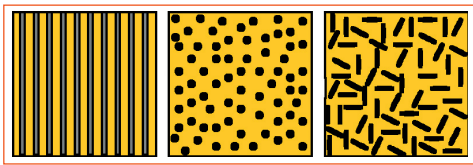


COMPOSITES

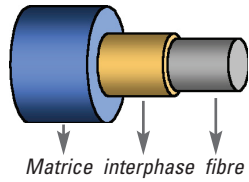
Composite : matériau au sein duquel sont associés des matériaux élémentaires aux caractéristiques complémentaires, en vue de lui conférer, à l'échelle macroscopique et au moins dans certaines directions, un ensemble original de propriétés que les constituants pris isolément ne permettent pas d'atteindre. On peut ainsi associer légèreté et résistance mécanique ou fragilité et ténacité. (Néanmoins tout matériau hétérogène n'est pas nécessairement un matériau composite).

La **matrice** est continue et enrobe une phase distincte, le **renfort**, qui se présente sous forme de particules ou de fibres plus ou moins longues.



- Matériaux renforcés par :
- Fibres longues uni- (ou multidirectionnelles) (propriétés anisotropes),
 - Inclusions, nanoparticules (propriétés isotropes),
 - Fibres courtes, nanotubes, trichytes, (propriétés isotropes).

Les propriétés du composite sont directement liées à celles de l'**interface matrice/renfort**. Pour cette raison, notamment dans les CMC, on fait appel à un troisième constituant, l'**interphase**, qui protège le renfort lors de l'élaboration et limite la propagation d'une fissure à travers le matériau.



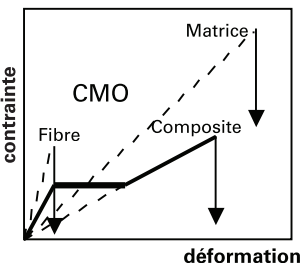
Les classes de matériaux composites

	Matrice	Renfort	T d'emploi	
Thermostructuraux	Inorganique Céramique	Fibres céramiques : C, SiC, BN, Al ₂ O ₃ , TiC, etc. (CMC) Particules : TiC, SiC, etc.	≤ 1600 °C	
		Vitrocéramique	Fibres céramiques : Al ₂ O ₃ , SiC	≤ 1100 °C
		Carbone	Fibres céramiques : SiC, fibres de carbone	≤ 3500 °C
		Béton	Fils ou fibres métalliques, fibres de carbone, fibres végétales	T ambiante
		Métal	Fibres céramiques : SiC (CMM, cermet)	≤ 700 °C
Structuraux	Organique Polymère, Résine	Fibres de verre, fibre de carbone, fibres métalliques, fibres végétales, particules, nanoparticules Particules, fibres céramiques : (CMO)	Basse T	
		Élastomère	Fibres métalliques	T ambiante
		Bois, papier		

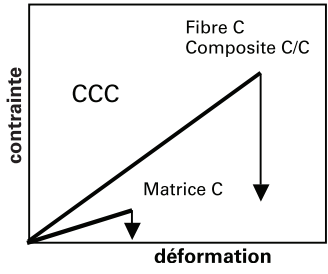
CMC, CMM, CMO : Céramiques à **Matrice Céramique**, **Métallique** ou **Organique**

Parmi les caractéristiques des composites on peut citer une densité faible (2 – 3), des propriétés mécaniques élevées (résistance à la rupture, ténacité, rigidité) même à haute température (matrices céramiques ou carbone), des propriétés de friction (matrices carbone et organiques).

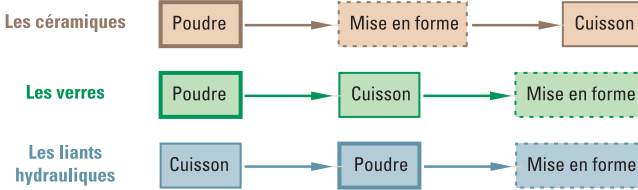
Les lois de comportement mécanique décrivent l'évolution des déformations et des ruptures de la matrice, du renfort ou de l'interphase :



Exemples :
 CCC : la rupture de la matrice n'a pas d'effet sur la rigidité.
 CMO : la fibre rompt la première; les efforts sont supportés par la matrice.



Les matériaux céramiques sont constitués de phases inorganiques et non métalliques, à liaisons essentiellement iono-covalentes, non totalement vitreux et généralement consolidés par **frittage d'un compact pulvérulent** mis sous la forme de l'objet voulu. Souvent considérés comme appartenant à une même grande famille de matériaux, céramiques, verres et liants hydrauliques peuvent être distingués par l'ordre des étapes : état de poudre, mise en forme et cuisson :



CLASSES DE CÉRAMIQUES

Ces composés qui contiennent à la fois des éléments métalliques (Al, Mg, Zr...) et non métalliques (O, N, C, B...), donnent ainsi des **oxydes**, des **carbures**, des **nitrides**, des **borures**... pour lesquels les liaisons interatomiques sont soit **covalentes**, soit **ioniques**, soit dans un état intermédiaire. Plus le caractère covalent de la liaison augmente, plus la température de fusion ou de décomposition, la résistance à la corrosion, le module d'élasticité et la dureté augmentent et le coefficient de dilatation diminue. Les matériaux céramiques sont en général durs et fragiles à la rupture tout en se caractérisant parfois par des résistances mécaniques très élevées.



D'après C. Palmonari et G. Timellini
(Centro di Ricerca e Sperimentazione per l'Industria Ceramica-Bologna)
La Ceramica N°1/1986



Matériau	% covalent	$T_{fus. ou dec.} (^{\circ}C)$	$E (GPa)$	$\alpha (10^{-6} K^{-1})$	HV
SiO_2	49	1700	54	11	5
Al_2O_3	63	2030	360	8,1	25
Si_3N_4	70	1900	300	3,1	16-25
SiC	89	2700	400	4,3	28-33

Contrairement aux céramiques dites “traditionnelles” préparées à partir de matières premières naturelles (poteries), les céramiques “techniques” sont préparées à partir de matériaux synthétiques ou de matériaux naturels purifiés. On peut distinguer les céramiques “oxydes” et les céramiques “non-oxydes”.

