



Chapitre 2 – Les Céramiques

Que lire?

Ashby & Jones, vol. 2, Chapitres 17, 18, 19, et 20, et Volume 1, chapitre 15

Callister Chapitres 12 & 13 (version globale en anglais), 13 et 14 (version française)

EPFL

I – Les céramiques: panorama

EPFL Les céramiques dans l'histoire



Silex poli (néolithique, Carcassone)

Par Didier Descouens — Travail personnel, CC BY-SA 3.0, https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=10219915

https://fr.wikipedia.org/wiki/Outils_de_la_Pr%C3%A9histoire Chapitre 2 – Les Céramiques 4



Vase grec antique (Athènes, 6e siècle AC)

https://www.photo.rmn.fr/archive/00-024262-2C6NU0V7YO64.html

EPFL Les céramiques en grandes lignes (nota: les classifications peuvent varier):

1 – Les céramiques naturelles

Table 15.5. Generic natural ceramics

Ceramic	Composition	Typical uses
Limestone (marble) Sandstone Granite Ice	Largely CaCO ₃ Largely SiO ₂ Aluminium silicates H ₂ O	Building foundations, construction. Arctic engineering.

2 – Les céramiques poreuses et vitrifiées (argiles, briques, porcelaine ...)

Table 15.2. Generic vitreous ceramics

Ceramic	Typical composition	Typical uses
Porcelain China Pottery Brick	Made from clays: hydrous alumino-silicate such as Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄ mixed with other inert minerals.	Electrical insulators. Artware and tableware tiles. Construction; refractory uses.

EPFL

3 – Les verres

 Table 15.1. Generic glasses

Glass Typical composition (wt%)		Typical uses
Soda-lime glass Borosilicate glass	70 SiO ₂ , 10 CaO, 15 Na ₂ O 80 SiO ₂ , 15 B ₂ O ₃ , 5 Na ₂ O	Windows, bottles, etc.; easily formed and shaped. Pyrex; cooking and chemical glassware; high- temperature strength, low coefficient of expansion, good thermal shock resistance.

4 – Les ciments et bétons

Table 15.4. Generic cements and concretes

Cement	Typical composition	Uses
Portland cement	$CaO + SiO_2 + Al_2O_3$	Cast facings, walkways, etc. and as component of concrete. General construction.



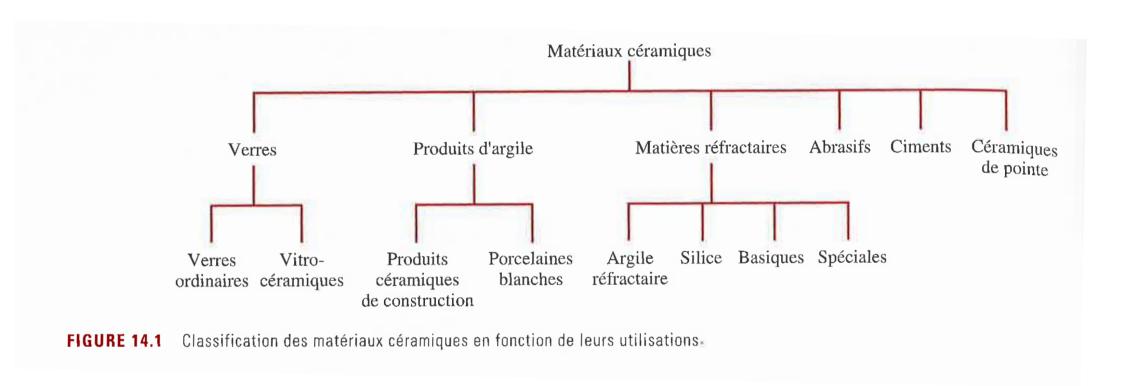
5 – Les céramiques à haute performance

Table 15.3. Generic high-performance ceramics

Ceramic	Typical composition	Typical uses
Dense alumina Silicon carbide, nitride Sialons Cubic zirconia	Al ₂ O ₃ SiC, Si ₃ N ₄ e.g. Si ₂ AlON ₃ ZrO ₂ + 5wt% MgO	Cutting tools, dies; wear-resistant surfaces, bearings; medical implants; engine and turbine parts; armour.

... plus les céramiques utilisés dans des applications spécialisées, comme renfort dans les composites (fibres, ...), comme revêtements (couches de diamant,...), comme abrasifs (SiC, ...), etc.

EPFL Les céramiques sous forme de schéma simple



EPFL Notre planète

Table 2.3 Abundance of elements/weight percent

Crust		Oceans		Atmosphere		
Oxygen	47	Oxygen	85	Nitrogen	79	
Silicon	27	Hydrogen	10	Oxygen	19	
Aluminium	8	Chlorine	2	Argon	2	
Iron	5	Sodium	1	Carbon dioxide	0.04	
Calcium	4	Magnesium	0.1			
Sodium	3	Sulphur	0.1			
Potassium	3	Calcium	0.04			
Magnesium	2	Potassium	0.04			
Titanium	0.4	Bromine	0.007			
Hydrogen	0.1	Carbon	0.002			
Phosphorus	0.1					
Manganese	0.1					
Fluorine	0.06					
Barium	0.04					
Strontium	0.04					
Sulphur	0.03					
Carbon	0.02					

 $^{^{\}circ}$ The total mass of the crust to a depth of 1 km is 3×10^{21} kg; the mass of the oceans is 10^{20} kg; that of the atmosphere is 5×10^{18} kg.

EPFL Notre planète

= entre dans la composition des céramiques usuelles

Table 2.3 Abundance of elements/weight percent

Crust		Oceans			Atmosphere	
Oxygen	47		85		Nitrogen	79
Silicon	27 —	—→ Hydrogen	10	\longrightarrow	Oxygen	19
Aluminium	8	Chlorine	2		Argon	2
Iron	5	Sodium	1		Carbon dioxide	0.04
Calcium	4	Magnesium	0.1			
Sodium	3	Sulphur	0.1			
Potassium	3	Calcium	0.04			
Magnesium	2	Potassium	0.04			
Titanium	0.4	Bromine	0.007			
Hydrogen	0.1 —	Carbon	0.002			
Phosphorus	0.1					
Manganese	0.1					
Fluorine	0.06					
Barium	0.04					
Strontium	0.04					
Sulphur	0.03					
Carbon	0.02					

^{*} The total mass of the crust to a depth of 1 km is 3×10^{21} kg; the mass of the oceans is 10^{20} kg; that of the atmosphere is 5×10^{18} kg.

