

Chapitre III.

Les matériaux non métalliques

1. Les polymères organiques

1.1. Définition

Les polymères sont des matériaux constitués d'un grand nombre d'unités fondamentales : les monomères. Ces derniers sont des molécules organiques dont le noyau est essentiellement constitué d'un atome de carbone ou de silicium dans le cas des polymères siliconés.

Selon leur origine, on peut classer les polymères en trois groupes :

- **Les polymères naturels** :(cellulose, soie, caoutchouc naturel, cheveux, ...)
- **Les polymères artificiels** : dérivés des polymères naturels (acétate de cellulose, ébonite, caoutchouc réticulé par le souffre, ...)
- **Les polymères synthétiques** : obtenus par des réactions de polymérisation (polyéthylène (PE), polychlorure de vinyle (PVC), polystyrène. (PS), ...)

1.2. Composition chimique des polymères (plastiques)

1.2.1. Unité fondamentale (monomère)

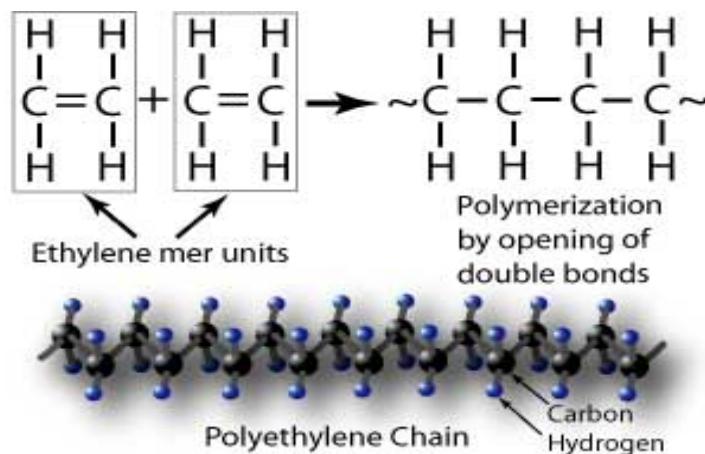
Les polymères sont des matériaux constitués de longues chaînes d'atomes reliés entre eux par des liaisons covalentes orientées. L'atome de carbone ayant quatre électrons de valence peut établir des liaisons covalentes avec des atomes de même nature ou de nature différentes. Les liaisons intermoléculaires sont des liaisons faibles : pont hydrogène ou de type van der Waals.

En effet, les hydrocarbures insaturés (alcènes) diffèrent des hydrocarbures saturés (alcanes) par la présence d'une double liaison C=C qui peut être ouverte et devenir X-C-C-X, et à laquelle d'autres monomères peuvent se relier aux points X. Dans un monomère, il faut qu'un nombre suffisant puisse s'ouvrir pour rendre possible l'addition d'autres monomères de même nature ou de nature différente.

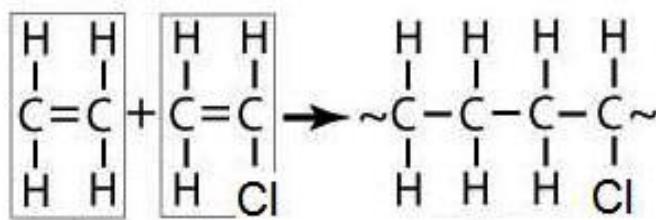
1.2.2. Polymérisation par addition

La réaction de polymérisation la plus simple est celle du polyéthylène C_2H_4 . Il s'agit d'une réaction de polymérisation par addition au cours de laquelle les monomères réagissent ensemble sans engendrer aucun sous-produit de la réaction. Pour l'obtenir, il faut ouvrir la double liaison C=C du monomère grâce à un réactif chimique (appelé initiateur). L'initiateur possède un

électron libre ou un groupe ionisé qui attire un des deux électrons qui participe à la double liaison. Le second électron de cette double liaison s'associe dans un électron de même type, appartenant à un autre monomère dont la double liaison a également été ouverte. La macromolécule croît ainsi par addition de monomères jusqu'à ce que deux segments de chaînes se rejoignent ou qu'un autre segment en croissance rencontre un nouveau radical.