LES CÉRAMIQUES OXYDES

Elles se caractérisent, par rapport aux métaux, par une température de fusion très élevée et une grande stabilité chimique même à haute température.

	Alumine	Silice	Cordiérite magnésiée	Zircone yttrée	Zircone
Température de fusion ($^{\circ}C$)	2030	1710	1450	2720	2720
Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	3,98	2,2	2,5	6,05	6,05
Résistance à la rupture (MPa)	400	75	50-100	600	800-1200
Coefficient de dilatation thermique ($10^{-6}.K^{-1}$)	8,1	0,4	2-3.7	9,8	10,5
Résistance aux chocs thermiques ΔTC	150	élevée	300	300	250
Résistivité électrique ($\Omega.cm$)	$>10^{12}$	10^{10}	10^{12}	$>10^7$	$>10^7$
Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	36	1,5	4	2,3	2,9
Dureté (GPa)	25	5	9	12	14
$K_{IC} (MPa.m^{-1/2})$	3-4,5	0,6	1,5	5	7-12



Alumine Al_2O_3 : élaborée à partir de la bauxite (alumine hydratée), elle est utilisée pour ses propriétés de stabilité, pureté, réfractarité, inertie chimique... Le quart des aluminés produits passe dans les réfractaires.



Silice SiO_2 : la silice vitreuse, du fait de son coefficient de dilatation faible et de l'absence de changement de phase cristalline en température, présente une excellente résistance aux chocs thermiques. Cette propriété ainsi que sa transparence la font utiliser, entre autres, pour fabriquer des coiffes de missile.

Cordiérite $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$: très résistante aux variations brusques de température ainsi qu'à la corrosion à chaud elle est utilisée comme réfractaire. Par exemple, sous forme d'un substrat à structure en nid d'abeille, elle sert de support aux catalyseurs (métaux précieux) pour le traitement des gaz d'échappement.

Zircone ZrO_2 : la zircone existe sous l'une des trois formes cristallines (formes allotropiques) monoclinique –1100 $^{\circ}C$ – quadratique – 2300 $^{\circ}C$ – cubique –2700 $^{\circ}C$ (fusion)



Ces transformations s'accompagnent de variations de volume (dilatation de 3 à 5 % lors de la transformation quadratique-monoclinique). La température de frittage se situant vers 1450 °C, il est nécessaire de **stabiliser** la zircone dans l'une des structures haute température afin d'éviter une fragmentation lors du refroidissement. L'addition de quelques % de MgO, CaO, Y₂O₃ ou de CeO₂ conduisent à ce résultat.

Par exemple :

Mg-PSZ (zircone partiellement *stabilisée au magnésium*) : elle est constituée de particules de zircone quadratique et monoclinique dispersées dans une matrice de zircone cubique.

Y-TZP : (zircone stabilisée sous forme **quadratique** par de l'oxyde d'Yttrium (Y₂O₃)).

Les céramiques oxydes sont aussi très utilisées pour l'électronique et l'électrotechnique du fait de la grande diversité de leurs propriétés électriques (les céramiques pour l'électronique représentent 70 % du marché mondial des céramiques techniques) :

Fonctions	Propriétés	Composés	Usages
Electrique (électrothermique, électrochimique électromécanique)	diélectriques	Al ₂ O ₃ , BeO, MgO	Substrats
	ferroélectriques	BaTiO ₃ , SrTiO ₃	Condensateurs
	piézoélectriques	Pb(Zr,Ti)O ₃	Capteurs, actionneurs
	semi-conducteurs	NiO, CoO, Cu ₂ O	Thermistances CTN
		BaTiO ₃ dopé	Thermistances CTP
		ZnO-Bi ₂ O ₃ , SiC	Varistances
		TiO ₂ , SnO ₂ , SiC	Electrodes
		ZrO ₂ , LaCrO ₃	Conversion MHD
	supraconducteurs	YBa ₂ Cu ₃ O ₇	Trains, ordinateurs
	conducteurs ioniques	Al ₂ O ₃ bêta	Batterie
ZrO ₂ dopée Y ou Ca		Sonde à oxygène, piles	
Magnétique (électromagnétique)	ferrite doux	Mn, Zn(Fe ₂ O ₄)	Mémoires
		Ni, Zn(Fe ₂ O ₄)	Inductances H.F.
	grenats	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	Radars, satellites
	ferrites durs	BaO-6Fe ₂ O ₃	Aimants
Optique (électro-optique)	semi-conducteurs	CdS-Cu ₂ S	Cellules photovoltaïques
	piézoélectriques	(Pb,Ln)(Zr,Ti)O ₃	Electro-optiques
	luminescents	Zn ₂ SiO ₄	Ecrans TV, lasers

LES CÉRAMIQUES NON-OXYDES

Les plus courantes sont les carbures tels que SiC, les carbures des métaux de transition TiC, ZrC, HfC ainsi que V_xC, Nb_xC, Ta_xC, Mo_xC, W_xC et les nitrures tels que Si₃N₄, AlN, TiN, ...

Dans l'ensemble, ces matériaux vont présenter une grande dureté (B₄C, TiC, SiC, WC, ...), une faible ténacité comparée à celle des métaux et alliages (généralement < 10 MPa.m^{1/2}) reflétant leur fragilité et une très bonne résistance à la corrosion et à l'usure.

	SiC	Si ₃ N ₄
T décomposition (°C)	2300 - 2500	1750 - 1900
Masse volumique (g.cm ⁻³)	3,17 - 3,20	3,10 - 3,19
Limite d'élasticité estimée (MPa)	10 000	8 000
Module d'élasticité estimé (GPa)	~ 400	~ 300
Dureté (GPa)	28 - 33	16 - 25
Rm (MPa)	240 - 520	415 - 965
K _{IC} (MPa.m ^{-1/2})	1,5 - 8	2,5 - 8
Coefficient de dilatation thermique (10 ⁻⁶ .K ⁻¹)	4,3 - 5,5	3,1
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	40 - 120	16 - 25
Résistivité électrique (Ω.cm)	10 - 40	25



CÉRAMIQUES

À haute température, ils présentent une résistance mécanique qui peut être supérieure à celle des métaux et alliages usuels, une bonne résistance au fluage et à l'oxydation (surtout Si_3N_4). Du point de vue des caractéristiques thermiques, ils ont un très faible coefficient de dilatation thermique (surtout SiC) et une conductivité thermique plus ou moins élevée selon le type de matériau (celle d'AlN est élevée).

