

## **CHAPITRE II**

### **GENERALITES SUR LES CERAMIQUES**

#### **II-1. INTRODUCTION**

Le mot céramique désigne essentiellement les poteries, porcelaine, brique. Il représente actuellement l'ensemble des matériaux inorganique non métallique [1].

Les céramiques sont a base d'oxydes ( $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $CaO$ ,  $TiO_2$ ,...etc) ou des composés chimique comme  $SiC$ ,  $WC$ ,...etc. Ce sont des matériaux qui conduisent à des températures supérieurs à  $900^\circ C$  à la formation d'un solide macroscopique homogène [2]. La structure et la microstructure sont définies lors du cycle d'élaboration, qui transforme des matières premières le plus souvent pulvérulentes en un matériau dense, idéalement exempt de pores [3].

Ce sont des polycristaux qui sont fabriqués par frittage d'un mélange d'oxyde et que leur procédé de fabrication peut être modulé comme leur composition afin d'ajuster leurs performances diélectriques, mécaniques et piézoélectriques.

Les propriétés des céramiques vont dépendre de leur microstructure, c'est à dire la morphologie, la nature des phases présente et la qualité de la surface [4].

Les principales utilisations de ces matériaux concernent toute l'instrumentation électroacoustique: émission et détection des ultra-sons, microphones, télécommandes, générateurs d'impulsion, ...etc [1].

#### **II-2. METHODE DE PREPARATION**

L'intérêt porté aux propriétés des matériaux a entraîné le développement d'une grand variété de méthode pour leur préparation. La technique choisie pour former un solide ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé. A l'échelle industrielle, les économies d'énergie favorisant les méthodes ne nécessitant pas de haute température [5].

Il y a plusieurs méthodes de synthèse dont en va citer quelques unes avec les applications :

### **II-2.1. Méthode céramique**

La méthode céramique consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides pour les faire réagir et former le produit désiré. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire. La simple méthode céramique présente plusieurs inconvénients:

- Elle met en jeu de haute température qui nécessite des grandes quantités d'énergie.
- La lenteur des réactions à l'état solide, le temps de réaction se mesure en heures, et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique.
- L'hétérogénéité de composition du produit final.

Afin d'éviter ces inconvénients et synthétiser un produit avec la composition désirée, il est donc important que les matériaux de départ soient bien broyés pour réduire la taille des particules et qu'il soient très bien mélangés pour avoir une surface de contact maximum et réduire la distance de diffusion des réactifs, souvent le mélange réactionnel est prélevé après une calcination préliminaire et rebroyé à nouveau pour renouveler les surfaces en contact et ainsi accélérer la réaction [6].

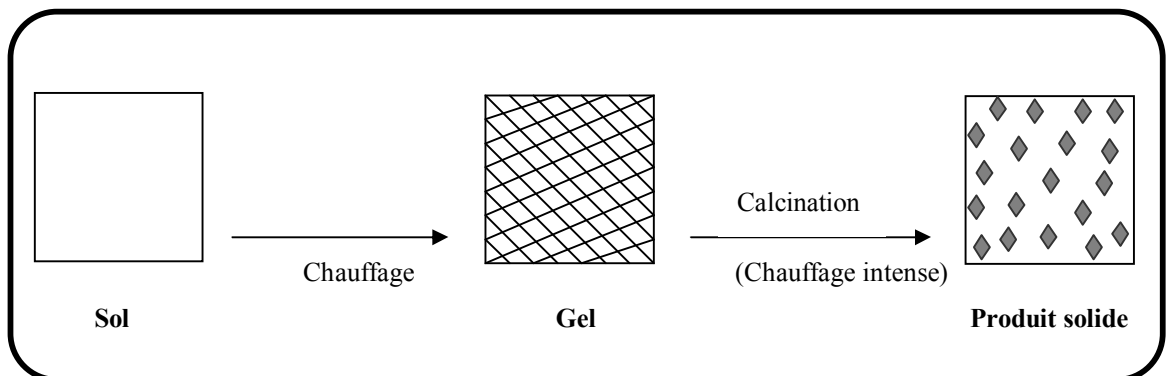
### **II-2.2. Méthode sol-gel**

Cette méthode a été développée dans la période 1950-1960, lorsqu'on s'est aperçu que les colloïdes forment de très petites particules (de diamètre de 1 à 1000nm), chimiquement très homogènes.