Table 15.7. Properties of ceramics

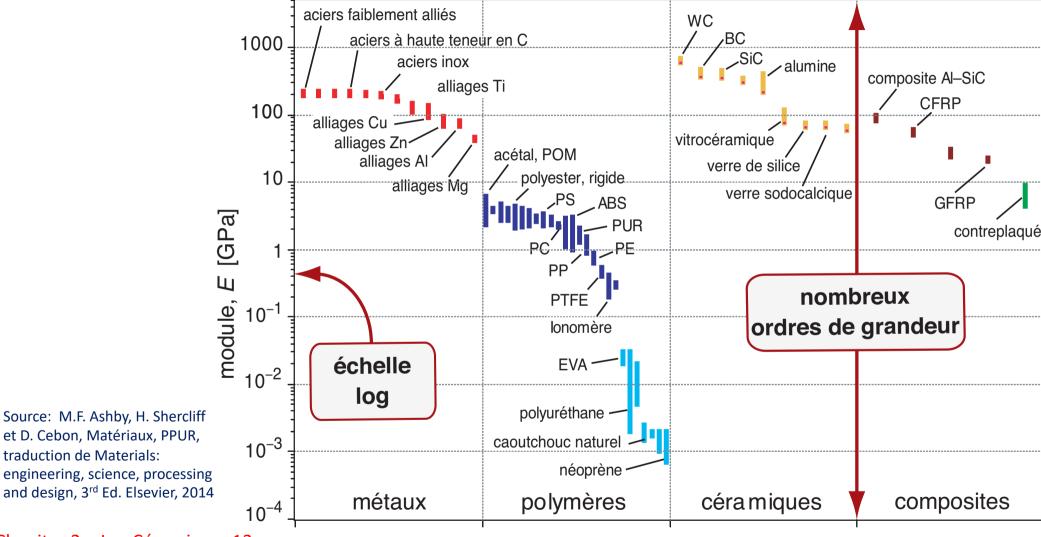
Ceramic	Cost (UK£ (US\$) tonne ⁻¹)	Density (Mg m ⁻³)	Young's modulus (GPa)	Compressive strength (MPa)	Modulus of rupture (MPa)	Weibull exponent m
Glasses Soda glass Borosilicate glass Pottery, etc. Porcelain	700 (1000) 1000 (1400) 260–1000 (360–1400)	2.48 2.23 2.3–2.5	74 65 70	1000 1200 350	50 55 45	Assume 10 in design
High-performance engineering ceramics Diamond Dense alumina Silicon carbide Silicon nitride Zirconia Sialons	4 × 10 ⁸ (6 × 10 ⁸) Expensive at present. Potentially 350–1000 (490–1400)	3.52 3.9 3.2 3.2 5.6 3.2	1050 380 410 310 200 300	5000 3000 2000 1200 2000 2000	- 300-400 200-500 300-850 200-500 500-830	10 10 - 10–21 15
Cement, etc. Cement Concrete	52 (73) 26 (36)	2.4-2.5 2.4	20-30 30-50	50 50	7 7	12 12
Rocks and ice Limestone Granite Ice	Cost of mining and transport	2.7 2.6 0.92	63 60–80 9.1	30-80 65-150 6	20 23 1.7	- - -

Source: M.F. Ashby & D.R.H. Jones, Engineering Materials Vol. 2, 3rd Ed., 2006, Elsevier Butterworth.

Table 15.7. Properties of ceramics

Ceramic	Time exponent n	Fracture toughness (MPa m ^{1/2})	Melting (softening) temperature (K)	Specific heat (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	Thermal conductivity (W m ⁻¹ K ⁻¹)	Thermal expansion coefficient (MK ⁻¹)	Thermal shock resistance (K)
Glasses Soda glass Borosilicate glass	10 10	0.7 0.8	(1000) (1100)	990 800	1 1	8.5 4.0	84 280
Pottery, etc. Porcelain	_	1.0	(1400)	800	1	3	220
High-performance engineering ceramics Diamond Dense alumina Silicon carbide Silicon nitride Zirconia Sialons	- 10 40 40 10	- 3-5 - 4 4-12 5	_ 2323 (1470) 3110 – 2173 – 2843 – – –	510 795 1422 627 670 710	70 25.6 84 17 1.5 20-25	1.2 8.5 4.3 3.2 8 3.2	1000 150 300 500 500 510
Cement, etc. Cement Concrete	40 40	0.2 0.2	- -	<u>-</u>	1.8 2	10-14 10-14	} <50
Rocks and ice Limestone Granite Ice	- - -	0.9 - 0.12	- - 273 (250)	- - -	- - -	8 8 -	} ≈100

Source: M.F. Ashby & D.R.H. Jones, Engineering Materials Vol. 2, 3rd Ed., 2006, Elsevier Butterworth.



Source: M.F. Ashby & D.R.H. Jones, Engineering Materials Vol. 2, 3rd Ed., 2006, Elsevier Butterworth.

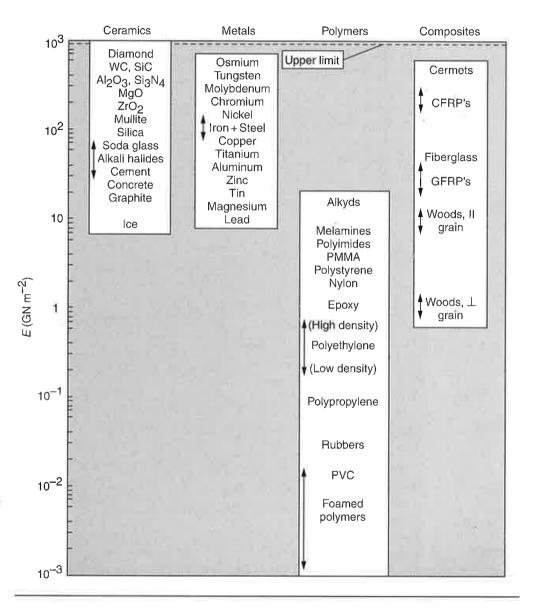
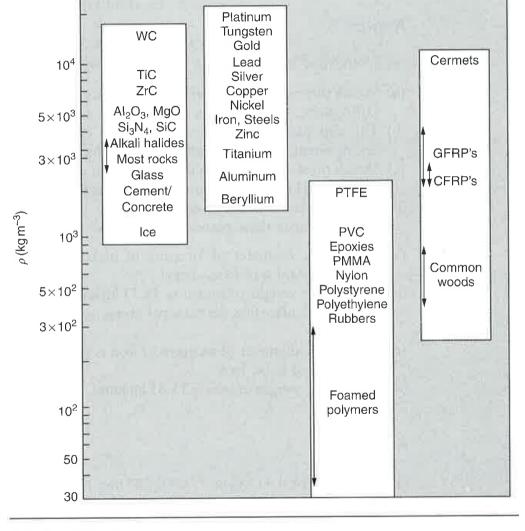


Figure 3.5 Bar chart of data for Young's modulus, E.



Metals

Ceramics

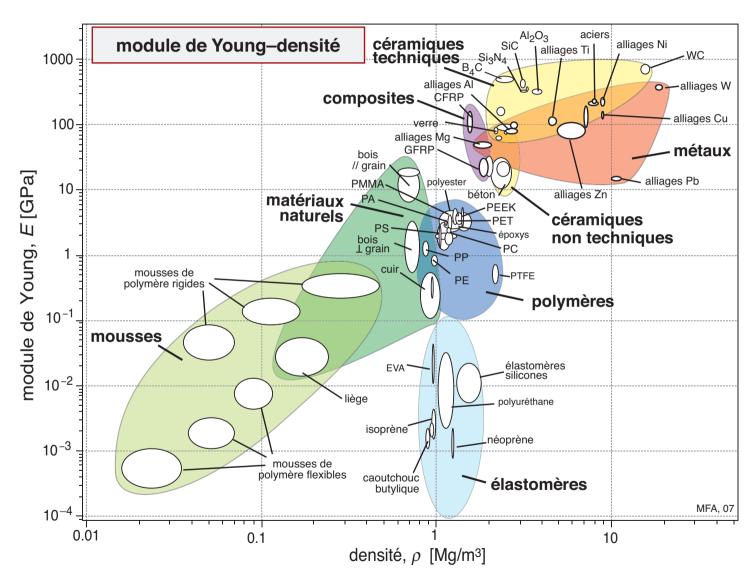
 3×10^4

Composites

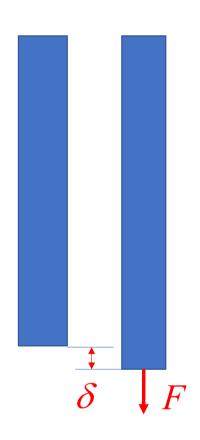
Polymers

Source: M.F. Ashby & D.R.H. Jones, Engineering Materials Vol. 2, 3rd Ed., 2006, Elsevier Butterworth.

Figure 5.12 Bar chart of data for density, ρ .