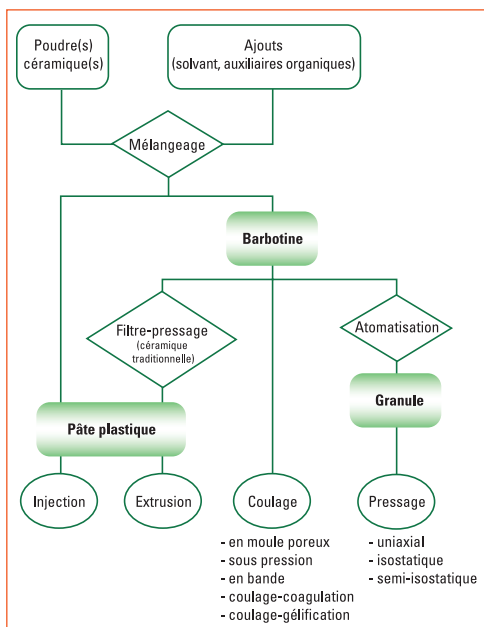
Les propriétés dépendent des modes d'élaboration qui contrôlent taille de grains, porosité, caractéristiques des joints de grain et pour lesquelles le tableau page précédente donne quelques ordres de grandeurs.

Quelques applications des céramiques non-oxydes : abrasifs (SiC), joints tournants robinetterie (Al_2O_3 , SiC), paliers et pièces de frottement pour l'automobile (Si_3N_4), pièces de broyage (SiC, Si_3N_4 , WC), buses de sablage (SiC, W_2C , Al_2O_3), agents de dispersion dans des composites à matrice polymère pour des applications anti-abrasives (SiC, Si_3N_4), blindages (B_4C , SiC, BN-SiC, ZrC-TiB₂), composants haute température dans les réacteurs nucléaires (B_4C , SiC, ZrC), miroirs spatiaux de grande taille (SiC) avec un gain de poids de 5 par rapport au verre, échangeurs thermiques haute température (Si_3N_4 , SiC), industrie des cosmétiques (BN), électronique de puissance (SiC, AlN), outils de coupe (cermets –**céramique-métal**– à base de WC ou TiN, SiC, SiAlON...).

MISE EN FORME DES CÉRAMIQUES

En raison de leurs propriétés (température de fusion élevée, dureté élevée, absence de ductilité aux basses températures, fragilité, faible ténacité), les objets céramiques sont généralement obtenus par consolidation à haute température (**frittage**) d'une structure granulaire (**pièce crue** ou **pièce verte**) élaborée en mettant en œuvre un procédé de mise en forme.

Les procédés de mise en forme les plus utilisés sont le **coulage**, le **pressage**, l'**injection**, l'**extrusion**. Il convient d'y ajouter les méthodes de **dépôts** (phase vapeur, projection plasma...). Les liquides et auxiliaires organiques mis en œuvre lors de ces étapes sont éliminés (**séchage**, **déliantage**) avant le **frittage**.



Coulage :

- **Coulage en moule poreux :** méthode la plus conventionnelle ; la migration capillaire du liquide dans la porosité du moule conduit à la formation d'une couche consolidée à la surface du moule.
- **Coulage sous pression :** la pression permet d'accélérer la migration dans le moule poreux.
- **Coulage en bande :** consiste à déposer sur un support une suspension contenant des auxiliaires organiques tels que liants et des plastifiants. L'évaporation du solvant conduit à une bande manipulable qui sera décollée du support. Le coulage en bande permet d'obtenir des feuilles céramiques de faible épaisseur (25 à 1000 μm) et de grande surface..

- **Coulage-coagulation :** cette méthode consiste à coaguler une suspension, coulée dans un moule non poreux, en la déstabilisant in situ pour conduire à une pièce crue de cohésion suffisante pour permettre son démoulage.



- **Coulage-gélification** : un monomère organique est ajouté lors de la préparation de la suspension. L'élévation de température du moule ou l'addition d'un initiateur dans le milieu, juste avant de procéder au coulage, permet la polymérisation du monomère et la consolidation de la pièce crue.

Pressage : compaction d'une poudre sous l'effet d'une pression appliquée. Il permet l'élaboration de pièces avec de faibles tolérances dimensionnelles en utilisant des granules sphériques de diamètre de 50 μm ou plus. Cette méthode s'applique également aux poudres métalliques.

- **Pressage uniaxial** : la compaction des granules est effectuée dans un moule cylindrique (métallique, céramique, graphite) avec un (simple effet) ou deux (double effet) pistons presseurs.
- **Pressage isostatique** : un moule déformable (silicone, polyuréthane), ayant la forme de la pièce à réaliser, est rempli avec les granules. La pression, de l'ordre de 150-200 MPa, est appliquée sur cette enveloppe flexible par l'intermédiaire d'un fluide, généralement de l'huile. Le pressage isostatique est employé pour la réalisation de pièces présentant une direction allongée (tubes) et de pièces de formes complexes et/ou de volumes importants (bougies d'allumage, buses réfractaires de coulée de métaux...).
- **Pressage semi-isostatique** : le pressage semi-isostatique est une combinaison du pressage uniaxial et du pressage isostatique. Il est utilisé pour la réalisation de pièces plates comme les assiettes. Un poinçon métallique applique une pression uniaxiale sur la surface la plus simple de la pièce (creux de l'assiette) et une membrane flexible applique, à l'aide d'un fluide, une pression isostatique sur l'autre surface de forme plus complexe.

L'extrusion consiste à forcer le mélange plastique à travers une filière à l'aide d'un piston ou d'une vis (isolateurs, supports de catalyseurs). **L'injection** consiste à forcer le mélange plastique dans la cavité d'un moule de la même façon que l'injection des matières plastiques (pièces précises de petite dimension, buses).