Un sol est une suspension de particules colloïdales dans un liquide; les particules ont typiquement un diamètre de 1 à 1000nm. Un gel est un solide semi rigide où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide qui peut être colloïdal. Pour synthétiser des solides avec le procédé sol-gel, un solide doit d'abord être préparé dans un liquide convenable. La préparation du sol peut être simplement la dispersion d'un solide insoluble ou l'addition d'un précurseur qui réagit avec le solvant pour former un produit à l'état colloïdal.

Le sol est ensuite traité ou simplement laissé pour former après un gel. Ce dernier est chauffé pour obtenir le produit final. Le chauffage sert à plusieurs choses : il permet

d'éliminer le solvant, le réarrangement de la structure du solide et sa cristallisation. Les principales étapes du procédé sol-gel sont résumées sur la figure 1.



**Figure 1:**  
Etapes de la voie de synthèse sol-gel.

### II-2.3. Méthode hydrothermale

La méthode hydrothermale consistait à chauffer des réactifs en présence d'eau dans un récipient clos, un autoclave. Dans ce récipient, la pression augmente et l'eau surchauffée reste liquide au dessus de son point d'ébullition normal, 373K. Dans les conditions hydrothermales, la température est élevée au-dessus du point d'ébullition de l'eau. L'utilisation de plus basse température est l'un des avantages de cette méthode. La méthode est utile pour des oxydes métalliques qui ne sont pas soluble dans l'eau à pression atmosphérique, mais qui le deviennent dans l'eau surchauffée du dispositif hydrothermal. Même si la température et la pression sont insuffisantes pour dissoudre les matériaux de départ, on peut ajouter des sels de métaux alcalins dont les anions formant des complexes permettant de solubiliser le solide.

### II-2.4. Méthode du précurseur

Dans la méthode du précurseur, on réalise le mélange au niveau atomique par formation d'un solide, le précurseur, dans lequel les éléments métalliques du composé désiré sont présents dans la stœchiométrie correcte. Par exemple, pour un oxyde  $MM'_2O_4$ , on forme un sel mixte d'un oxyacide, tel un acétate, contenant les cations M et M' dans le rapport

1 : 2. Le précurseur est ensuite chauffé pour qu'il se décompose en formant le composé souhaité. Des produits homogènes sont ainsi formés à des températures relativement basses. L'inconvénient est qu'il n'est pas toujours possible de trouver un précurseur convenable.

### **II-2.5. Synthèse micro-ondes**

La cuisson des aliments est un exemple d'utilisation du rayonnement micro-onde pour accélérer la vitesse de réaction. Cette méthode a été récemment appliquée à la synthèse de matériaux à l'état solide, tels des oxydes mixtes. L'utilisation du chauffage micro-onde dans la synthèse à l'état solide impose qu'au moins un des réactifs absorbe le rayonnement. La vitesse du processus est alors augmentée à la fois par accroissement de la vitesse de réaction à l'état solide et de la vitesse de diffusion.

## **II-3. PROPRIETES GENERALES DES CERAMIQUES**

### **II-3.1. Liaison et Structure**

Les éléments qui entrent dans la composition des céramiques sont liés entre eux par des liaisons fortes, covalentes ou ioniques, et forment des composés hétéropolaires.

Les liaisons ioniques et covalentes impliquent tous les électrons libres: les céramiques sont dans l'ensemble de mauvais conducteurs de l'électricité et de la chaleur; on les utilise fréquemment comme diélectrique et comme isolant thermique. Certaines céramiques présentent également des propriétés piézoélectrique et ferroélectrique [7].

### **II-3.2. Microstructure et propriétés**

Les propriétés mécaniques des céramiques dépendent, dans une large mesure, des matières premières employées, ainsi que des méthodes de fabrication qui fixent les microstructures finales et déterminent la répartition des différentes phases présentes. Pendant l'étape de frittage, il y a un soudage des particules par diffusion à l'état solide et une diminution graduelle de la porosité.

