résistance à l'usure,
- grande réfractarité,
- grande résistance chimique,
- propriétés électriques variées,

les céramiques techniques s'adressent essentiellement aux industriels. Elles exigent une plus grande technicité et des efforts de recherche et de développement plus importants.

Nous donnerons un aperçu général des céramiques techniques, par rapport à leur fonction, ainsi que leurs principales propriétés. Nous présenterons le marché mondial des céramiques techniques ainsi que l'évolution de ce marché dans les dix années à venir.

## Introduction générale

Le mot céramique vient du grec "keramos" qui veut dire argile. Le Larousse donne la définition suivante de la céramique :

"Art de fabriquer les poteries, fondé sur la propriété des argiles de donner avec l'eau une pâte plastique, facile à façonner, devenant dure, solide et inaltérable après cuisson".

D'après cette définition, il s'agit donc d'une technologie très ancienne (néolithique). Au 19<sup>e</sup> siècle, du fait de la mécanisation, l'industrie céramique a accompli des progrès technologiques importants.

Ainsi, le terme "céramique" après avoir signifié les poteries, s'est étendu à toute une gamme de produits, tels la porcelaine, appareils sanitaires, briques,.... produits essentiellement constitués de silicates. Puis, progressivement, ont été inclus des matériaux non silicatés comme les oxydes, les carbures, les nitrures, les borures, les siliciures, séléniures, sulfures,....

Ainsi, on peut considérer que la céramique appartient au

domaine scientifique, technique et industriel qui s'occupe de la fabrication et des propriétés des solides inorganiques non métalliques. La céramique comprend deux domaines :

- la *céramique traditionnelle* : essentiellement obtenue à partir de silicates (argiles) : porcelaine, faïence, réfractaires traditionnels....,
- la *céramique spéciale ou technique* : produits céramiques nouveaux.

Pour la céramique traditionnelle, les produits s'adressent généralement à un marché plutôt local, que ce soit pour la construction (briques, carreaux, grès,...) ou pour l'usage domestique (vaisselle, art,...).

La céramique technique s'adresse plutôt aux industriels dans le cadre d'un marché mondial : métallurgie, machines outils, textile, aéronautique, industrie chimique, industrie électrique, électronique...

Les deux types d'industrie sont très différentes, mais ont le même schéma de fabrication : poudres, prétraitement, mise en forme, séchage, traitement thermique, produit fini.

En général, les matières premières sont d'origine naturelle pour les céramiques traditionnelles et souvent d'origine synthétique pour les céramiques techniques. Le coût de ces matières premières est très différent dans les deux cas : de l'ordre de 1 000 F/tonne pour l'argile contre 40 000 F/tonne pour une alumine réactive. D'une manière générale, les céramiques techniques demandent une technologie plus poussée, un effort de recherche et développement plus important et correspondent donc à une valeur ajoutée plus grande. Leur développement actuel est lié au développement de la science des céramiques et, au besoin, de matériaux nouveaux et performants.

Les caractéristiques principales des céramiques sont :

- grande résistance mécanique et à l'usure,
- grande réfractarité,
- grande résistance chimique,
- propriétés électriques variées : isolant, piézoélectrique, supraconducteur, conducteur...

Du fait de leurs meilleures performances, les céramiques techniques sont amenées à remplacer d'autres matériaux comme les alliages métalliques. Les produits céramiques sont, en général, élaborés à température élevée ( $\geq 1\ 000$  °C), soit par fusion (fusion de tous les composants), soit par frittage (l'un des composants reste à l'état solide (avec ou sans formation de phases vitreuses).

Les produits obtenus par fusion sont les verres, les vitrocérami-

Groupe d'Étude de Métallurgie Physique et Physique des Matériaux (GEMPPM), INSA, bât. 502, UA 341, CRRACS (Centre de recherches Rhône-Alpes de céramiques spéciales), 69621 Villeurbanne Cedex.

\* Conférence prononcée à la Journée d'étude sur les céramiques organisée à Lyon-Villeurbanne par la Section Centre-Est de la Société de Chimie Industrielle, le 27 mai 1986.

ques, les émaux, les réfractaires électrofondus, les fibres céramiques. Les produits frittés sont obtenus soit avec formation de verres (cas des céramiques traditionnelles, des céramiques réfractaires), soit sans formation de verres (cas des oxydes, borures, nitrures, carbures,...).