Source: M.F. Ashby, H. Shercliff et D. Cebon, Matériaux, PPUR, traduction de Materials: engineering, science, processing and design, 3rd Ed. Elsevier, 2014



Pour un barreau cylindrique de rayon r et longueur L en déformation purement élastique linéaire:

$$\frac{F}{\pi r^2} = \frac{E \ \delta}{L} \quad \text{donc} \qquad \frac{F}{\delta} = \frac{E \ \pi r^2}{L}$$

La masse $M = \pi r^2 L \rho$

ou encore: $M = \frac{L^2 \rho}{E} \frac{F}{\delta}$.

il faut maximiser E/ρ

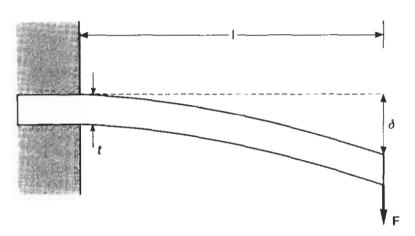


Fig. 7.4. The elastic deflection δ of a cantilever beam of length I under an externally imposed force E

Pour un barreau **plein** de section carrée t

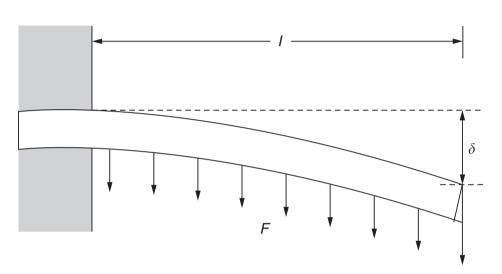
$$\delta = \frac{4l^3F}{Et^4}$$

La masse $M = l t^2 \rho$

et donc

$$M = \left(\frac{4l^5F}{\delta}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\rho^2}{E}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Pour minimiser M ou δ à l, t et F donnés il faut maintenant maximiser E/ρ^2



$$\delta = \frac{1}{8} \left(\frac{Fl^3}{EI} \right)$$

Pour un **tube** cylindrique de rayon r et épaisseur t

$$I = \pi r^3 t$$

et donc:

$$\frac{F}{\delta} = \frac{8\pi E r^3 t}{I^3}$$

FIGURE 7.2

The elastic deflection δ of a cantilever beam of length / under a uniformly distributed force F.

La masse $M = 2\pi r l t \rho$ (avec t << r)

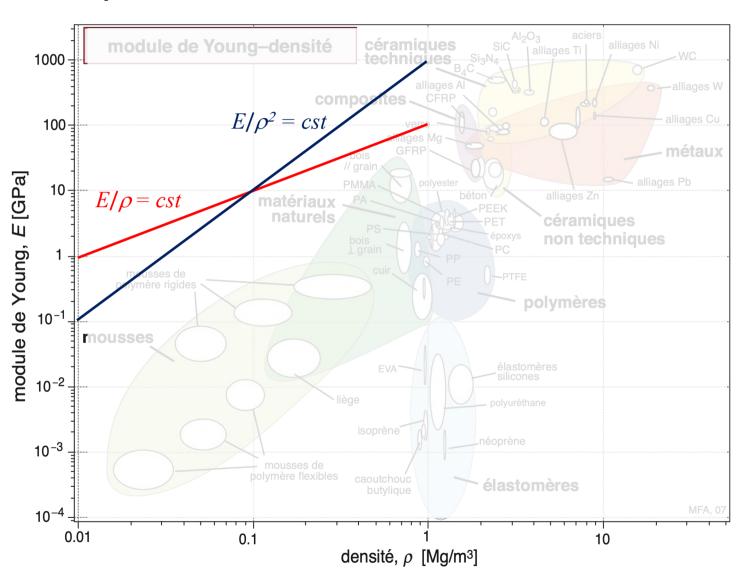
ou encore: $M = \frac{1}{4} \left(\frac{l^4}{r^2} \right) \left(\frac{F}{\delta} \right) \left(\frac{\rho}{E} \right)$

Pour minimiser M ou δ à l, r et F donnés il faut donc maximiser E/ρ (comme pour un barreau en contrainte uniaxiale)

Donc selon le cas, on cherche à maximiser le module divisé par la densité ou le carré de la densité.

Que valent les céramiques ?

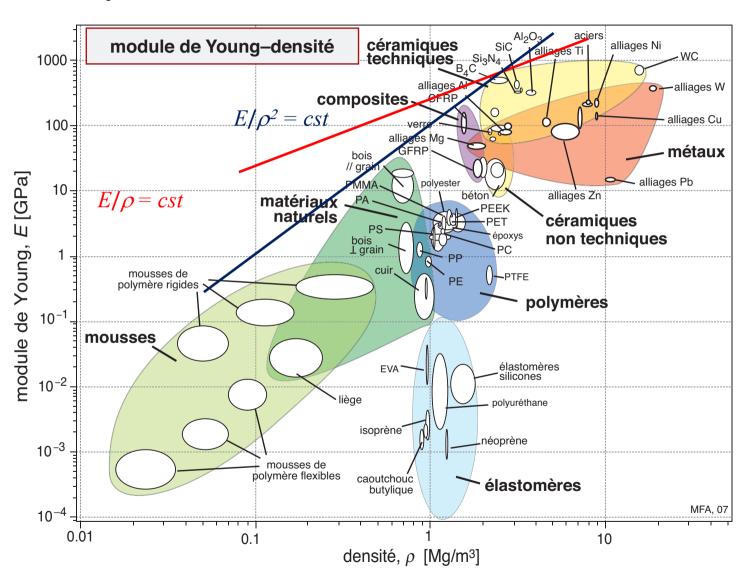
Source: M.F. Ashby, H. Shercliff et D. Cebon, Matériaux, PPUR, traduction de Materials: engineering, science, processing and design, 3rd Ed. Elsevier, 2014



Donc selon le cas, on cherche à maximiser le module divisé par la densité ou le carré de la densité.

Que valent les céramiques ?

Source: M.F. Ashby, H. Shercliff et D. Cebon, Matériaux, PPUR, traduction de Materials: engineering, science, processing and design, 3rd Ed. Elsevier, 2014



Source: M.F. Ashby & D.R.H. Jones, Engineering Materials Vol. 2, 3rd Ed., 2006, Elsevier Butterworth.