Dépôts sous vide d'une couche céramique, de quelques nm à quelques mm, sur un substrat métallique céramique ou organique pour modifier des propriétés de surface (frottement, optique, corrosion...)

- **C.V.D. (Chemical Vapor Deposition)** : consiste à réaliser une couche, sur un substrat chauffé, par réaction chimique à partir d'espèces réactives en phase gazeuse.
- **P.V.D. (Physical Vapor Deposition)** : consiste en l'évaporation ou la pulvérisation de matériaux. Dans le premier cas, le matériau à déposer est évaporé par chauffage, par bombardement électronique, par arc électrique ou par faisceau laser. Les espèces évaporées vont se condenser sur la surface du substrat. La pulvérisation consiste à éjecter des atomes d'une cible du matériau à déposer par impact d'atomes ionisés d'un gaz, en général l'argon, puis à transférer ces atomes sur le substrat par un champ électrique.

Dépôts par projection thermique : des gouttelettes d'un matériau fondu, tel que ZrO_2 ou Al_2O_3 , généralement à l'aide d'un plasma thermique produit par arc électrique, sont projetées sur le substrat (dépôts de quelques dizaines de μm à quelques mm pour barrière thermique ou antiusure...)

MATIÈRES PREMIÈRES POUR CÉRAMIQUES

Céramiques traditionnelles :

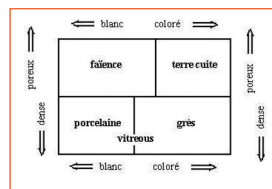
Les plus communément utilisées sont les argiles (kaolinite, illite, montmorillonite...) qui permettent d'obtenir des pièces crues de bonne tenue mécanique (plasticité). La structure en feuillets des minéraux argileux est constituée d'une couche tétraédrique de type $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ d'une couche octaédrique alumineuse ou magnésienne (par exemple $\text{Al}_2\text{OH}_4^{+}$), et, selon le type d'argile, d'une seconde couche de type $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$.



CÉRAMIQUES

En fonction de leur mise en forme et de la cuisson, il est possible de distinguer trois familles d'argiles : plastiques grésantes, réfractaires, plastiques réfractaires. Pour faciliter la densification on peut ajouter des feldspaths (silico-aluminates de sodium, potassium ou calcium) qui jouent le rôle de **dégraissants** (favorisent le séchage tout en limitant la déformation) et de **fondants**.

Parmi les autres matières premières naturelles on peut citer : le sable, les carbonates alcalino-terreux (calcaire, craie, dolomie), le talc (fondant), l'andalousite (réfractaire).



Céramiques techniques :

- Parmi les méthodes dites **"physiques"**, la **pyrolyse laser** est une méthode de choix pour la préparation de poudres nanométriques. Les particules obtenues, inférieures à 100 nm, ont des surfaces spécifiques atteignant plusieurs centaines de m²/g. Cette technique repose sur la décomposition d'un précurseur gazeux ou liquide par son interaction avec un faisceau laser.

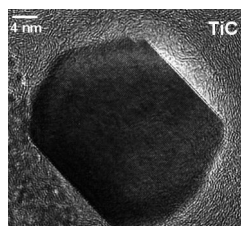
La **stoechiométrie** (composition) des poudres est contrôlée par la composition initiale du précurseur, la taille et la cristallinité dépendant du temps de résidence des grains dans la zone de synthèse et de la température (1000 à 2000 °C).

Parmi les matériaux synthétisés par cette méthode citons :

Oxydes de Si, Ti, Zr, Al, La, Y

Non-oxydes à base Si : C, C/N, C/N/Al, C/N/Al/Y, B, C/B...

Non-oxydes autres : CN, BN, B₄C, TiB₂, ZrB₂, TiC, ZrC, WC...



Nanograin monocristallin de TiC

Les synthèses chimiques :

Traditionnellement, les oxydes et surtout les oxydes polycationiques pour applications céramiques étaient synthétisés par des **réactions chimiques "à l'état solide"**. Par exemple, les ferrites pour applications magnétiques étaient élaborés selon des réactions entre oxydes solides du type :



Au cours des trente dernières années, de grands efforts ont été réalisés par les chimistes pour élaborer des poudres d'oxydes divers en maîtrisant simultanément les compositions chimiques, les structures cristallines, les qualités de surface des grains et les distributions granulométriques, de plus en plus étroites et déplacées vers les tailles nanométriques. Pour ce faire, ils ont adapté des démarches qui sont celles des synthèses organiques ou organométalliques ; cela a conduit à ce que l'on dénomme aujourd'hui **"chimie douce"**. Dans le **"procédé sol-gel"**, par exemple, on combine intimement, à l'échelle atomique et à température ambiante, des éléments métalliques dans une solution colloïdale aqueuse ou alcoolique, le **sol**, qui, par hydrolyse et polymérisation, conduira au gel. Le gel sera ensuite traité pour éliminer de l'eau et des produits organiques puis chauffé si une cristallisation est souhaitée. Outre la préparation de poudres à morphologie contrôlée, ce procédé présente l'avantage de combiner synthèse et mise en forme d'oxydes pour obtenir des couches minces ou des fibres.

Pour améliorer les qualités cristallines des poudres et les vitesses des réactions, de nombreuses synthèses issues de la chimie douce, y compris industrielles, sont effectuées aujourd'hui **en conditions hydrothermales et même supercritiques** dans l'eau, l'alcool, l'ammoniac...



CIMENT ET BÉTON

Le ciment est ce qu'on appelle un liant hydraulique : cette poudre minérale gâchée avec l'eau forme une pâte qui fait prise et durcit ; elle conserve sa stabilité et sa résistance mécanique, même sous l'eau.

Le béton est un matériau granulaire constitué de granulats (sables, graves...), d'un liant, le ciment, et d'eau. Les constituants du ciment, en réagissant dans l'eau, produisent des phases hydratées qui assurent la cohésion du squelette granulaire. C'est actuellement le matériau le plus utilisé au monde pour la construction à toute échelle.