Les températures de frittage ou d'utilisation des matériaux peuvent être très variables : de 2 à 4 000 °C pour les superréfractaires (HfC, TaC, ThO<sub>2</sub>, UC, B<sub>4</sub>C, SiC,...) à 800 °C ou moins pour les émaux ou décors.

## Nouvelles céramiques techniques

Ces céramiques ont une meilleure résistance à haute température, de meilleures propriétés mécaniques, des propriétés électriques spécifiques, une plus grande stabilité chimique. Elles peuvent remplir un certain nombre de fonctions que nous allons décrire :

### Fonctions électriques

**Matériaux isolants** : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BeO, MgO, pour substrats pour circuits intégrés, résistors ou électroniques.

**Matériaux ferroélectriques** : BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> pour condensateurs.

**Matériaux piézoélectriques** : plomb, zirconium, titanate (PZT) pour filtres, vibreurs oscillateurs, transducteurs, générateurs...

**Matériaux semi-conducteurs** : BaTiO<sub>3</sub>, SiC, ZnO, Bi<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>... pour thermistances, varistances, cellules solaires, résistances électriques,...

**Matériaux à conductivité ionique** : β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> pour électrolytes solides capteurs (oxygène).

**Supraconductivité** : La-Ba-Cu-O et La-Sr-Cu-O

### Fonctions magnétiques

**Ferrites doux** : têtes magnétiques, capteurs de température.

**Ferrites durs** : aimants (unité mémoire).

### Fonctions optiques

**Alumine translucide** (mullite) : lampes Na tubes éclairage, fenêtres transmission IR.

**Céramique translucides** : Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ThO<sub>2</sub> pour matériau laser.

**PLZT** (plomb, lanthane, zirconium, titane) : mémoires, stockage, obturateurs électro-optique.

SeZn, SZn : détection IR.

### Fonctions chimiques

**Détecteurs gaz** : ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, humidité (MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>), **Catalyseurs** : (cordiérite, zéolithe), électrodes (titanes, sulfures, borures),...

### Fonctions thermiques

Radiateur IR (ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>), échangeurs de chaleur (SiC).

### Fonctions mécaniques

**Outils de coupe** : cermets WC-Co avec revêtements par dépôt chimique (DCPV) ou physique (DPPV) à partir d'une phase vapeur de TiC, TiN.

Nouvelles céramiques : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiC, TiN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC, SiAlON pour machines à commande numérique, BN, diamant artificiel.

**Usure et frottement** : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiC, SiAlON,... joints, buses, vannes, filières, roulements, convoyeurs de laminoir, cylindres moteur.

### Fonctions thermomécaniques

Turbines, moteurs, échangeurs de chaleur, exemples : aubes, soupapes, pipes d'échappement, pistons, cylindres,... ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiAlONS, composites...

### Fonctions nucléaires

Combustibles (UO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub>), matériaux de protection SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C, B<sub>4</sub>C.

### Fonctions militaires

Blindages, durcissements, détection, écrans thermiques, tuyères, moteurs, composants laser

### Fonctions biomédicales

Céramiques, carbone-carbone..., biomatériaux : inertie chimique, dureté, frottement, usure biocompatibilité et hémocompatibilité.

Dentaire : ciments, prothèses, implants,

Prothèse : hanche, genoux,...

## Propriétés des céramiques

Les céramiques présentent une haute réfractarité, une bonne résistance à la corrosion.

Leur densité est en général faible : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 3,95, AlN : 3,26, B<sub>4</sub>C : 2,51, graphite : 2,1, MgO : 3,75, quartz : 2,65, SiC : 3,17, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : 3,19, ZrO<sub>2</sub> : 5,80, WC : 15,70.

Ces densités sont souvent plus faibles que celles des aciers.

La conductibilité thermique est faible par rapport à celle des métaux : pour les oxydes et nitrures elle est comprise entre 0 et 10 W/m.K contre 20 à 40 W/m.K pour les métaux. La conductibilité thermique est un peu plus élevée pour les carbures que pour les oxydes. Quelques matériaux céramiques ont des conductibilités thermiques importantes BeO (~ 45 W/m.K), SiC (~ 60 W/m.K). Ces valeurs permettent l'emploi de ces matériaux dans les échangeurs de chaleur.