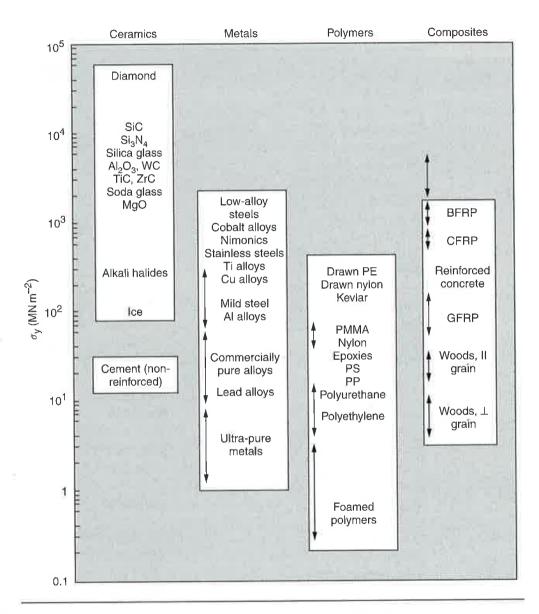
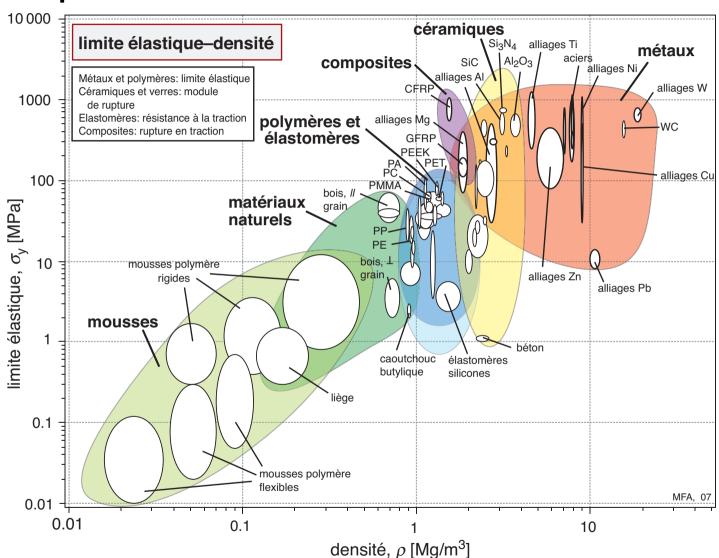
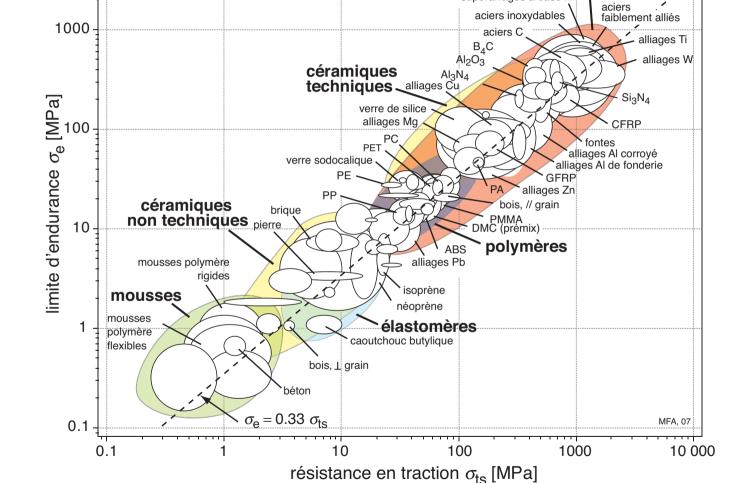


Figure 8.12 Bar chart of data for yield strength, σ_y .



Source: M.F. Ashby, H. Shercliff et D. Cebon, Matériaux, PPUR, traduction de Materials: engineering, science, processing and design, 3rd Ed. Elsevier, 2014

Propriétés des céramiques **EPFL**



limite d'endurance-résistance

métaux

superalliages à base Ni

aciers inoxydables

Source: M.F. Ashby, H. Shercliff et D. Cebon, Matériaux, PPUR, traduction de Materials: engineering, science, processing and design, 3rd Ed. Elsevier, 2014

La faible ténacité des céramiques est leur grande faiblesse:

les céramiques sont fragiles

Source: M.F. Ashby & D.R.H. Jones, Engineering Materials Vol. 2, 3rd Ed., 2006, Elsevier Butterworth.

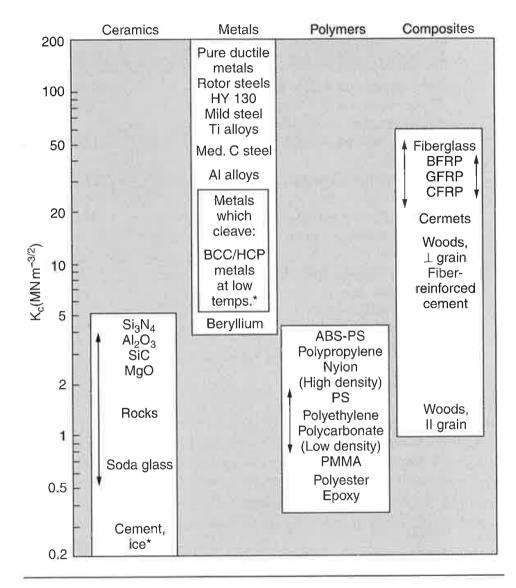
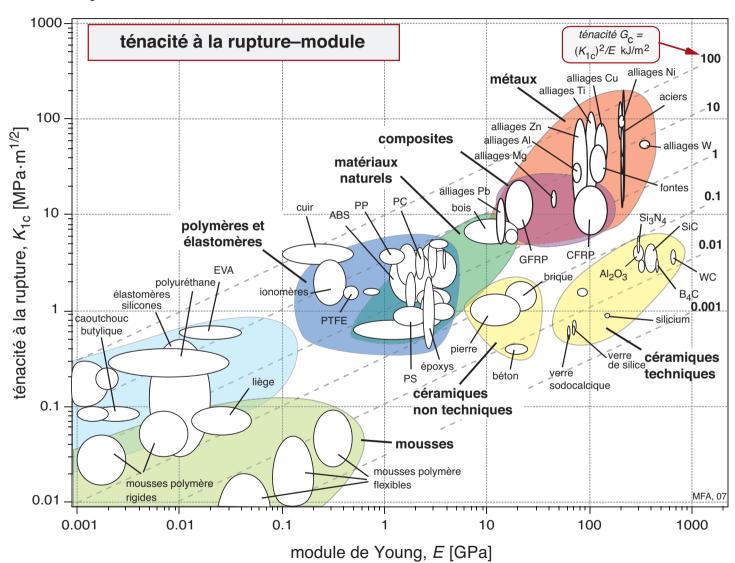
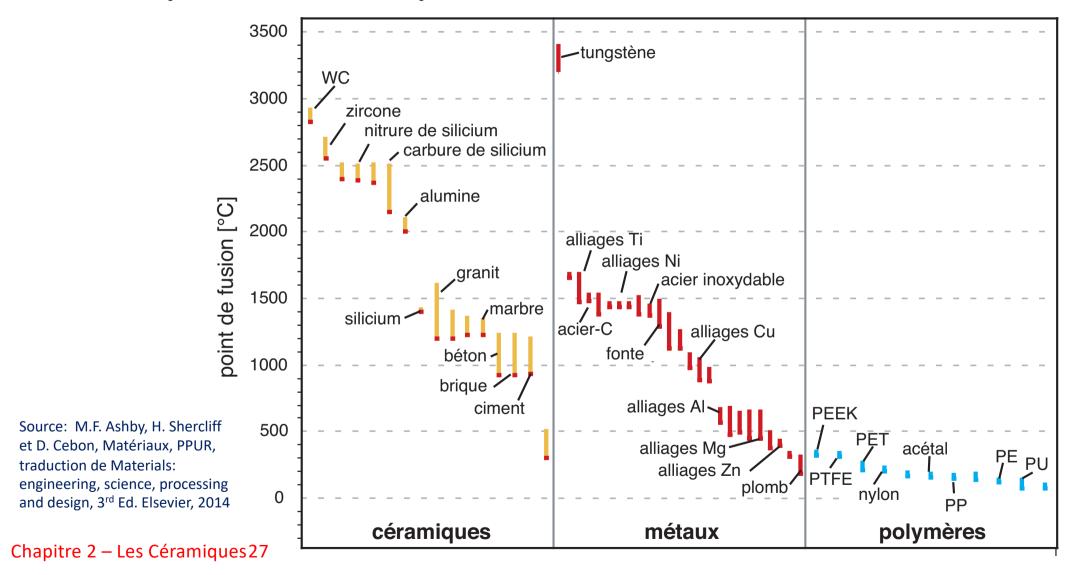
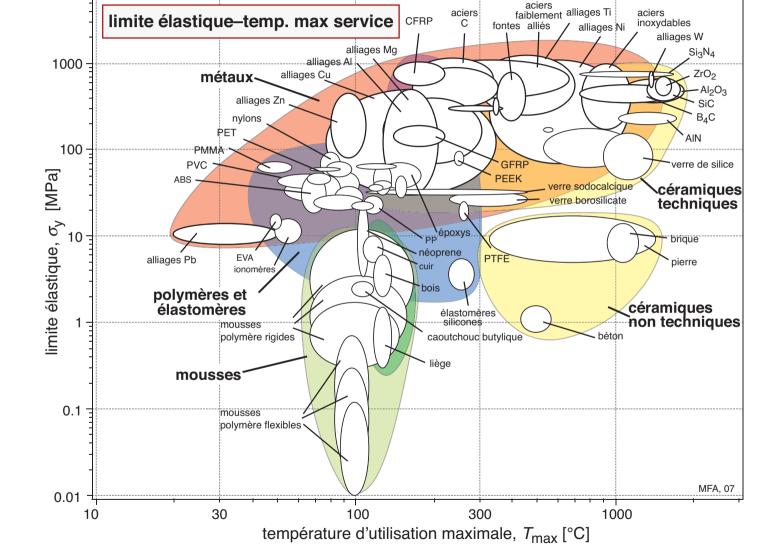


Figure 13.6 Fracture toughness, K_c (values at room temperature unless starred).