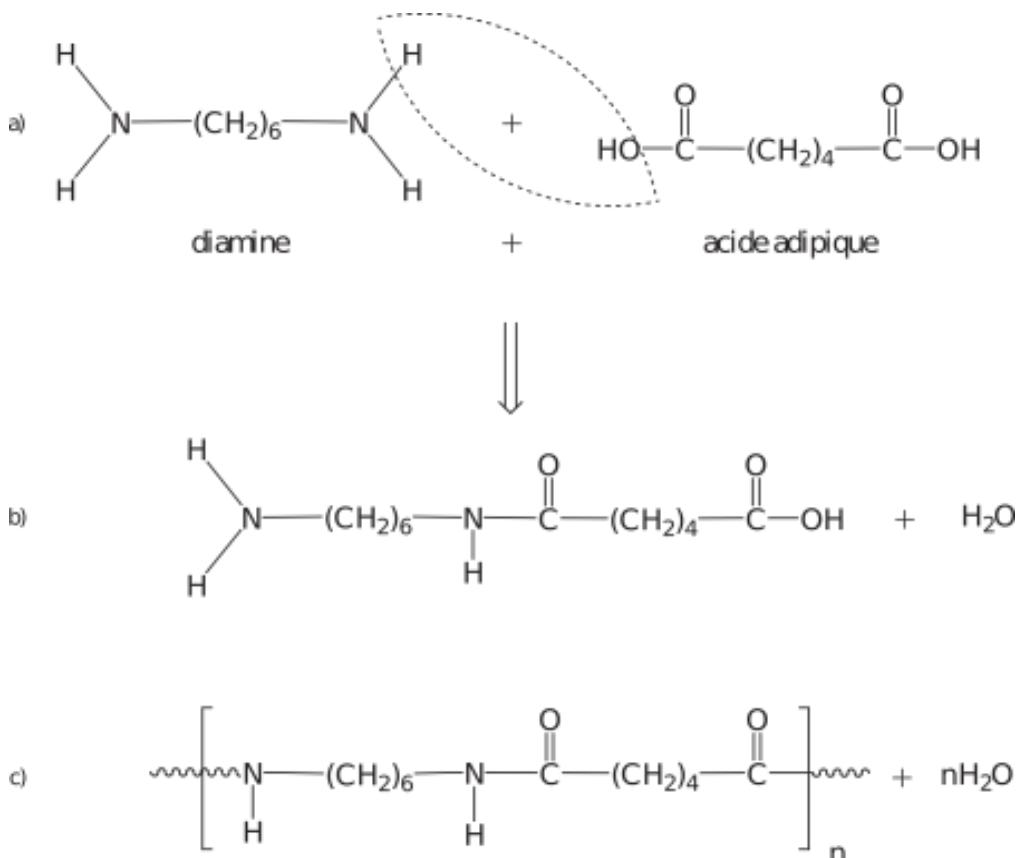


Cette réaction ne se produit pas nécessairement entre des monomères de même nature et n'entraîne pas automatiquement la formation d'un homopolymère. Des monomères de nature différente peuvent en effet agir et donner lieu à une copolymérisation par addition : copolymère éthylène-chlorure de vinyle. La chaîne finale est un copolymère par addition AAABAAAB. La lettre A représente le groupe $-\text{CH}_2-$ et la lettre B le groupe $-\text{CHCl}-$.



1.2.3. Polymérisation par condensation

Si la polymérisation par addition n'engendre aucun sous-produit (tous les atomes des monomères se retrouvent dans le polymère), la polymérisation par condensation entraîne la formation d'un sous-produit (en général une molécule de faible masse moléculaire). Ainsi, dans la polymérisation du nylon 6 – 6, les molécules de diamine hexaméthylène et d'acide adipique se combinent pour donner naissance à une molécule de nylon 6 – 6 et à une molécule d'eau H_2O . L'appellation nylon 6 – 6 rend compte que les deux molécules initiales contenaient chacune six atomes de carbone. La réaction de polymérisation peut se poursuivre entre les molécules du nylon, parce que celles-ci possèdent à leurs extrémités des liaisons $\text{N}-\text{H}$ et $\text{C}-\text{OH}$ qui peuvent s'ouvrir selon les règles étudiées précédemment.



1.2.4. Degré de polymérisation

Les macromolécules formées par les réactions de polymérisation ont des masses moléculaires variées. Les propriétés physiques et mécaniques des polymères dépendent, en effet, de la masse moléculaire et du degré moyen de polymérisation qui représente le nombre moyen de monomères des macromolécules.

La masse moyenne en nombre est déterminée par la relation suivante :

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

Où n_i est la fraction molaire des macromolécules qui ont une masse molaire M_i .

En négligeant la masse moléculaire des groupes terminaux de la macromolécule R_1 et R_2 , on peut écrire :

$$M_n = M_0 x$$

Où x est le degré moyen de polymérisation et M_0 la masse moléculaire du monomère.

1.2.5. Structure de quelques polymères usuels

Monomère	Polymère	Applications
éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	polyéthylène (PE) $\left[\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$	Objets moulés, tubes, films, isolement électrique
propylène $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)$	polypropylène (PP) $\left[\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Utilisations similaires au PE, plus rigide
tétrafluoroéthylène $\text{CF}_2=\text{CF}_2$	polytétrafluoroéthylène (PTFE) $\left[\begin{array}{c} \text{F} & \text{F} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array} \right]_n$	Applications hautes températures, isolement électrique, film étirable, faible coef. frottement
styrène $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$	polystyrène (PS) $\left[\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}^{(\text{R})} \\ & \\ \text{H} & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	Objets moulés, transparent, forme une mousse avec le pentane (PS expansé), diélectrique
méthacrylate de méthyle $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	poly(méthyle méthacrylate) $\left[\begin{array}{c} \text{H} & \text{CH}_3 \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}^{(\text{R})} \\ & \\ \text{H} & \text{O}=\text{C} \quad \text{O} \\ & \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Plaques et tubes transparents (Cockpits d'avions) Plus cher que le PS.
chlorure de vinyle $\text{CH}_2=\text{CHCl}$	poly(chlorure de vinyle) $\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	Disques « vinyl », canalisations d'eau, avec un plastifiant : isolation fils électriques, toiles imperméables...
acétate de vinyle $\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$	poly(acétate de vinyle) $\left[\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}^{(\text{R})} \\ & \\ \text{H} & \text{O} \\ & \\ & \text{C}=\text{O} \\ & \\ & \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Adhésifs, vernis, chewing-gum...
acrylonitrile $\text{CH}_2=\text{CHCN}$	polyacrylonitrile $\left[\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C} \\ & \\ \text{H} & \text{C}\equiv\text{N} \end{array} \right]_n$	Fibres textiles
éthylène glycol $\text{HOCH}_2=\text{CH}_2\text{OH}$ + acide théréphthalique $\text{CO}_2\text{H}-\Phi-\text{CO}_2\text{H}$	poly(éthylène théréphthalate) $\left[\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$	Fibres textiles, bouteilles en plastique, diélectrique
hexaméthylène diamine $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ + acide sébacique $\text{CO}_2\text{H}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}_2\text{H}$	nylon 6-10 $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ (\text{CH}_2)_6-\text{N}-\text{C} \quad (\text{CH}_2)_8-\text{C}-\text{N}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$	Fibres textiles, objets moulés, fibres de renfort pour pneumatiques