Un contrôle précis de la qualité des matières premières, de leur composition, de leur granulométrie et des paramètres de frittage permet l'obtention des céramiques entièrement cristallines et non poreuses [8].

## II-4. CLASSIFICATION DES CERAMIQUES DE TYPE PZT

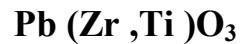
### II-4.1. Titanate de plomb $\text{PbTiO}_3$

Le titanate de plomb est une substance ferroélectrique qui est obtenue par réaction entre le bioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  et l'oxyde de plomb à la température  $350^\circ\text{C}$ . À température ambiante le titanate de plomb possède une structure quadratique de paramètres  $a = 3.899 \text{ \AA}$  et  $c = 4.153 \text{ \AA}$  et le groupe d'espace  $P4/mmm$ . Le rapport  $c/a$  de 1.06 indique que cette structure possède une distorsion relativement importante par rapport à la structure pérovskite [9]. Ce matériau est caractérisé à  $450^\circ\text{C}$  par un constant diélectrique élevé de 2000. Au delà du point de curie ( $T_C = 490^\circ\text{C}$ ), il devient paraélectrique et possède une structure cubique dont la paramètre  $a$  est égal à  $3.960 \text{ \AA}$  à  $535^\circ\text{C}$ .

### II-4.2. Zirconate de plomb $\text{PbZrO}_3$

Le zirconate de plomb est obtenu par réaction des deux oxydes de base  $\text{PbO}$  et  $\text{ZrO}_2$ . Cette réaction commence dès  $750^\circ\text{C}$  et est complète à  $900^\circ\text{C}$  [10]. Le zirconate de plomb possède une structure orthorhombique de paramètre:  $a = 5.88 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.78 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.21 \text{ \AA}$  et de groupe d'espace  $Pbam$ . Cette variété est antiferroélectrique, stable à basse température et elle subit une transition vers une autre variété cristalline paraélectrique, de symétrie cubique, à  $T = 230^\circ\text{C}$ . Cette dernière est appelée température de curie  $T_c$ .

### II-4.3. La solution solide Titanate- Zirconate de plomb



La substitution partielle des ions zirconium par des ions titane dans  $\text{PbZrO}_3$  entraîne la formation d'une solution solide de formule  $\text{Pb (Zr}_x, \text{Ti}_{1-x}) \text{O}_3$ . Cette substitution et fait apparition deux nouvelle phases ferroélectriques en dessous de la température de curie qui en fonction de la valeur de  $x$  [11]. La PZT presente une structure quadratique lorsque  $x$  est supérieur à 0.55 et rhomboédrique dans le cas contraire [9]. La frontière entre ces deux phases est appelée frontière morphotropique de phases (F.M.P). La solution solide de zirconate-titanate de plomb sont ferroélectrique, donc douées d'une polarisation spontanée électrique et par conséquent piézoélectrique.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] J. Pierre et R. Pierre, Chimie Industrielle, (1998).
- [2] P. Pierre, J. Leblond et Paul. H. E. Meijer, Physique de Transition de Phase, (1999).
- [3] F. Jean-Marie Haussonne, Céramiques pour Composants Electroniques, (1996).
- [4] C. Benhamideche, Thèse de Magister, Université de Constantine, (1998).
- [5] E. Moor, Les Leysmart, Introduction de la Chimie du Solide, (1997).
- [6] R. Makhloufi, Thèse de Magister, Université de Biskra, (2000).
- [7] S. Zahi, Thèse de Magister, Université de Constantine, (2002).
- [8] J. Dorlot, J. Bailon et J. Masounave, Des Matériaux, (1986).
- [9] B. Jaffe, R. S. Roth et S. Marzullo, J. Res, Natbur. Stand, 55 (1955) 239.
- [10] P. Pascal, Nouveau Traite de Chimie Minérale, TomeVIII, (1958).
- [11] A. Boutarfaia, C. Boudaren, A. Mousser et S. E. Bouaoud, Cerm, Inter, 21 (1995) 391.