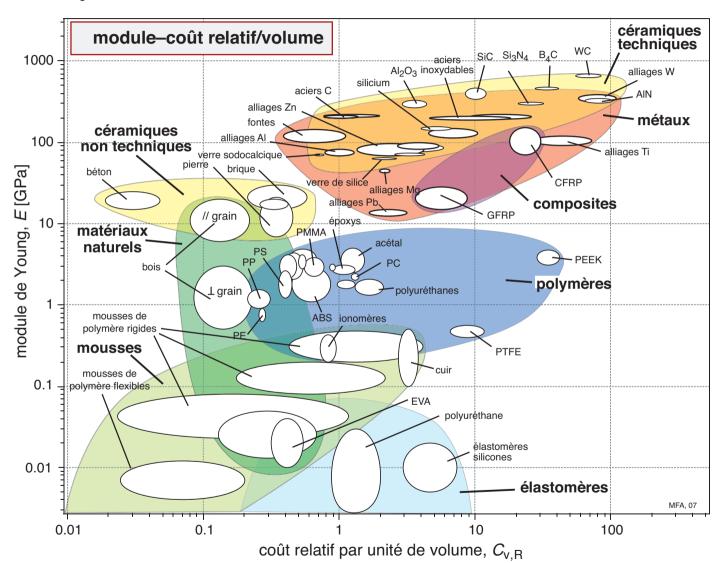


Source: M.F. Ashby, H. Shercliff et D. Cebon, Matériaux, PPUR, traduction de Materials: engineering, science, processing and design, 3rd Ed. Elsevier, 2014





Source: M.F. Ashby, H. Shercliff et D. Cebon, Matériaux, PPUR, traduction de Materials: engineering, science, processing and design, 3rd Ed. Elsevier, 2014



Source: M.F. Ashby, H. Shercliff et D. Cebon, Matériaux, PPUR, traduction de Materials: engineering, science, processing and design, 3rd Ed. Elsevier, 2014

EPFL Récapitulatif du panorama:

Les céramiques :

- forment une vaste famille de matériaux;
- sont souvent complexes sur le plan chimique;
- sont rigides, dures, et de densité moyenne;
- peuvent être réfractaires (càd résistantes aux températures élevées);
- peuvent être résistantes à l'attaque chimique;
- sont souvent composées d'éléments abondants et donc peuvent être de faible prix;
- certaines peuvent être recyclées (le verre), d'autres pas ou peu (ciment & béton, argiles, ...),
- existent aussi sous forme de matériaux à haute valeur ajoutée (et donc chers)
- mais sont pratiquement toujours de faible ténacité et donc fragiles, ce qui limite fortement leur utilisation pour les éléments de structure mécanique.



II – Structure des céramiques

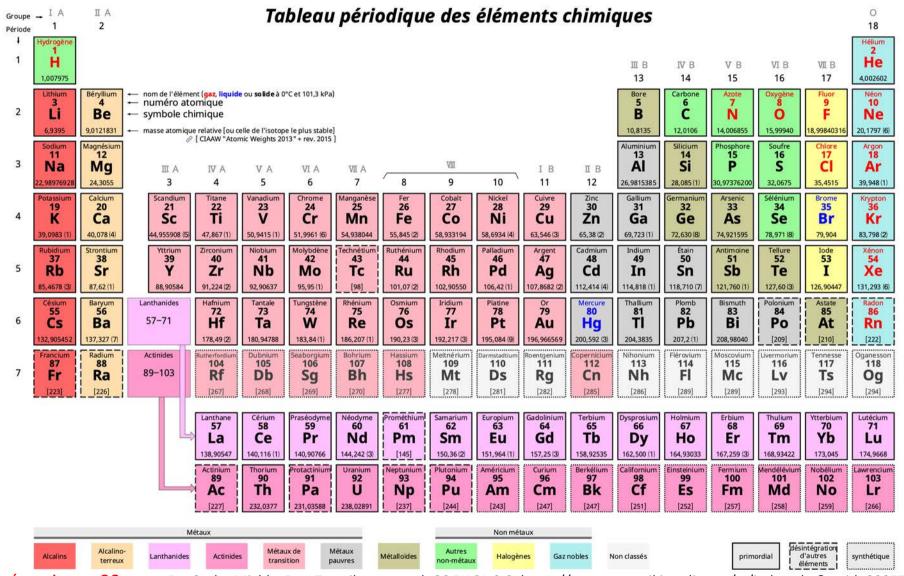
EPFL Nature des liaisons atomiques et structures cristallines

Les céramiques sont des solides faits d'atomes liés par des liaisons ionocovalentes.

On peut grosso modo distinguer deux classes:

- des composés entre métal et non-métal: les liaisons atomiques sont à dominante ionique;
- des composés de deux non-métaux ou d'un élément non-métallique: les liaisons atomiques sont à **dominante covalente**;
- ceci étant dit, les liaisons sont souvent à caractère mixte (iono-covalent).





Chapitre 2 – Les céramiques 33 ource: Par Scaler, Michka B — Travail personnel, CC BY-SA 3.0, https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=8985780

EPFL Nature des liaisons atomiques et structures cristallines

Les composés entre métal et non-métal: en grandes lignes, les liaisons à dominante ionique font des cristaux dont la structure est dominée par les règles simples suivantes, énoncées ici en termes (très) simplifiés:

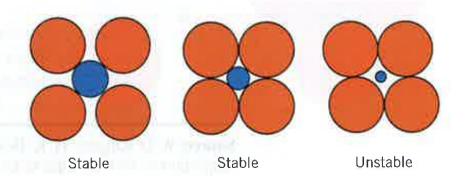
- les anions (exemples O²⁻, Cl⁻) sont le plus souvent plus gros que les cations (exemple Al³⁺, Mg²⁺); des exceptions existent cependant (Zr⁴⁺).
- anions et cations veulent être voisins et proches l'un de l'autre,
- alors que les ions de même signe veulent au contraire être éloignés l'un de l'autre,
- le tout en remplissant l'espace de façon efficace (pour que les attractions entre ions de signe opposé stabilisent l'ensemble avec une déstabilisation minimale causée par la répulsion d'ions de même signe),
- et ce de façon à respecter l'équilibre des valences (charge totale neutre).

EPFL Nature des liaisons atomiques et structures cristallines

Ceci fait que les plus gros atomes (généralement les anions) sont le plus souvent répartis selon un des deux réseaux monoatomiques denses (cubique faces centrées ou hexagonal compact), ou sinon selon le réseau cubique simple;

..alors que les plus petits atomes se répartissent dans les sites *intersticiels*, càd laissés entre les gros atomes. Ces sites sont choisis entre autre par une considération de taille: le site intersticiel doit être «trop petit» pour l'atome de taille inférieure, afin que les atomes de même signe «ne se touchent pas».