1.3. Types de polymères

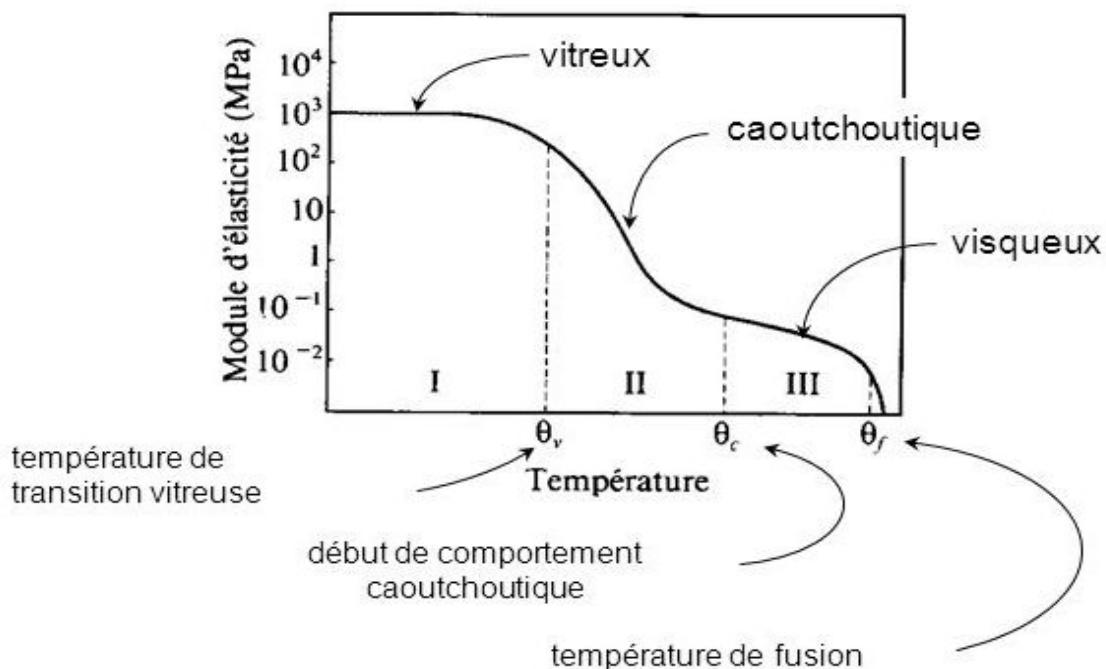
En général, on classe les matériaux polymères en trois grandes classes. Cette classification est basée sur les propriétés thermomécaniques des polymères en conséquence à leur structure moléculaire.

1.3.1. Polymères thermoplastiques

Ce sont des polymères linéaires ou ramifiés, obtenus par addition dont les macromolécules ne sont liées entre elles que par des liaisons de faible intensité (liaisons de Van der Waals ou pont hydrogène). Leur comportement global dépend alors de la mobilité des chaînes les unes par rapport aux autres et de la rotation des liaisons $C - C$. Ils peuvent être amorphe ou cristallin. Comme une élévation de la température facilite le déplacement des chaînes les unes par rapport aux autres, le comportement d'abord vitreux devient caoutchoutique entre la température de transition vitreuse et la température de fusion. Ce comportement étant réversible, il permet la mise en forme des matières thermoplastiques à l'état fondu ou caoutchoutique.

- Rigidité des thermoplastiques

* varie beaucoup avec la température



- | | | |
|---|--|--|
| zone 1 :
- état vitreux
- polymère dans un état dur et fragile | zone 2 :
- augmentation de la souplesse
- comportement caoutchoutique | zone 3 :
- effondrement de la rigidité
- comportement de liquide visqueux |
|---|--|--|

1.3.2. Polymères thermodurcissables

Les polymères obtenus par condensation des monomères polyfonctionnels forment un réseau tridimensionnel de macromolécules. Ce sont des matériaux amorphes et infusibles. Toutes les liaisons atomiques sont de forte intensité et, contrairement aux cas des thermoplastiques, il ne peut y avoir aucun déplacement des chaînes les unes par rapport aux autres. Quand la température augmente, le polymère ne devient pas visqueux mais il conserve sa rigidité jusqu'au moment où il se dégrade par oxydation ou par combustion. On appelle ces plastiques des polymères thermodurcissables parce qu'une élévation de la température favorise la réaction de polymérisation et le degré de réticulation, donc la rigidité.

1.3.3 Elastomères

Les élastomères sont des matériaux aux propriétés bien particulières. Ce sont des polymères de haute masse moléculaire et à chaînes linéaires. Le déplacement de leurs chaînes les unes par rapport aux autres n'est limité que par une légère réticulation, ainsi on peut obtenir de grandes déformations élastiques totalement réversibles (en traction, les déformations élastiques peuvent atteindre 1000%). Toutefois ce comportement élastique n'est pas linéaire. En effet, les chaînes tendent à s'aligner au cours de la déformation et la rigidité du matériau se voit augmenter.

1.4. Structures des polymères

1.4.1. Cristallinité

Les polymères peuvent présenter en partie une structure cristalline. Les zones cristallisées sont reliées les unes aux autres par des macromolécules à l'état amorphe. Le degré de cristallinité augmente la température de transition vitreuse.

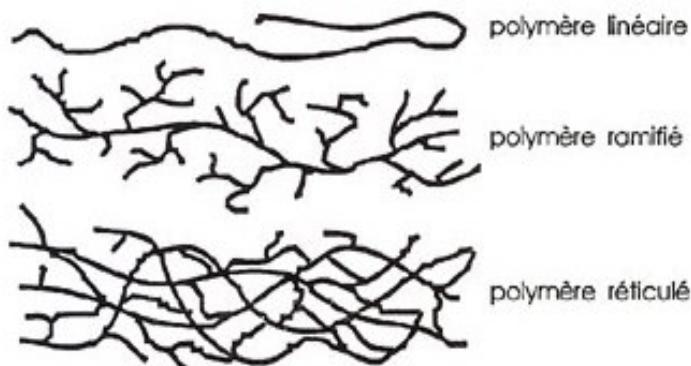
Tous les polymères ne peuvent cristalliser. Cependant on peut améliorer de façon notable leurs propriétés mécaniques en orientant les chaînes moléculaires selon les directions préférentielles.

1.4.2. Ramification

Sur le squelette linéaire de la macromolécule, d'autres molécules semblables peuvent se brancher latéralement. Ainsi, il peut y avoir :

- Un agencement linéaire
- Un agencement ramifié (bidimensionnel)
- Un agencement réticulé (tridimensionnel)

Puisqu'une telle disposition de macromolécules augmente le nombre de leurs interactions, ceci rigidifie le polymère (augmentation de la température de transition vitreuse) et améliore sa résistance à la traction : il est en effet plus difficile de déployer les chaînes car les branches latérales s'y opposent.



1.5. Comportement mécanique des polymères

Les polymères sont marqués par des comportements très sensibles à la température et au temps (vitesse de sollicitation). Ce comportement spécifique aux polymères est lié au fait que les macromolécules se réarrangent sous l'effet de la contrainte ou de la déformation d'une façon qui n'est pas toujours instantanée, en effet la mobilité moléculaire varie énormément avec la température. Donc suivant la valeur de la température et la vitesse de sollicitation appliquée, le polymère aura ou non le temps de se faire.