Le coefficient de dilatation thermique est en général plus faible que celui des métaux, ce qui est un problème pour la liaison céramique-métal. Les propriétés électriques peuvent être très variées. Elles peuvent aller de la conduction métallique (CrO<sub>2</sub> : résistivité  $\rho = 3.10^{-5} \Omega\text{cm}$ ) à l'état semi-conducteur (SiC :  $\rho = 10 \Omega\text{cm}$ ) et à l'état isolant (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :  $\rho = 10^{14} \Omega\text{cm}$ , Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> :  $\rho > 10^{14} \Omega\text{cm}$ ). Certains oxydes mixtes de La-Ba-Cu, La-Sr-Cu et γ-Ba-Cu présentent une transition isolant-supraconducteur à des températures supérieures à la température de l'azote liquide.

Les céramiques peuvent être utilisées pour leurs propriétés diélectriques (dans les condensateurs BaTiO<sub>3</sub>) pour les propriétés piézoélectriques (PZT...) ou pour des propriétés électriques spécifiques (varistances,...

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, les céramiques ont un comportement *fragile* aux basses et moyennes températures. Elles ne présentent pas de déformation plastique notable (*figure 1*) et ont une mauvaise tenue aux chocs mécaniques et thermiques.

Le module d'élasticité longitudinal est en général élevé (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 380 GPa, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : 300 GPa, SiC : 414, TiC : 462, diamant : 1 035,

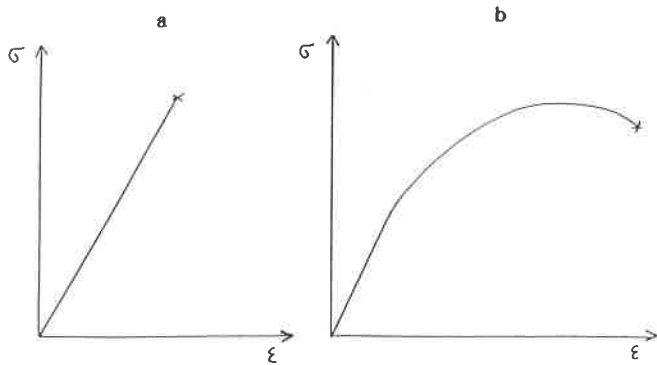


FIGURE 1. – Courbe de traction contrainte  $\sigma$  - déformation  $\epsilon$  :  
a) céramique : comportement fragile,  
b) métal : comportement plastique.

ZrO<sub>2</sub> : 138, verres : 70) par comparaison avec les matériaux organiques (nylon : 2,8 GPa) ou métalliques (alliages d'aluminium : 70, de fer : 200 GPa).

Du point de vue de la résistance à la rupture, les céramiques ont une dureté élevée, une résistance à la compression nettement supérieure à la résistance à la traction (cf. tableau 1).

Contrairement aux métaux, on a une large dispersion des contraintes à rupture des céramiques (figure 2) et la contrainte de rupture n'est donc pas une caractéristique intrinsèque. D'autre part, les valeurs mesurées dépendent de la méthode de mesure (flexion trois points, quatre points ou traction).

Malgré ces inconvénients, l'intérêt des céramiques est leur bonne résistance à chaud. La figure 3 montre la variation de la résistance à la flexion de quelques matériaux céramiques et de superalliages.

Même si les céramiques présentent à basse température une résistance plus faible, on peut observer que cette résistance est conservée à haute température alors que pour les alliages métalliques, on observe une chute importante.

TABLEAU 1.