Figure 12.1 Stable and unstable cation—anion coordination configurations. Red circles represent anions; blue circles denote cations.



Source: W.D. Callister Jr. & David G. Rethwisch, Materials Science and Engineering, Global Edition based on 10th edition, Wiley, 2020



Nature des liaisons atomiques et structures cristallines

ature des liaisons Table 12.2 Coordination Numbers and	Coordination Number	Cation–Anion Radius Ratio	Coordination Geometry
Numbers and Geometries for Various Cation-/ Radius Ratios (r _C		<0.155	
ructures cristallines			
	3	0.155-0.225	STE (I) ONLY ANTHRO
Coordination tétrahédrique	4	0.225-0.414	
Coordination octahédrique	6	0.414–0.732	
			HILIHATE AND A STATE OF THE STA

Coordination cubique

Source: W.D. Callister Jr. & David G. Rethwisch, Materials Science and Engineering, Global Edition based on 10th edition, Wiley, 2020

Chapitre 2 – Les céramiques 36



Source: W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2nd edition. Copyright © 1976 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.

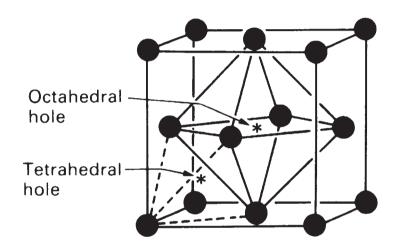


Fig. 16.2. Both the f.c.c. and the c.p.h. structures are close-packed. Both contain one octahedral hole per atom, and two tetrahedral holes per atom. The holes in the f.c.c. structures are shown here.

EPFL

Nature des liaisons atomiques et structures cristallines

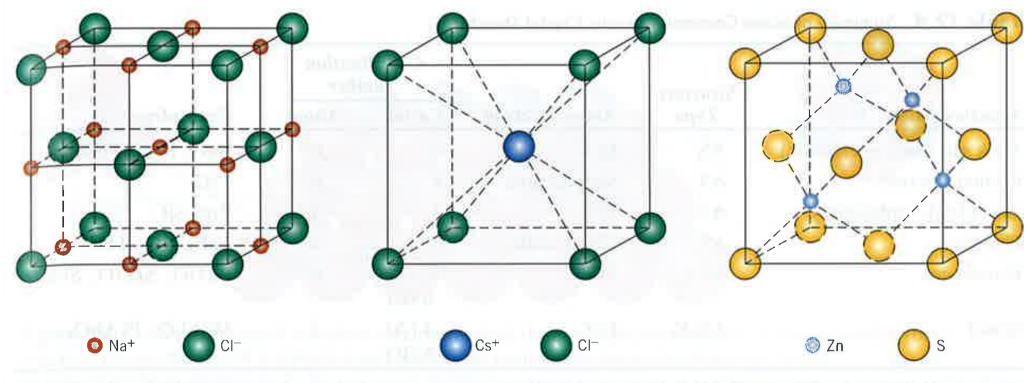


Figure 12.2 A unit cell for the rock salt, or sodium chloride (NaCl), crystal structure.

Figure 12.3 A unit cell for the cesium chloride (CsCl) crystal structure.

Figure 12.4 A unit cell for the zinc blende (ZnS) crystal structure.

Source: W.D. Callister Jr. & David G. Rethwisch, Materials Science and Engineering, Global Edition based on 10^{th} edition, Wiley, 2020

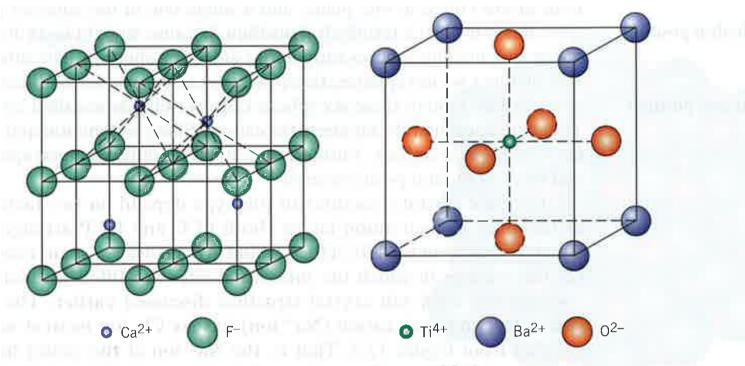


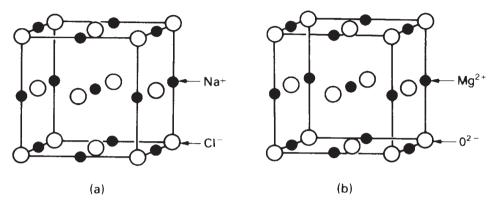
Figure 12.5 A unit cell for the fluorite (CaF₂) crystal structure.

Figure 12.6 A unit cell for the perovskite crystal structure.

TABLEAU 13.4 Caractéristiques de quelques structures cristallines céramiques courantes.

Nom	Type de	Disposition	Nombre de c	oordination	Exemples		
de la structure	structure	des anions	Cation	Anion			
Chlorure de sodium (sel gemme)	AX	CFC	6	6	NaCl, MgO, FeO		
Chlorure de césium	AX	Cubique simple	8	8	CsCl		
Blende (sphalérite)	AX	CFC	4	4	ZnS, SiC		
Fluorine	AX_2	Cubique simple	8	4	CaF ₂ , UO ₂ , ThO,		
Pérovskite	ABX_3	CFC	12(A)	6	BaTiO ₃ , SrZrO ₃ ,		
			6(B)		SrSnO ₃		
Spinelle	AB_2X_4	CFC	4(A)	4	MgAL ₂ O ₄ , FeAl ₂ O ₄		
			6(B)		- 4		

Source: W.D. KINGERY, H.K. BOWEN et D.R. UHLMANN, Introduction to Ceramics, 2° éd. © 1976, John Wiley & Sons, New York. Reproduction autorisée par John Wiley & Sons, Inc.



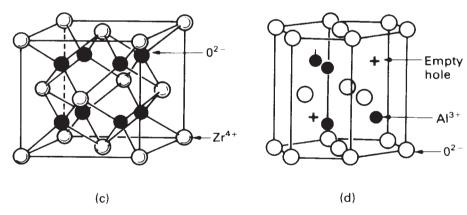


Fig. 16.1. Ionic ceramics. (**a**) The rocksalt, or NaCl, structure. (**b**) Magnesia, MgO, has the rocksalt structure. It can be thought of as an f.c.c. packing with Mg ions in the octahedral holes. (**c**) Cubic zirconia ZrO₂: an f.c.c. packing of Zr with O in the tetrahedral holes. (**d**) Alumina, Al₂O₃: a c.p.h. packing of oxygen with Al in two-thirds of the octahedral holes.

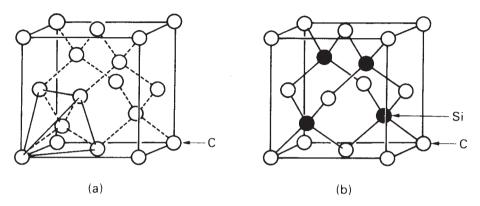
Source: M.F. Ashby & D.R.H. Jones, Engineering Materials Vol. 2, 3rd Ed., 2006, Elsevier Butterworth.

Chapitre 2 – Les céramiques 41

Pour la seconde classe
(atomes tous non
métalliques et liaisons à
dominante covalente),
les structures sont moins
denses, et dominées par la
directionalité impartie aux
liaisons par leur nature
covalente.

Source: M.F. Ashby & D.R.H. Jones, Engineering Materials Vol. 2, 3rd Ed., 2006, Elsevier Butterworth.