1.5.1. Influence de la température.

Le comportement mécanique des polymères est fortement influencé par la température. Une augmentation de la température s'accompagne d'une baisse de la contrainte à la rupture et du module d'élasticité, et d'une augmentation de la déformation à la rupture : passage d'un comportement fragile à un comportement ductile. Ceci s'explique par un phénomène moléculaire. En effet, à partir de la température de transition vitreuse (T_g), les liaisons faibles ou secondaires qui lient les chaînes entre elles commencent à fondre et les segments de chaînes glissent les uns sur les autres donnant ainsi au matériau une certaine ductilité.

1.5.2. Influence du temps

Une augmentation de la vitesse de sollicitation augmente le module d'élasticité et la limite d'élasticité et diminue la déformation à la rupture ce qui se traduit par une augmentation de la résistance mécanique et une diminution de la ductilité.

Certaines familles de polymères présentent une sensibilité à la vitesse de déformation et ce qui leur confère un comportement visqueux. En effet, l'influence de la vitesse de déformation s'explique par un phénomène moléculaire. La vitesse de déformation influe sur le temps de

réarrangement des macromolécules. Si celles-ci ont le temps de retrouver un état d'équilibre, le polymère se comportera de manière ductile. Sinon, le comportement sera de type fragile.

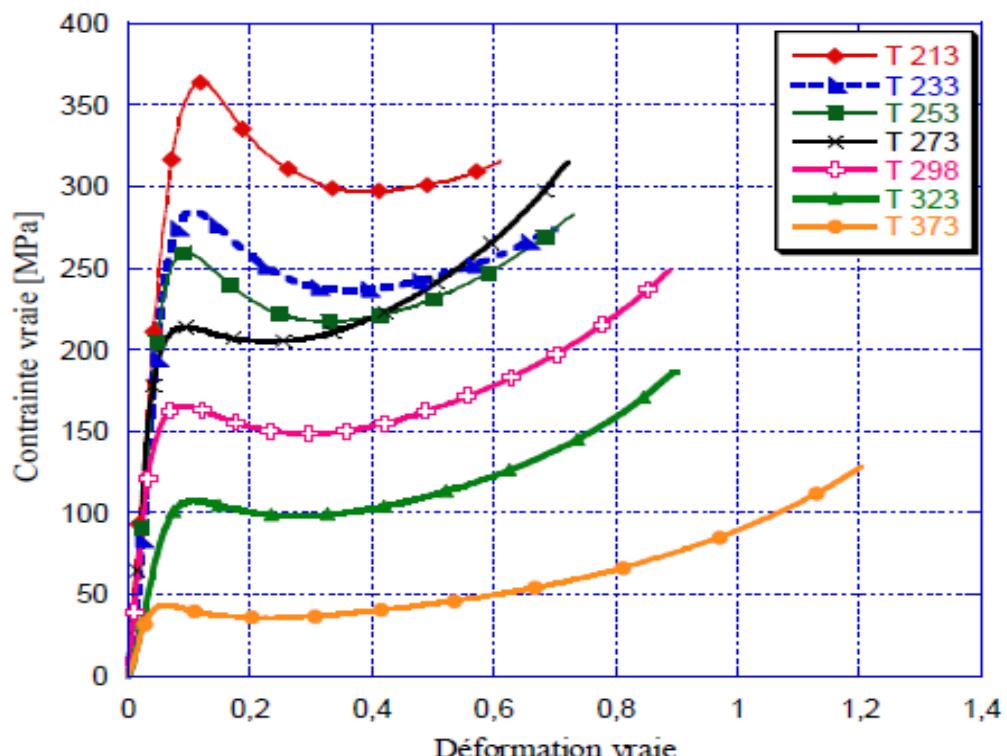


FIG - Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA à $\dot{\varepsilon} = 0.1 \text{ s}^{-1}$ pour différentes températures avec correction isotherme

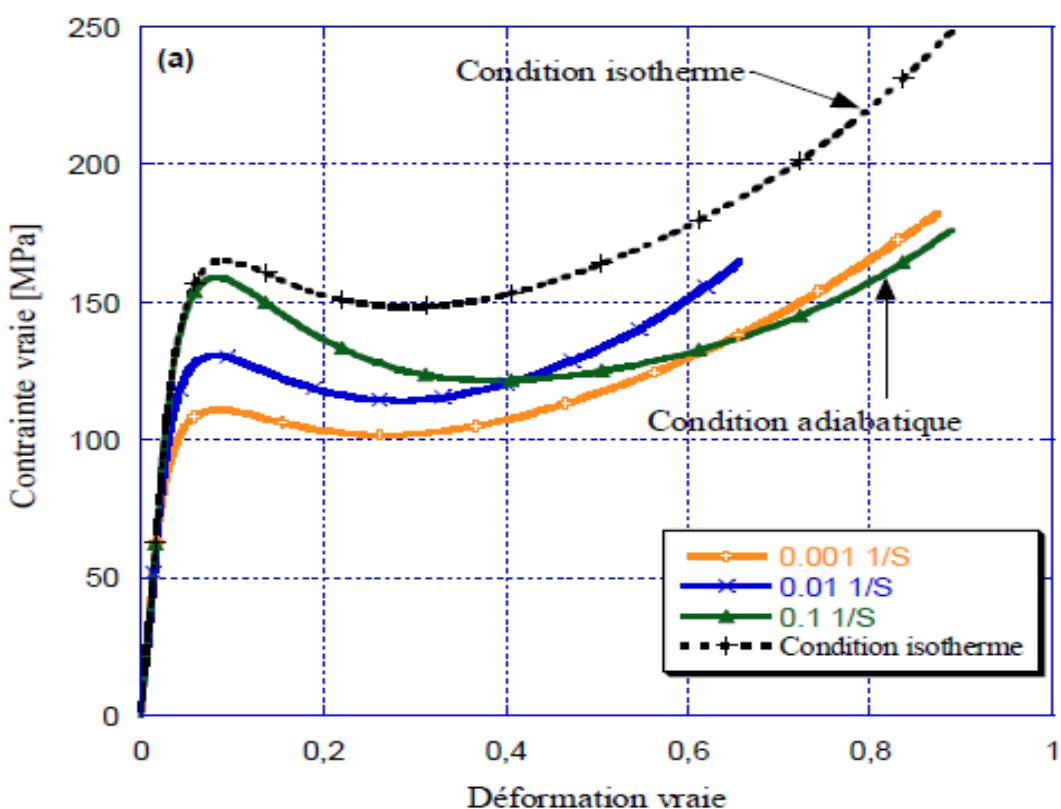


FIG - Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA pour trois vitesses de déformations à $T=298\text{K}$

1.5.3. Modélisation du comportement mécanique des polymères

A température ambiante, les polymères montrent un comportement viscoélastique. Ceci se traduit par une réponse réversible dépendante du temps, il peut être mis en évidence par deux essais rhéologiques qui sont l'essai du fluage et celui de la relaxation. Ces derniers peuvent être complétés respectivement par l'essai de recouvrance et celui de l'effacement.