Matériau	Dureté Vickers kgf/mm <sup>2</sup>	Résistance à la compression MPa
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 300	6 500
MgO	660	2 000
Silice	540	1 900
ZrO (+ CaO)	1 410	2 900
SiC	3 300	
B <sub>4</sub> C	4 980	4 100
Diamant	9 000	9 100

Matériau	Résistance à la flexion MPa
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0-2 % porosité	350-580
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 5 % porosité	200-350
ZrO <sub>2</sub> stable (< 5 %)	140-240
ZrO <sub>2</sub> tétragonal	> 1 000
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> fritté sous charge (< 1 %)	620-960
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> fritté naturel (~ 5 %)	400-600
SiC fritté sous charge (~ 1 %)	620-850
SiC fritté naturel (~ 2 %)	450-520

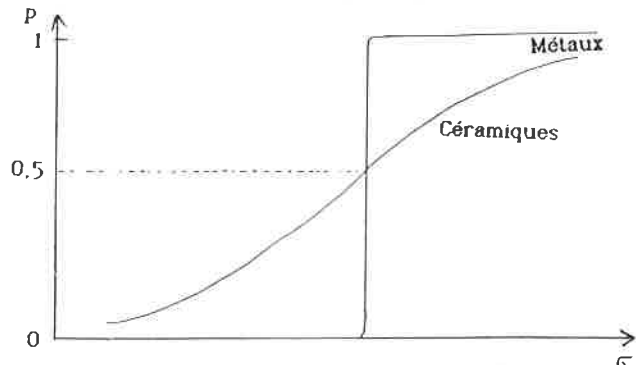


FIGURE 2. – Probabilité de rupture  $P$  des matériaux en fonction de la contrainte  $\sigma$ .

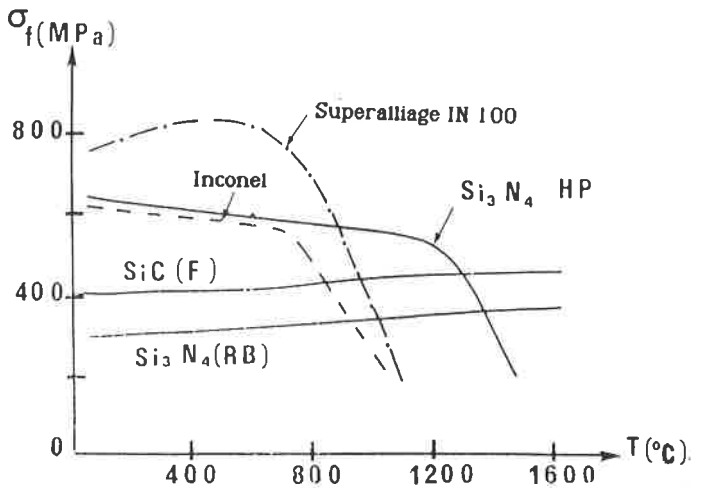


FIGURE 3. – Variation de la résistance à la flexion avec la température de superalliages et de céramiques (pressées à chaud HP, frittées F ou après réaction chimique RB).

En ce qui concerne le comportement à la rupture, la ténacité des céramiques est en général faible. Le facteur critique d'intensité de contrainte  $K_{IC}$  est inférieur à 10 MPa $\sqrt{m}$ .

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4-5
Mullite	3
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	5
SiC	5

La ténacité des céramiques est donc nettement inférieure à celle des métaux (les alliages d'aluminium ont des ténacités de l'ordre de 20-50 MPa $\sqrt{m}$ , les aciers de l'ordre de 40-200 MPa $\sqrt{m}$ ). Cette faible valeur de ténacité a pour conséquence que la taille du défaut responsable de la rupture est beaucoup plus petite pour les céramiques que pour les métaux. En effet, la rupture se produit lorsque la contrainte appliquée satisfait la relation :

$$K_{IC} = \sigma_r \sqrt{\pi a}$$

$\sigma_r$  = contrainte de rupture  
 $a$  = taille du défaut (microfissure).

Dans le cas des céramiques, la taille du défaut critique responsable de la rupture est de l'ordre de  $\mu m$  alors que pour les métaux elle est supérieure au mm. Ainsi, les céramiques sont très sensibles à la présence de petits défauts obtenus lors de l'élaboration. La large dispersion des caractéristiques mécaniques observée est en fait liée à celle de la taille des défauts. Une diminution de cette dispersion ne peut être obtenue que par une amélioration du procédé de fabrication. Cette fragilité des céramiques n'est pas irrémédiable. Par exemple, les cermets WC-Co (composites céramique-métal), qui sont utilisés pour les outils de coupe, ont des ténacités de l'ordre de 15 à 20 MPa $\sqrt{m}$ . L'alumine renforcée