Historique : au début du XIX^e siècle, Louis Vicat (1786–1861) mène des travaux autour des phénomènes d'hydraulicité du mélange «chaux-cendres volcaniques», liant déjà connu des Romains et développe un ciment obtenu par cuisson de calcaire d'argile. En affinant la composition du ciment mis au point par Louis Vicat, l'Écossais Joseph Aspdin (1778-1855) breveta en 1824 un ciment qu'il nomma ciment Portland, du fait de sa similitude avec la roche que l'on peut trouver dans la région du même nom dans le sud de l'Angleterre. Ces découvertes préparèrent l'avènement du béton dont le plein essor eut lieu au XX^e siècle.

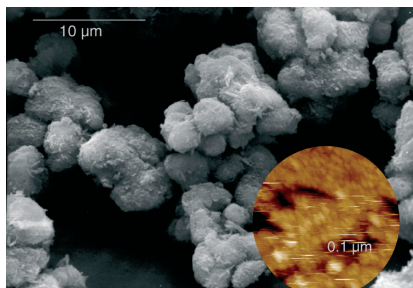
Le ciment Portland résulte de la cuisson à 1450 °C de calcaire (~80 %) et d'argiles (~20 %). Le produit obtenu, le clinker, constitué principalement de silicates et d'aluminates de calcium est ensuite broyé avec du sulfate de calcium et éventuellement d'autres constituants secondaires, pour donner le ciment.

Hydratation : lorsque le ciment est mélangé à l'eau (gâchage) chacune des phases se dissout, conduisant à l'établissement d'une solution sursaturée par rapport à différents hydrates qui vont alors précipiter. Les produits d'hydratation des silicates calciques sont l'hydroxyde de calcium et l'hydrosilicate de calcium noté C-S-H (C pour CaO, S pour SiO₂ et H pour H₂O en notation usuelle de la chimie des ciments). Les phases aluminates présentent une grande réactivité dans l'eau entraînant un raidissement rapide de la pâte et des résistances mécaniques faibles, liés à la précipitation d'hydroaluminates de calcium. Pour éviter ce phénomène de prise rapide on ajoute du sulfate de calcium au clinker pour faire le ciment. Cet ajout permet d'éviter la formation d'hydroaluminates de calcium en favorisant la précipitation d'un trisulfoaluminate de calcium (**Ettringite**) moins soluble, puis de monosulfoaluminate de calcium.

Prise et durcissement : l'hydratation du ciment entraîne une évolution mécanique du matériau que l'on nomme prise et durcissement. Dès que le liant est mélangé à l'eau, des interactions attractives se manifestent entre les grains anhydres lorsqu'ils se rencontrent et les maintiennent en contact ce qui conduit à la formation d'une structure connexe. Cette structure peut facilement être détruite par une sollicitation mécanique, mais se reconstruit dès l'arrêt de celle-ci. C'est la période d'**ouvrabilité**. En revanche, dès que le processus de dissolution-précipitation s'accélère, les hydrates qui précipitent renforcent cette structure. C'est la prise et le durcissement.

La cohésion du ciment est due à des forces d'origine physique à courte portée qui existent entre les particules nanométriques d'hydrosilicate de calcium (C-S-H). Au fur et à mesure que les phases silicatées s'hydratent, le nombre de nanoparticules de C-S-H augmente, les surfaces en contact augmentent et ainsi la pâte de ciment acquiert sa résistance mécanique.

Propriétés du béton durci : le béton est consolidé par la pâte de ciment qui s'hydrate. La résistance mécanique du béton dépend essentiellement de la porosité du matériau composite obtenu. On comprend aisément que les quantités d'eau, de granulats et de



La structure connexe formée par les grains de ciment recouverts par des C-S-H est bien mise en évidence sur cette image de microscopie électronique à balayage. L'encart circulaire montre à une échelle submicronique, obtenue par microscopie à force atomique, l'assemblage des particules de C-S-H qui renforce cette structure.

LIANTS MINÉRAUX

ciment employées ainsi que la distribution granulométrique des granulats utilisés vont fixer la porosité du béton. De plus, le volume molaire des hydrates formés lors de l'hydratation du ciment étant plus grand que le volume molaire des phases anhydres, l'hydratation du ciment permet de combler partiellement la porosité.

Si le béton possède de bonnes propriétés en compression, du fait de la courte portée des forces assurant sa cohésion, sa résistance à la traction est très mauvaise. C'est la raison pour laquelle le béton est renforcé par des armatures en acier (béton armé). Ces armatures peuvent être remplacées dans certains bétons de hautes performances par des fibres. Plus récemment, les performances du béton ont été accrues par l'utilisation, d'additifs organiques. Ils permettent notamment de réduire la quantité d'eau et donc d'améliorer les propriétés mécaniques finales tout en gardant la maniabilité lors de la mise en œuvre (**béton haute performance**), ou d'augmenter la fluidité initiale (**béton auto-plaçant**) sans avoir à ajouter davantage d'eau. L'enjeu principal actuel de l'industrie du ciment est de diminuer la quantité de dioxyde de carbone émise dans l'atmosphère liée à la décarbonatation du calcaire lors de sa fabrication. Différentes voies sont explorées dont la principale est le remplacement dans le ciment d'une partie du clinker par des matériaux cimentaires secondaires provenant du recyclage de sous-produits industriels comme les laitiers de haut fourneau.

LE PLÂTRE

Contrairement au ciment le plâtre n'est pas un liant hydraulique, il ne peut faire prise et durcir sous l'eau. Cependant, le principe d'hydratation est le même que pour le ciment : dissolution d'anhydre et précipitation d'hydrate moins soluble. L'apparition et le développement des résistances mécaniques sont aussi dus aux forces physiques qui existent tout d'abord entre les grains anhydres mis en suspension puis entre les particules d'hydrates qui précipitent. La taille micronique des hydrates formés, comparée à celle nanométrique des hydrates du ciment, explique en partie les résistances mécaniques plus faibles du plâtre hydraté. De plus, la quantité d'eau nécessaire au gâchage est largement supérieure à celle nécessaire à l'hydratation ce qui est synonyme de grande porosité, c'est pourquoi le plâtre hydraté n'acquiert ses propriétés mécaniques finales qu'après séchage.

Etat naturel : Le sulfate de calcium se présente sous forme de **gypse** : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou **d'anhydrite** : CaSO_4 . Il existe aussi des gypses de synthèse issus des industries de transformation.