1.5.3.1. Essai du fluage

Sous l'effet d'une contrainte constante σ_0 appliquée instantanément au matériau au temps t_0 et puis maintenue constante durant l'essai, le fluage se traduit par une déformation instantanée ε_0 puis une augmentation de la déformation $\varepsilon(t)$ au cours du temps.

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 J(t)$$

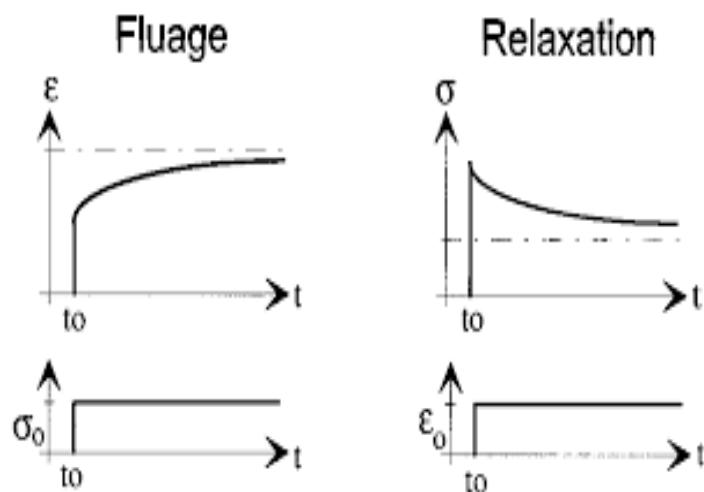
$J(t)$ est dite fonction du fluage.

I.2.1.2. Essai de relaxation

Dans un essai de relaxation, une déformation d'amplitude ε_0 est instantanément imposée à l'instant t_0 et maintenue constante au cours de l'essai. La contrainte $\sigma(t)$, qui est la réponse observée, diminue en fonction du temps.

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 E(t)$$

$E(t)$ est la fonction de relaxation.



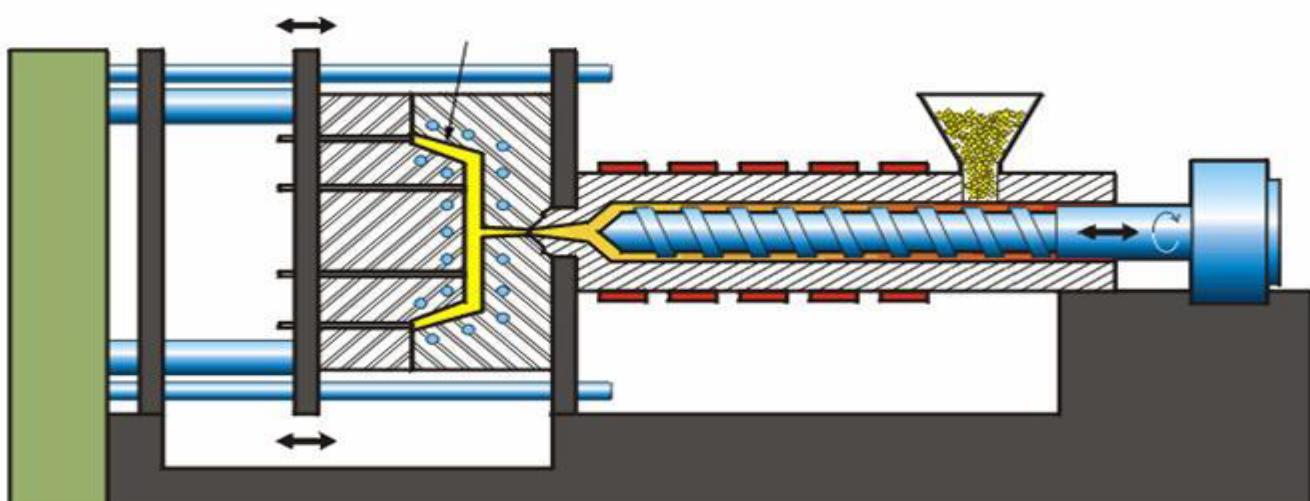
1.6. Mise en œuvre des polymères

La mise en œuvre des polymères peut se faire à partir de poudres (revêtements), de solutions ou d'émulsions, de l'état fondu, de l'état caoutchoutique ou de l'état solide. Ainsi que tous les autres matériaux, les polymères offrent un large choix de techniques de mise en forme.

1.6.1. Procédé injection

Le moulage par injection, aussi appelé injection plastique, est un procédé de mise en œuvre utilisé pour la fabrication de la plupart des pièces en thermoplastique. En se servant de presses d'injection plastique, la matière plastique est ramollie puis injectée dans un moule, et enfin refroidie. Le moulage par injection est une technique de fabrication de pièces en grande ou très grande série.

Les moules, installés sur une machine spéciale (presse), sont constitués le plus souvent de deux coquilles (partie fixe et partie mobile) fortement pressées l'une contre l'autre au moment du moulage puis écartées pour permettre l'éjection de la pièce moulée. Outre ces coquilles, le moule peut comporter un ou plusieurs noyaux destinés à former les parties creuses de la pièce et des poinçons permettant de réserver des ouvertures dans ses parois.



1.6.2. Procédé injection-soufflage

Le procédé d'injection-soufflage permet de réaliser des corps creux qui présentent de bonnes propriétés mécaniques. Il se décompose en 2 phases distinctes :

- Une première phase d'injection. Cette phase consiste à injecter une préforme (éprouvette) dans un moule d'injection.
- Une deuxième phase de soufflage. Cette phase consiste à souffler la préforme dans un moule.

Cette technique est essentiellement réservée aux thermoplastiques. Le cycle de fabrication se compose de 5 étapes :

Injection de la préforme ; transfert de la préforme chaude (120°C - 200°C) dans un moule de soufflage ; soufflage ; démoulage de la pièce ; éjection.