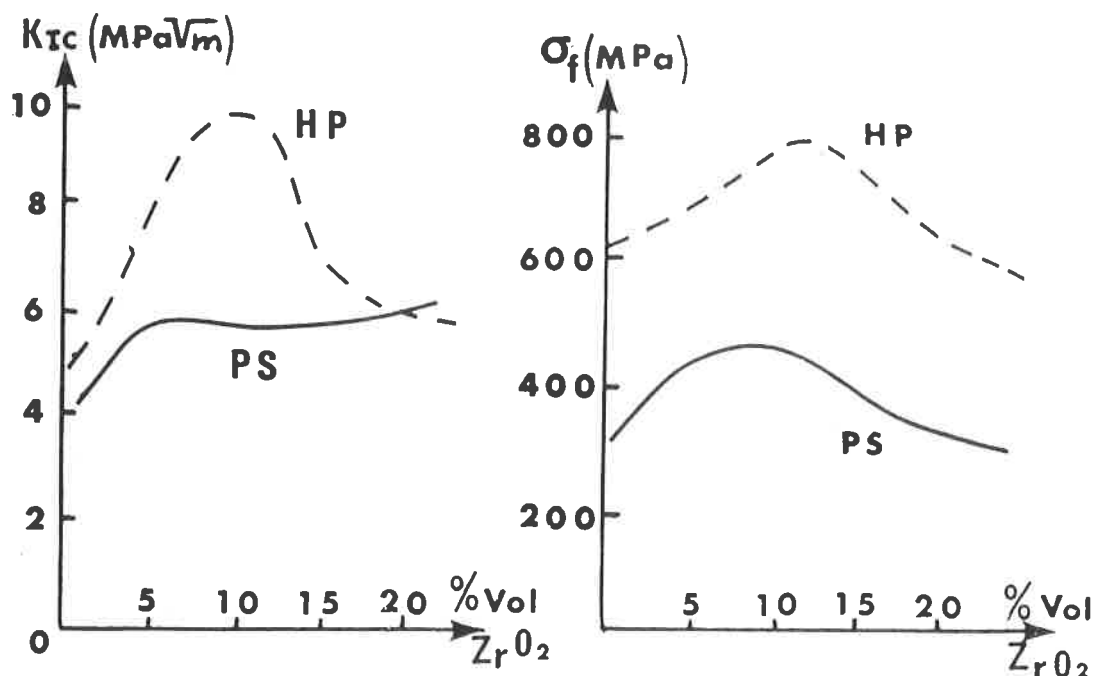


FIGURE 4. - Évolution de la ténacité  $K_{IC}$  et de la résistance à la flexion  $\sigma_f$  de composites  $Al_2O_3-ZrO_2$  : a) en fonction du % volume de  $ZrO_2$  (pressé à chaud HP ou fritté sans charge PS),

TABLEAU 2. - Marché mondial des céramiques techniques en 1980 (en millions de dollars) (monde occidental exclusivement).

Secteur	Japon	USA	Europe	Monde
Poudres céramiques	130			250
Encapsulation des boîtiers et substrats	540	290	50	880
Condensateurs	320	350	80	750
Piézoélectrique	290	25	10	325
Thermistances				
Varistances	125			200
Ferrites	380		100	480
Céramiques translucides	20		20	45
Détecteurs gaz humidité	5			45
Outils de coupe : • carbures, cermets revêtement • autres céramiques	120 5	440	440 12	1 000 25
Céramiques structurales frottement, usure, thermique thermomécaniques militaire	120	90	50	250 50 40
Optique				50
Biomédical	3			12
Fibres et whiskers	50	50	25	125
Total	2 108	1 245	787	4 527

par des particules de zirconne peut atteindre des ténacités supérieures à  $10 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  avec des résistances à rupture en flexion supérieures à  $1\ 000 \text{ MPa}$  (figure 4).