Fabrication : Une déshydratation partielle à 150°C du gypse, par chauffage, donne de l'**hémihydrate** de calcium ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$).

Le plâtre utilisé en construction est un mélange principalement constitué d'hémihydrate (de 60 à 80 %) et d'anhydrite (ou d'hémihydrate pur pour les produits préfabriqués (carreaux, ...)).

Hydratation et prise : Lors de l'ajout d'eau, l'hémihydrate se dissout, la solution devient sursaturée par rapport à $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui précipite. Il se reforme ainsi du gypse, matière première du plâtre, qui va faire prise puis durcir.

LA CHAUX

C'est le liant le plus ancien. Contrairement au ciment et au plâtre, la prise de la chaux n'accompagne pas son hydratation. C'est sous l'action du gaz carbonique de l'air qui se dissout dans la solution interstitielle basique de la chaux hydratée (hydroxyde de calcium) que précipite du carbonate de calcium à l'origine du durcissement. C'est la raison pour laquelle on le nomme **liant aérien**.

Fabrication : La chaux (oxyde de calcium) est simplement obtenue par décarbonatation du calcaire (chaux vive).

Hydratation et prise de la chaux : L'hydroxyde de calcium (chaux éteinte) précipite à partir de la dissolution de l'oxyde de calcium dans l'eau. Le CO_2 de l'atmosphère se dissout alors pour donner des carbonates qui précipitent sous forme de carbonate de calcium moins soluble. Il se reforme ainsi du calcaire, matière première de la chaux, qui va faire prise puis durcir.



Le frittage peut être défini comme l'ensemble des transformations qui conduisent, par traitement thermique et sans fusion totale du matériau, d'un assemblage de grains disjoints (la pièce crue) à une pièce consolidée (la pièce frittée). Les soudures qui se sont opérées entre les grains peuvent être accompagnées ou non d'une densification et (ou) d'une croissance des grains. On peut ainsi avoir :

- consolidation sans densification (réalisation de filtres céramiques)
- densification seule (recherchée pour l'obtention des microstructures très fines)
- densification associée à de la croissance (situation la plus fréquente).

Si aucune phase liquide n'apparaît, le frittage est dit "**en phase solide**" avec deux cas :

- **frittage non réactif** : un constituant chimique au départ, une pièce composée du même constituant à la fin
- **frittage réactif** : la densification est accompagnée d'une ou de plusieurs réactions chimiques entre les constituants.

Si une phase liquide apparaît, le frittage est dit "**en phase liquide**" : la phase liquide (minoritaire pour conserver la tenue mécanique de la pièce) peut provenir de la simple fusion d'un deuxième constituant présent (ajout de frittage ou impureté) ou d'une réaction eutectique entre différents constituants.

Selon qu'une contrainte mécanique externe est appliquée ou non, on distingue le **frittage naturel** et le **frittage sous charge**.

DENSITÉ ET POROSITÉ :

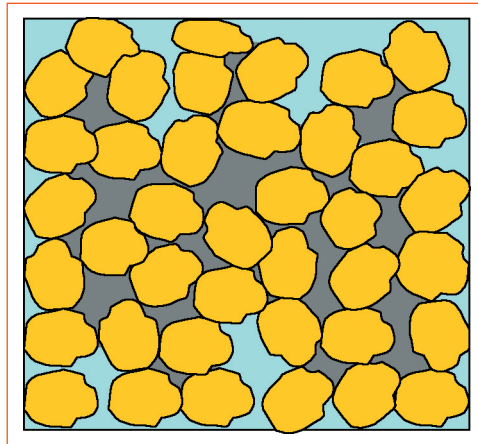
Le schéma présente un objet céramique formé de grains (orangé) plus ou moins jointifs, avec une **porosité ouverte** (pores débouchant sur l'extérieur de la pièce en vert pâle) et une **porosité fermée** (pores fermés en grisé).

La **porosité P_r** (en %) se définit comme le rapport entre le volume des pores (V_p) et le volume total de la pièce (V_t).

Le volume de matière (V_m) (grains) peut être déterminé à partir de la masse m , et de la masse volumique du solide.

On a donc ($V_m = V_t - V_p$)

Expérimentalement on accède au volume de la porosité ouverte (V_{po}) en faisant pénétrer un gaz ou du mercure dans les pores ouverts. On en déduit le volume de la porosité fermée (V_{pf}) : $V_{pf} = V_p - V_{po}$



La **densité relative, d_r** , qui s'exprime en %, est le rapport entre la masse volumique apparente de l'objet (m/V_t) et la masse volumique théorique (m/V_m). On a donc : $d_r = 1 - P_r$

Expérimentalement on peut suivre le frittage par **dilatométrie**. On repère ainsi les diverses étapes qui entraînent une variation dimensionnelle de l'éprouvette crue : réorganisation puis soudure des grains, densification par élimination des porosités ouvertes puis fermées pour aboutir à l'objet fritté.



Cette nomenclature des phases et matériaux carbonés les plus courants repose sur des concepts qui ne sont pas définis ici. Ce sont essentiellement des définitions de thermodynamique phénoménologique, phases et états stables ou métastables, basés sur l'existence de liaisons chimiques covalentes (nombre de coordination d'un atome et état d'hybridation par mélange d'orbitales s et p). Enfin ces définitions ont été prises, pour la plupart, dans les références citées à la fin de cet article.

1. CARBONES CRISTALLINS ET POLYMORPHISME

1.1. Polymorphisme des phases solides atomiques :

Polymorphisme : propriété d'une substance cristalline d'exister sous plusieurs formes sans changer de composition mais avec un caractère morphologique différent (d'après E. Mitscherlich en 1845). Noter que le terme allotropie est aussi introduit dans un sens voisin par Berzélius en 1855.