6.1.3. Procédé d'extrusion

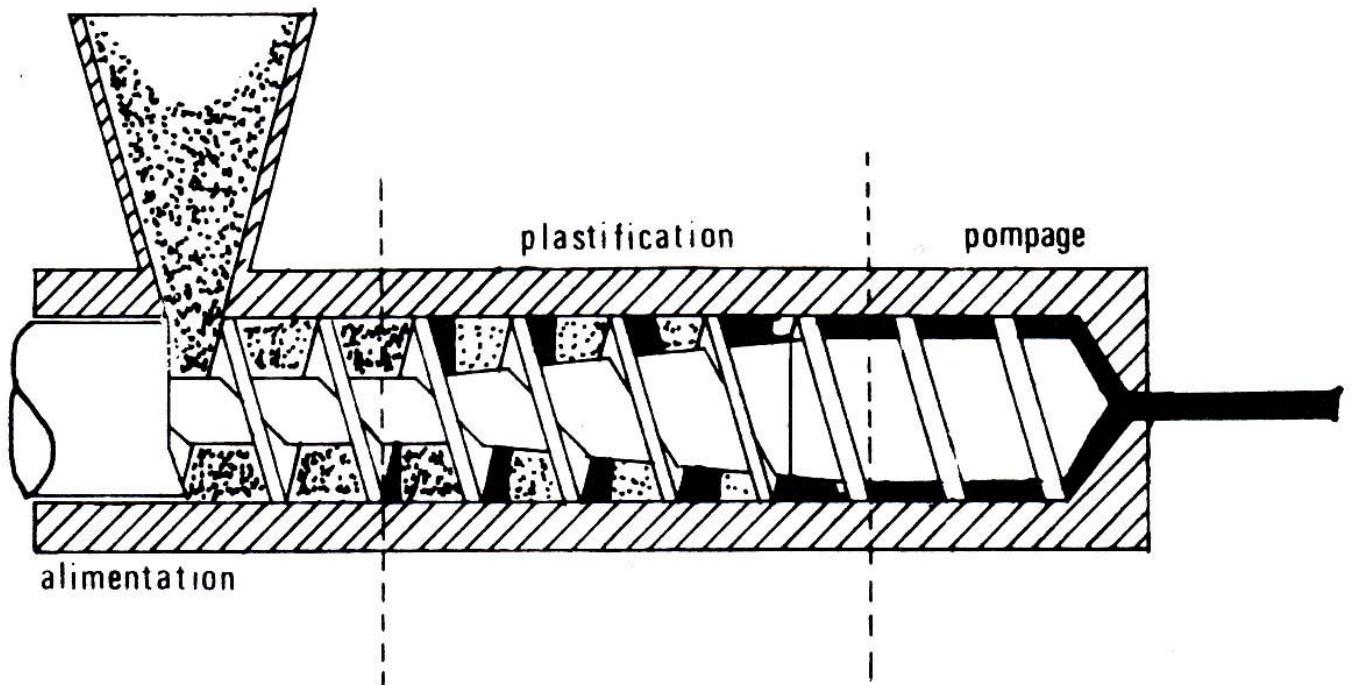
L'extrusion est considérée comme le procédé le plus important car la plupart des polymères passant au moins une fois dans une extrudeuse, ne serait-ce que pour être granulés.

Une extrudeuse mono-vis est constituée d'une vis sans fin en rotation à l'intérieur d'un fourreau chauffé. Ce système assure les trois fonctions suivantes :

une fonction de convoyage : le polymère descendant de la trémie sous forme de poudre ou de granulés est compacté et convoyé ;

une fonction de plastification : le passage de l'état solide à l'état liquide est réalisé progressivement grâce à la fois à la chaleur fournie par conduction et à la dissipation d'énergie de cisaillement ;

une fonction de pompage : le diamètre de la vis augmente entre la zone d'alimentation et la zone terminale de l'extrudeuse, ce qui aboutit à mettre le polymère liquide en pression pour obtenir un débit régulier dans la filière.



A la sortie de l'extrudeuse, le polymère fondu entre dans une filière, qui a pour but de répartir le flux de matière et de le faire passer à travers un orifice, qui lui donne une forme correspondant à différents types de produits : joncs, plaques, feuilles et films, tubes, gainage de câbles, profilés.

2. Les céramiques

2.1. Définition

Le mot céramique (du grec keramikos « argile cuite ») désigne la cuisson de l'argile. Les céramiques traditionnelles, telles que la poterie et les briques, sont les premiers matériaux que l'homme a fabriqués par transformation de matières premières. Elles sont obtenues à partir de kaolin, de sable et de feldspath par cuisson à hautes températures. Ces céramiques sont constituées de silicates et de silico - aluminates complexes, de phases vitreuses et de pores.

Actuellement, le terme céramique renferme une grande variété de matériaux. On cite les oxydes purs ($Al_2O_3, ZnO, ZrO_2, MgO, Fe_3O_4, \dots$), les verres, les carbures (SiC, B_4C, \dots), les nitrures (AlN, NB, Si_3N_4, \dots), les borures (AlB_2, \dots), les ciments et les bétons. Ces céramiques dites techniques sont largement utilisées dans les secteurs de la construction mécanique, la chirurgie réparatrice, l'industrie nucléaire, l'électronique et les télécommunications.

2.2. Propriétés générales des céramiques

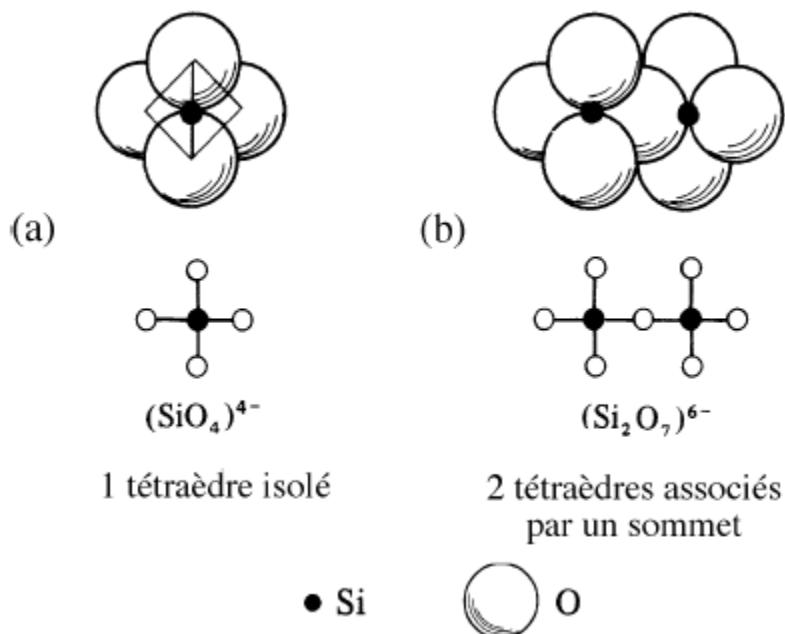
Les principales propriétés physiques, mécaniques et chimiques des céramiques sont dominées par la nature des liaisons interatomiques et leur structure cristalline. Les liaisons interatomiques des céramiques sont essentiellement des liaisons fortes, iono-covalentes. Dans certains matériaux (silicates, graphite), il existe cependant des liaisons faibles de type van der Waals.