Chapitre 2 – Les céramiques 42



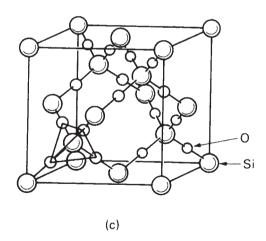
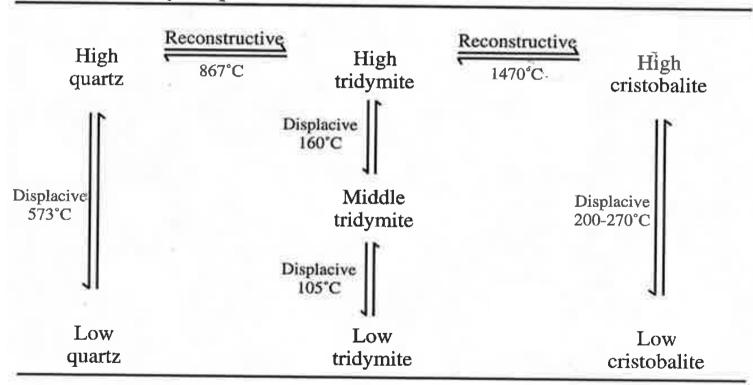


Fig. 16.3. Covalent ceramics. (a) The diamond-cubic structure; each atom bonds to four neighbours. (b) Silicon carbide: the diamond cubic structure with half the atoms replaced by silicon. (c) Cubic silica: the diamond cubic structure with an SiO₄ tetrahedron on each atom site.

La silice, SiO₂, pure illustre bien les niveaux de complexité possibles. Sous forme de cristal 3D, la silice a trois structures possibles, avec des variantes:

 Table 1.5
 Polymorphic Forms of Silica



Source: Y.M. Chiang, D. Birnie III, W.D. Kingery, Physical Ceramics, Wiley, NY, 1997

Si on dévie de la stoechiométrie stricte SiO₂, selon les proportions relatives d'oxygène et de silicium (rapport O/Si), les tétrahèdres SiO₄ se répartissent selon des réseaux 3, 2, 1 ou «0» dimensionels)

Source: Y.M. Chiang, D. Birnie III, W.D. Kingery, Physical Ceramics, Wiley, NY, 1997

Chapitre 2 – Les céramiques 44

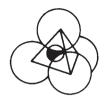
Table 1.4 Effect of Oxygen-Silicon Ratio on Structure in Silicates

O/Si Ratio	Silicon-Oxygen groups	Silicate structure	Examples
2		SiO ₂ (completely interconnected tetrahedra)	Quartz, tridymite, cristobalite
2.5 ≪		${ m Si_4O_{10}} \ { m (sheets)}$	Talc, mica, kaolinite, montmorillonite clays, vermiculit
2.75		Si ₄ O ₁₁ (chains)	Amphiboles (asbestos minerals)
3		SiO ₃ (chains or rings)	Pyroxenes (chains), beryl (rings)
	8008		
3.5		Si ₂ O ₇ (tetrahedra sharing one oxygen ion)	Pyrosilicates
4	80	SiO ₄ (isolated tetrahedra)	Orthosilicates (forsterite, olivine, zircon)

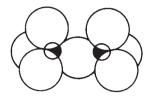
Le tétrahèdre, ou monomère SiO₄ représente l'unité de base de la silice, mais aussi de diverses structures qui le combinent avec d'autres ions ou oxides. Si on ajoute d'autres atomes, la proportion des liaisons entre monomères SiO₄ via les atomes O partagés (bridging) et les autres ions ou oxides (H₂O, MgO, ...) croît avec la proportion d'autres ions: se forment alors des couches planes, voire des chaînes atomiques, de SiO_{2+x} liées entre elles par d'autres espèces atomiques.

Source: M.F. Ashby & D.R.H. Jones, Engineering Materials Vol. 2, 3rd Ed., 2006, Elsevier Butterworth.

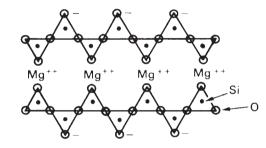
Chapitre 2 – Les céramiques 45



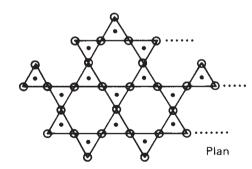
(a) SiO₄ monomer



(b) Si₂O₇ dimer



(c) Chain silicates (Enstatite, MgSiO₃)



(d) Sheet silicate (clays)

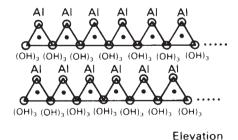


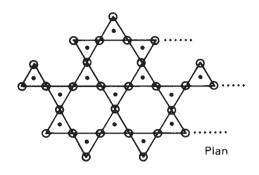
Fig. 16.4. Silicate structures. (a) The SiO_4 monomer. (b) The Si_2O_7 dimer with a bridging oxygen. (c) A chain silicate. (d) A sheet silicate. Each triangle is the projection of an SiO_4 monomer.

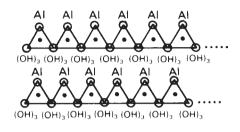
Certaines formes de silice (mica, talc) sont ainsi formées de couches.

Ces dernières sont hydratables entre les couches: le résultat est que les couches peuvent glisser l'une sur l'autre – c'est par ce mécanisme que l'eau rend l'argile malléable.

Sources: M.F. Ashby & D.R.H. Jones, Engineering Materials Vol. 2, 3rd Ed., 2006, Elsevier Butterworth, W.D. Callister Jr., Science et genie des matériaux, 5e edition, Dunod, 2000.

Chapitre 2 – Les céramiques 46





Elevation

(d) Sheet silicate (clays)

Fig. 16.4. Silicate structures. (a) The SiO_4 monomer. (b) The Si_2O_7 dimer with a bridging oxygen. (c) A chain silicate. (d) A sheet silicate. Each triangle is the projection of an SiO_4 monomer.

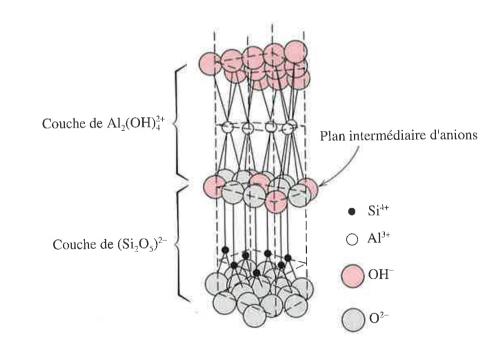


FIGURE 13.14 Structure de la kaolinite

Adapté de W.E. HAUTH, « Crystal Chemistry of Ceramics », *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 30, n° 4, 1951, p. 140.

EPFL Equilibre entre phases céramiques cristallines

Les structures des oxides comportant deux cations peuvent être décrites par des diagrammes de phase quasi-binaires*

* attention: ce ne sont pas des diagrammes binaires mais des coupes à travers un diagramme d'ordre plus élevé (ici, une coupe à travers le le diagramme ternaire Si-O-Al).

Si les proportions d'atomes dévient des proportions stoechimétriques (e.g., deux atomes O pour chaque atome Si plus 3/2 atomes O par atome Al), alors on sort du champ de sa validité.

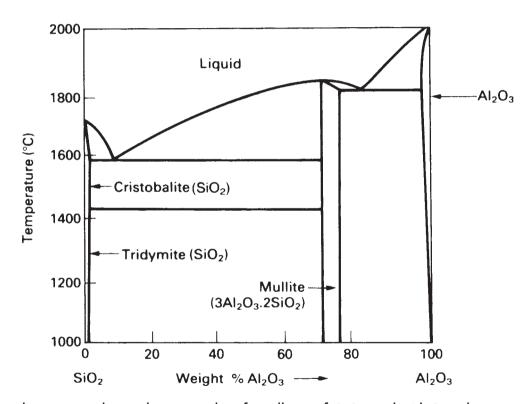


Fig. 16.6. A typical ceramic phase diagram: that for alloys of SiO_2 with Al_2O_3 . The intermediate compound $3Al_2O_3$ SiO_2 is called mullite.