Diagramme de phase thermodynamique (figure 1) : en fonction des variables intensives température et pression (T, P), on peut trouver des phases solide, liquide et gaz, comportant en principe une infinité d'atomes. La phase solide présente plusieurs variétés polymorphes correspondant à un état d'hybridation différent (figure 2) :

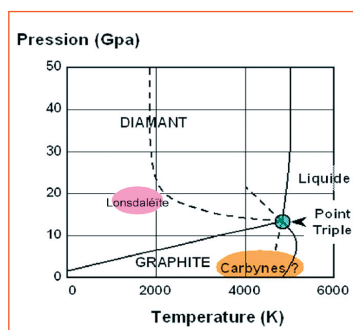


Figure 1 :
Diagramme de phases du carbone

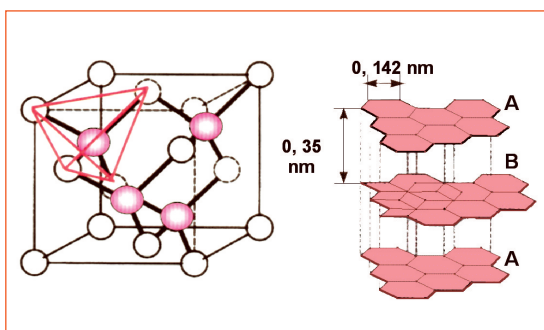


Figure 2 :
Structures cristalllographiques à température ambiante

- **Diamant** : corps pur formé d'atomes de carbone tétra-coordonnés dans une structure cubique faces centrées (ou hexagonale : la Lonsdaleïte) et existant à l'état métastable à T et P ordinaires.
- **Graphite** : les atomes de carbone sont tri-coordonnés et arrangés en hexagones : ils forment une couche atomique polyaromatique plane et parfaite appelée **graphène**. Le graphite hexagonal est formé de l'empilement de deux types (A et B) de couches de graphène ; c'est la phase thermodynamiquement stable du carbone. Il existe une variété métastable rhomboédrique (séquence des plans de graphène : A, B, C).
- **Carbyne** : les atomes de carbone sont bi-coordonnés formant une chaîne présentant deux formes limites : polyine : $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ et polycumulène : $\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$. C'est une phase très métastable et peu cristallisable.

1.2. Phases "moléculaires" du carbone (figure 3) :

Les atomes de carbone tri-coordonnés sont inscrits sur une surface atomique courbe de type graphène. Elles sont caractérisées par les courbures, moyenne et gaussienne (K : produit des deux rayons de courbure orthogonaux) du plan atomique considéré :



- **Fullerènes** : molécules de structure fermée composées d'hexagones en nombre pair et de douze pentagones isolés ; le premier composé stable de la série est constitué de 60 atomes de carbone avec 20 cycles hexagonaux.

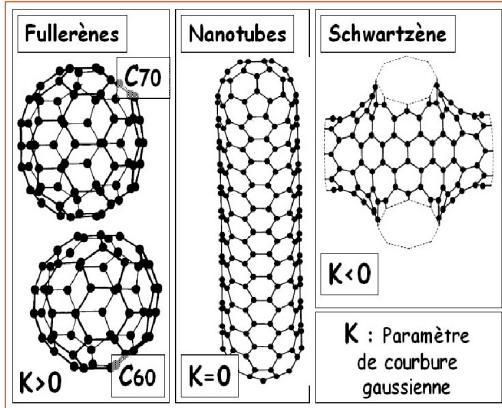


Figure 3 :

Structures tri-coordonnées sur des surfaces courbes

- **Nanotubes monofeuillet** : ils sont constitués d'une feuille de graphène enroulée sur elle-même et formant un cylindre avec un diamètre de l'ordre du nanomètre ; ces nanotubes peuvent être ouverts ou fermés aux extrémités et présentent diverses hélicités avec des propriétés différentes.
- **Schwartzènes** : structures tri-périodiques infinies constituées de surfaces courbes incluant des cycles pentagonaux, hexagonaux et heptagonaux ; ces phases métastables n'ont pas été expérimentalement mises en évidence.

2. CARBONES GRAPHITIQUES

Variétés constituées de graphène de petite taille, obtenues à partir d'une matière organique, naturelle ou synthétique, sous l'influence de la température et éventuellement de la pression (voir partie 3 sur les précurseurs et traitements).

Ce sont des composés **multi-échelles** avec trois niveaux essentiels de description :

- **sub-nanométrique et nanométrique** : structure atomique locale définie par un ordre à courte distance, par le type de coordination des atomes de carbone et la formation de petites molécules aromatiques, les **unités structurales de base (USB)**.

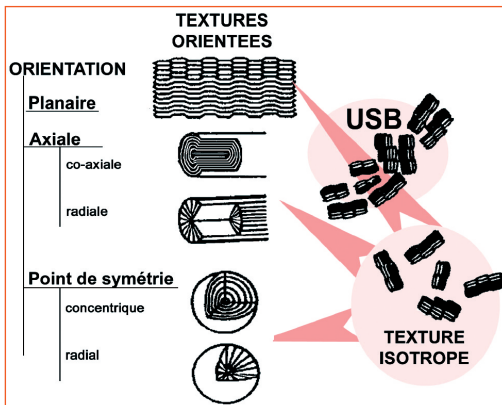


Figure 4 : morphologies et éléments de symétrie des carbones graphitiques

- **sub-micronique et micronique** : texture et distribution spatiale des petits ensembles USB pouvant impliquer une organisation à longue distance, appelée **orientation moléculaire locale (OML)**.
- **macroscopique** : morphologie caractérisant souvent l'apparence visuelle du matériau supposé homogène et pouvant posséder un élément global de symétrie : plan, axe ou point de symétrie (figure 4).

2.1. Carbones et graphites polygranulaires :

Ce sont des matériaux monolithiques de texture isotrope constitués de grains de tailles variables et distribués de façon aléatoire dans le solide ; ces grains sont formés de micro-cristaux de graphite ou bien d'un ensemble de **cristallites** qui peuvent être définis comme des ensembles cohérents détectés par diffraction des rayons X.

Remarque : il existe aussi un **carbone "vitreux"** à cause de son aspect, formé à partir d'une phase condensée ; il est non cristallisé et présente un comportement global isotrope.



CARBONES

2.2. Carbones pyrolytiques : pyrocarbones et pyrographites :

Ce sont des solides monolithiques obtenus par dépôt en phase vapeur à haute température (1 000 ° - 2 500 °C) d'un précurseur gazeux hydrocarboné sur un substrat plan. Différents types de textures existent avec deux grandes classes de pyrocarbones appelées isotropes ou lamellaires. Sous les contraintes conjuguées de la température et de la pression ils peuvent donner un pyrographite qui exhibe une structure quasi monocristalline (ou souvent dit mosaïque).