- Les liaisons ioniques et covalentes impliquent tous les électrons de valence des atomes en présence. Il n'y a donc pas d'électrons libres et les céramiques sont, en général, de mauvais conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Elles sont fréquemment utilisées comme diélectriques et isolants thermiques.
- Certains matériaux céramiques, de par leur structure cristalline, présentent des propriétés ferroélectriques, piézoélectriques ou ferrimagnétiques(ferrites).
- Les liaisons ioniques et covalentes étant des liaisons fortes et stables, les températures de fusion des céramiques sont donc généralement très élevées. C'est pour cette raison que certaines sont utilisées comme matériaux réfractaires ou comme conteneurs à hautes températures.
- Du fait également de la stabilité des liaisons chimiques, les céramiques possèdent une grande inertie chimique et sont donc peu sujettes à la dégradation par corrosion.
- En ce qui concerne les propriétés mécaniques, les céramiques sont caractérisées par l'absence de plasticité (elles ont un comportement fragile), une dureté et une rigidité élevées, une faible résistance à la traction et une bonne résistance à la compression.

2.3. Structure des céramiques

2.3.1 Silicates

Les silicates naturels ou synthétiques constituent une classe importante des matériaux céramiques. L'élément de base de leur structure est le tétraèdre SiO_4 . Dans les silicates les plus simples, les tétraèdres sont présents dans la structure sous forme d'ions $(SiO_4)^{4-}$ associés à des cations métalliques qui forment avec l'oxygène des liaisons ioniques fortes. Deux exemples de ce type de silicate : la forstérite (Mg_2SiO_4) et le zircon ($ZrSiO_4$).



Les tétraèdres SiO_4 peuvent mettre en commun un certain nombre d'atomes d'oxygène pour former des structures de petite dimension ou de taille très grande. On distingue ainsi les disilicates ou deux tétraèdres SiO_4 s'associent en partageant un oxygène, et qui sont caractérisées par la présence de l'anion $(Si_2O_7)^{6-}$.

3.2 Verres minéraux et vitrocéramiques

Les verres minéraux constituent une classe très importante des matériaux céramiques d'un point de vue technologique. Ils sont caractérisés par la présence d'une structure de type polymère tridimensionnelle. La structure vitreuse la plus simple est celle de la silice amorphe qui peut s'obtenir par refroidissement de la silice fondu. Celle-ci s'obtient par fusion du quartz (1610 °C) qui est une des formes de la silice cristallisée.



Structure amorphe du verre de silice

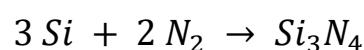
3.3. Béton de ciment

Le béton de ciment qui est le matériau de construction le plus utilisé actuellement est un mélange complexe de gravier, de sable (quartz), qui sont des céramiques naturelles, et de ciment hydraulique (liant). Le ciment hydraulique liant représente de 20 à 40% du volume du béton. Si on omet le gravier dans le mélange, on obtient un mortier.

Les ciments hydrauliques (liants) sont des matériaux céramiques qui ont la propriété de durcir sous l'eau et de résister par la suite à l'action de l'eau. Les premiers ciments hydrauliques ont été utilisés dès l'Antiquité par les Romains. Ceux-ci ont notamment découvert que certaines roches éruptives (pouzzolanes) réagissent avec l'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$) en formant un produit pratiquement insoluble dans l'eau qui constitue un ciment hydraulique. La découverte des ciments hydrauliques (Portland) utilisés actuellement en construction civile est assez récente puisqu'elle remonte à 150 ans environ.

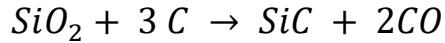
2.3.4. Céramiques techniques à haute résistance mécanique et thermique

Les céramiques envisagées pour des applications techniques à température élevée (1300-1800 °C) ne sont plus uniquement des céramiques basées sur des combinaisons d'oxyde qui sont en général trop sensibles au choc thermique ou mécanique. Récemment, on a développé une série de céramiques techniques : oxyde de zirconium, carbure et nitrure de silicium. Ces derniers composés (Si_3N_4, SiC), qui ne sont plus basés sur les oxydes, s'obtiennent par des réactions chimiques élémentaires mais qui ne se déroulent qu'à très haute température. Le nitrure de silicium s'obtient par un procédé de synthèse directe entre la poudre de silicium avec l'azote gazeux à 1200 °C :



Solide gaz solide

Le carbure de silicium est synthétisé par réduction du sable (SiO_2) par le coke (carbone) au four électrique à une température de 2700 °C :



solide solide solide gaz

Ces céramiques sont mises en forme en général par un frittage chimique à haute température au départ d'un mélange préformé de poudres. Ainsi, dans le cas du carbure de silicium, on part d'un mélange de poudres de SiC, de graphite et de Si, que l'on chauffe à une température supérieure à celle de la fusion du silicium. La formation *in situ* de SiC soude les grains de carbure primaire. Pour le nitrate de silicium, le frittage est effectué à 1700-1800 °C, en présence d'une petite quantité d'oxydes (Y_2O_3, MgO, Al_2O_3) qui forment une phase liquide. Ces oxydes réagissent avec le SiO_2 qui se trouve en surface des particules de Si_3N_4 pour former un silicate liquide.

Les particules de Si_3N_4 (variété α) se dissolvent progressivement dans la phase liquide et précipitent sous une forme cristalline β . La phase liquide se solidifie au refroidissement et sert de joint entre les grains de Si_3N_4 . Par ce procédé, le Si_3N_4 est transformé en sa variété β qui a une ténacité nettement plus élevée.