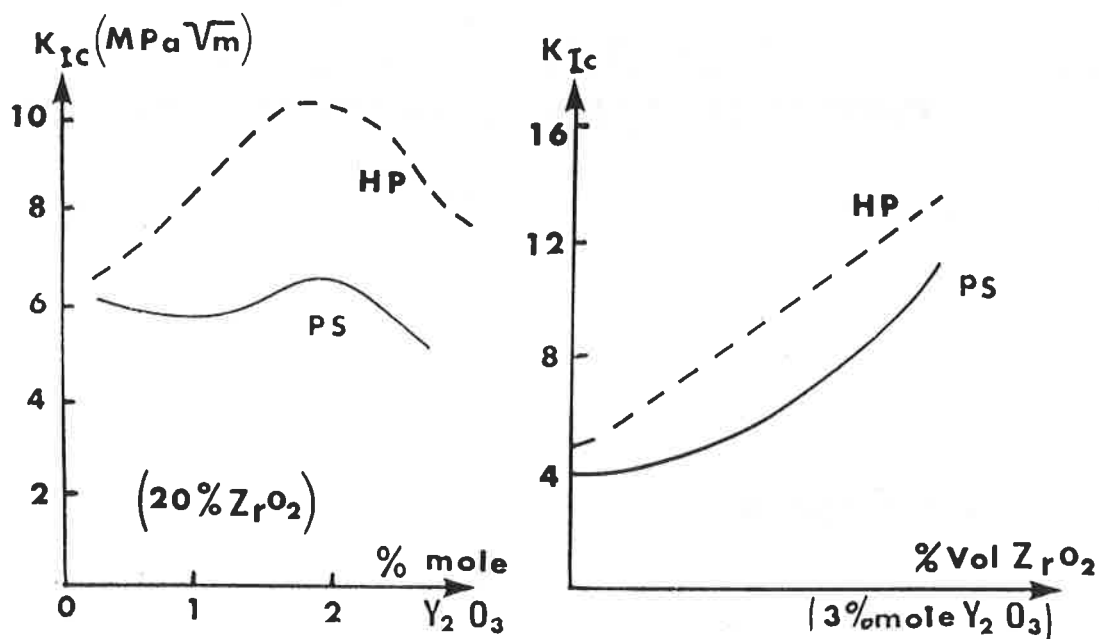
L'ensemble des qualités potentielles des céramiques fait qu'elles connaissent actuellement un fort développement. La part des céramiques techniques par rapport à l'ensemble des activités céramiques est faible ; de l'ordre de 10 % du marché total en 1980 (tableaux 2, 3, 4 et 5). Mais cette part est croissante. Les prévisions indiquent une multiplication par 10 du marché des céra-

TABLEAU 3. - Marché mondial (Occident) des céramiques techniques (millions de dollar).

	1980	1990	1995
Japon	1 900	6 500	9 000
USA	1 500	5 000	7 000
Europe	700	500	1 000
	4 100	12 000	17 000

TABLEAU 4. - Marché des USA des céramiques avancées par secteur (millions de dollar).

Secteur	1982	1990	2000
Condensateurs multicouches	350	970	1 580
Outils de coupe (sauf WC)	10	35	160
Détecteurs gaz	5	30-40	185-250
Pièces moteurs		25-45	920-1300
Optique		5-10	910
Total	365	1065-1110	3755-4200



b) Effet de  $Y_2O_3$ .

TABLEAU 5. – Marché américain des céramiques par secteur en 1980 (en millions de dollar).

Secteur		Secteur	
Ciment	3 960	Céramiques pour électronique, spéciales	2 500
Verre plat	1 560	Porcelaine émaillée, équipements de four, sanitaire, équipement particulier ou industriel	1 250
Conteneurs verre	5 075	Briques et tuiles en argile	682
Fibres de verre	2 008	Tuyauterie et accessoires	107
Verre industriel, technique, scientifique, domestique	2 429	Réfractaires argileux	789
Carreaux de revêtement et de dallage	311	Autres réfractaires	1 060
Équipements porcelaine	520	Matériaux réfractaires	400
Ustensiles cuisines argile, porcelaine	252	Abrasifs	1 955
Porcelaine électrique	367	Pots de fleurs	10
Poterie, faïencerie	229		
		Total	25 414

miques techniques d'ici à l'an 2000. Malheureusement, seuls le Japon et les États-Unis profiteraient de cette croissance, l'Europe reste loin derrière. Mais, il faut espérer que ces prévisions

seront infirmées par l'avenir et que l'Europe saura relever ce défi.