2.3. Carbones filamenteux :

Ils sont caractérisés par un rapport d'anisotropie moyen, longueur sur diamètre très grand ; ces filaments avec un axe de symétrie, présentent des diamètres variant du nanomètre à la dizaine de microns en fonction des conditions d'obtention.

- **Nanotubes monofeuillet** déjà définis et **multifeuillet** avec plusieurs couches de graphène enroulées concentriquement (d'autres distributions spatiales peuvent également former un tube).
- **Filaments** : formés comme les nanotubes par croissance catalytique en phase vapeur et présentant un diamètre variable, typiquement entre 0,1 et 1 mm.
- **Fibres** : fabriquées en continu à partir d'une phase condensée précurseur du carbone (exemple fil de poly-acrylonitrile : PAN) ; par des techniques de filage textile des fibres d'une dizaine de mm de diamètre sont obtenues pouvant ensuite former des **films** ou des **torons** (large ensemble de fibres torsadées), et des tissus.

2.4. Carbones aciniformes :

Ils sont formés de particules de carbone normalement sphériques, et de tailles variables, avec un point de symétrie. On distingue en particulier :

- **Les suies** : particules solides colloïdales de carbone résultant de la combustion incomplète et non maîtrisée d'un produit organique (variante : les aérosols obtenus à partir d'un liquide précurseur).
- **Les noirs de carbone** : résultent de la production industrielle de particules sphériques individuelles ou sous forme d'agrégats. Ils sont de taille moyenne variant de quelques dizaines de nanomètres à plus du micromètre en fonction du procédé de fabrication . On distingue les noirs au four, les noirs thermiques, les noirs de fumée, les noirs d'acétylène.

2.5. Carbones poreux et dispersés :

Outre les carbones massifs il faut distinguer les carbones poreux et dispersés présentés dans le tableau ci-dessous. Dans les milieux hétérogènes en fonction du choix des phases dispersées et dispersantes différents types de matériaux carbonés existent, comme les composites par exemple. Ils sont caractérisés par une surface ou une interface beaucoup plus développée que dans les matériaux massifs et qui joue un rôle primordial dans leur utilisation (mousses et aérogels de carbone par exemple, qui sont des solides cellulaires).

		Phase dispersante		
		<i>solide</i>	<i>liquide</i>	<i>gazeuse</i>
Phase dispersée	solide	composites (fibres/matrice)	suspensions colloïdales	noirs de carbone suies
	liquide	émulsions solides (microbilles)	mésophases	aérosols
	gazeuse	carbones poreux aérogels	mousses de carbone	



3. TRAITEMENTS ET PRÉCURSEURS

L'obtention des différents matériaux carbonés dépend essentiellement des traitements successifs imposés et de la nature et de la composition chimique des précurseurs.

3.1. Traitements thermiques :

L'influence de la température est primordiale outre les contraintes mécaniques (pression, cisaillement...) qui peuvent exister. Usuellement on distingue les étapes suivantes en fonction de la plus haute température de traitement (HTT) :

- **La carbonisation primaire ou pyrolyse** : $HTT < 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$: ensemble de phénomènes physico-chimiques avec départ des hétéro-atomes (H, O, N ...) conduisant à un carbone presque pur possédant des USB.
- **La carbonisation secondaire** : $1000\text{ }^{\circ}\text{C} < HTT < 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$: formation d'un carbone dit turbostratique : empilement désordonné de deux plans de graphène voisins et pouvant présenter des zones d'orientation moléculaire localisée (OML).
- **La graphitisation** : $2000\text{ }^{\circ}\text{C} < HTT < 3000\text{ }^{\circ}\text{C}$: apparition de l'ordre cristallographique tridimensionnel du graphite. Il faut distinguer deux types principaux de carbonés graphitiques, appelés graphitables ou non-graphitables (ou alternativement carbonés tendres ou durs) suivant leur aptitude à se transformer en graphite sous l'influence de la température de traitement.

3.2. Les précurseurs :

Ces précurseurs sont, soit des hydrocarbures gazeux, aliphatiques ou aromatiques, soit une matière organique naturelle solide soit encore une phase fluide intermédiaire.

Ils définissent deux familles de procédés :

- d'une part **le dépôt chimique en phase vapeur (DCPV)**, ou **infiltration (ICPV)** en présence d'un substrat poreux, et les techniques de **plasma réactif** obtenu par ionisation d'un gaz et formation d'un dépôt carboné,
- d'autre part les matériaux obtenus à partir d'une phase condensée thermoplastique.

Dans cette dernière classe très répandue, il est usuel de distinguer les précurseurs d'origine naturelle ou de synthèse, les principaux produits intermédiaires étant :

- **Les kérogènes** : matières organiques dispersées dans les sédiments minéraux, géoprécurseurs du pétrole ; par opposition à la matière organique concentrée qui donne la tourbe, le lignite, la houille.
- **Les brais** : résidus solides colloïdaux de la pyrolyse de matériaux organiques présentant une température de ramollissement ; ils sont obtenus par distillation contrôlée de résidus de houille ou de pétrole et appelés **brais de houille** ou **brais de pétrole**.
- **La mésophase carbonée** : phase fluide orientée riche en molécules aromatiques planes et présentant une texture de type Cristal Liquide (ex : sphères de mésophase de Brooks et Taylor).
- **Les cokes** : phases solides non cristallines très riches en carbone ; elles sont obtenues par carbonisation primaire avec passage par une phase fluide isotrope ou orientée conduisant alors à un carbone en principe graphitable.

Sources :

- 1) Comité International pour la Caractérisation et la Terminologie du Carbone.
"Publication de 14 définitions", A. Marchand, Carbon 24, 775-777, 1986.
- 2) "Le Carbone dans tous ses états" glossaire p.551-556,
édité par P. Bernier et S. Lefrant (Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 1997).
- 3) L'Actualité Chimique : "Les Matériaux Carbonés", n° 215-216, mars-avril 2006.