2.4. Comportements mécaniques

2.4.1. Comportement élastique

La courbe contrainte déformation en traction pour les trois grandes classes des matériaux est représentée sur la figure ci-dessous.

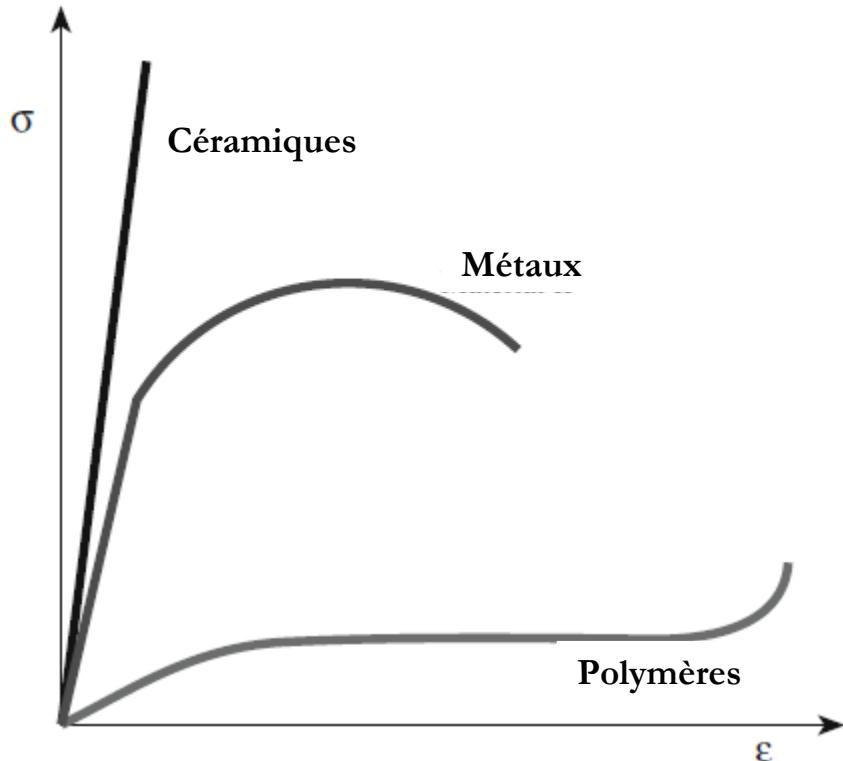
Le comportement mécanique des céramiques à température ambiante est de type linéaire élastique. Elles présentent un module d'élasticité très élevé et des déformations élastiques extrêmement restreintes. Avec une très bonne approximation, la rupture se fait sans déformations plastiques.

Ainsi, la contrainte σ se relie à la déformation ε avec le module de Young E et la loi de comportement s'écrit alors :

$$\sigma = E\varepsilon$$

La variation des propriétés mécaniques avec la température est le principal obstacle limitant l'utilisation des céramiques. Dans le cas de chocs thermiques, des contraintes sont générées à l'intérieur de la céramique. À température élevée, les céramiques peuvent présenter des endommagements de type viscoélastique (fluage).

Les paramètres de résistance mécanique varient en fonction de la température. Une élévation de la température diminue la rigidité des liaisons atomiques à cause de la dilatation thermique. Le comportement élastique à température ambiante est rapidement remplacé par un comportement de type viscoélastique à haute température.



Propriétés mécaniques de quelques céramiques.

<u>Matériau</u>	<u>Module de Young</u>	<u>Température de fusion</u>
Diamant	930	3500
Nitrate de Bore BN	860	1540
Carbure de Bore B4C	450	2425
Carbure de Titane TiC	350	3100
Carbure de silicium SiC	400	2400
Alumine Al2O3	350	2050
Silice vitreuse	72	1600

2.4.2. Fragilité des céramiques

Les facteurs responsables de la fragilité des matériaux céramiques sont les défauts macroscopiques (la porosité, la taille des grains et les défauts de surface) et microscopiques (les dislocations, les lacunes, les atomes interstitiels et leurs interactions).

Les céramiques sont principalement caractérisées par deux mécanismes de rupture : le clivage et le fluage. Dans les deux cas, la rupture affecte soit les grains (rupture transgranulaire), soit les joints de grains (rupture intergranulaire).

Le clivage est l'apparition de fissures et leur propagation jusqu'à rupture. Le fluage est l'allongement irréversible, au cours du temps, d'un matériau soumis à un effort constant.

2.5. Elaboration des céramiques

2.5.1. Mise en forme des

On distingue différents procédés de mise en forme des céramiques.

La technique du **coulage** consiste à injecter une barbotine contenant le moins d'eau possible dans des moules en plâtre. Le coulage sous racle est réalisé pour former de grandes feuilles de céramique d'épaisseur généralement inférieure au millimètre.

Le procédé de mise en forme par **calibrage** est une technique de moulage tamponnage. On met la pâte dans un moule en plâtre puis on presse la quantité nécessaire par abaissement d'un tampon. Ce procédé permet de former des pièces atteignant 400 à 500 mm de diamètre.

L'**extrusion** est utilisée pour la mise en forme de pièces de section régulière. Un piston force la pâte à travers une buse de sortie dont la forme correspond au profil désiré.

Le **pressage uni-axial** est un procédé qui peut se faire à sec, semi-sec ou humide, et pour lequel la pression appliquée à la poudre atomisée par un piston plongeant dans une matrice (voir figure suivante). Cette technique est utilisée pour la fabrication en grande série de pièces de formes simples.

Le **pressage à chaud (frittage sous charge)** est une combinaison du pressage et du frittage au cours de laquelle on fait subir simultanément à un moule en graphite la température nécessaire pour le frittage et une forte pression. La mise en forme et la cuisson sont réalisées en même temps.

2.5.2. Frittage

Le frittage succède à l'étape de mise en forme dans l'élaboration des céramiques. Il existe plusieurs techniques de frittage. On en cite deux.

Le **frittage naturel**. Il est effectué par simple chauffage à haute température d'une poudre comprimée. La teneur en ajouts de frittage est assez élevée et la pièce garde une porosité assez importante.

Le **frittage réactif**. Ce procédé exploite les réactions chimiques au sein d'un comprimé poreux porté à une température donnée. La porosité de la pièce ainsi obtenue est très importante.