Chapitre 2 – Les céramiques 47

Source: M.F. Ashby & D.R.H. Jones, Engineering Materials Vol. 2, 3rd Ed., 2006, Elsevier Butterworth.

EPFL Equilibre entre phases céramiques cristallines

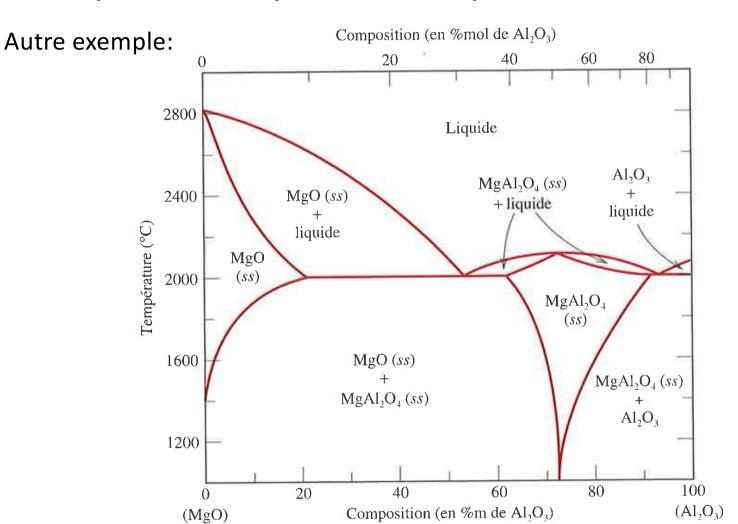


FIGURE 13.24 Diagramme d'équilibre du système oxyde de magnésium—oxyde d'aluminium. L'abréviation ss désigne une solution solide.

Adapté de B. HALLSTEDT,

«Thermodynamic Assessment of the System MgO—Al₂O₃ », J. Am. Ceram. Soc., vol. 75, n° 6, 1992, p. 1502. Reproduction autorisée par l'American Ceramic Society.

Chapitre 2 – Les céramiques 48

Source: W.D. Callister Jr., Science et genie des matériaux, 5e edition, Dunod, 2000.

EPFL Nature des liaisons atomiques: les céramiques amorphes

Les angles entre atomes de Si-O-Si, et aussi les angles entre monomères SiO₄ liés par un atome d'oxygène commun peuvent varier dans une certaine gamme sans grande perte de stabilité.

Le liquide a de ce fait une faible propension à se transformer en cristal, même si la température est basse.

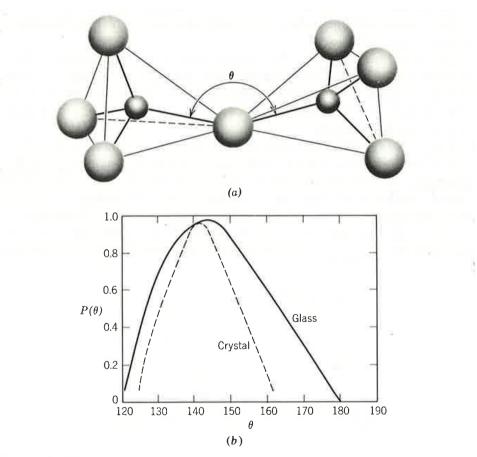


Fig. 3.6. (a) Schematic representation of adjacent SiO₄ tetrahedra showing Si-O-Si bond angle. Closed circles = Si; open circles = O. (b) Distribution of Si-O-Si bond angles in fused silica and crystalline crystobalite. From R. L. Mozzi, Sc.D. thesis, MIT, 1967.

Chapitre 2 – Les céramiques 49

Source: W.D. Kingery, H.K. Bowen & D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics 2nd Ed., Wiley, NY, 1976

EPFL Nature des liaisons atomiques: les céramiques amorphes

Il en résulte qu'une silice similaire à un liquide «gelé» de SiO₂, de même structure que le liquide mais figée – et donc solide - ne cristallise pas à température ambiante dans un laps de temps observable.

Le solide métastable qui en résulte est non-cristallin; on dit qu'il est «amorphe», ou un verre. Par rapport à un atome de référence, les atomes y sont arrangés de façon légèrement régulière pour les voisins proches, et quasi-aléatoire à longue distance.

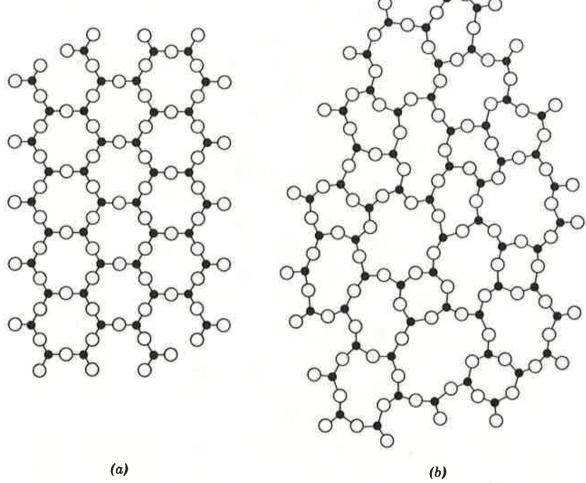


Fig. 3.4. Schematic representation of (a) ordered crystalline form and (b) random-network glassy form of the same composition.

La densité des verres (et donc le volume vide par atome) dépend de leur vitesse de refroidissement depuis l'état liquide.

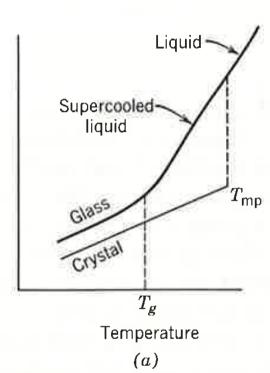
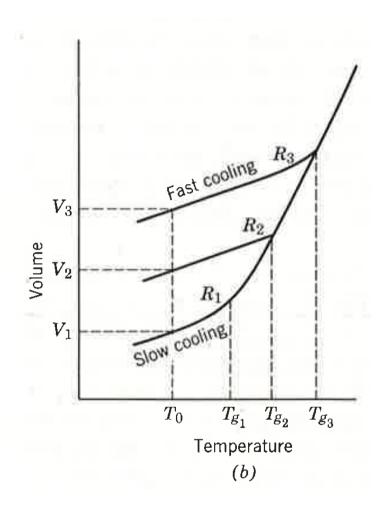


Fig. 3.1. Schematic specific volume-temperature relations. (a) Relations for liquid, glass, and crystal; (b) glasses formed at different cooling rates $R_1 < R_2 < R_3$.

Volume

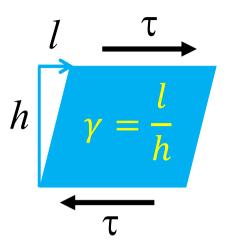


EPFL

Les verres-sont visqueux à haute température

Pour un **fluide Newtonien**:
$$\tau = \eta \dot{\gamma} = \eta \frac{d\gamma}{dt}$$

où η est la **viscosité (dynamique)**



Quelques valeurs: pour l'eau (ou les métaux liquides) $\eta \approx 10^{-3}$ Pa.s

Pour les huiles de cuisine $\eta \approx 5 \ 10^{-2} \, \text{Pa.s.}$

Pour le miel η = 2 à 10 Pa.s.

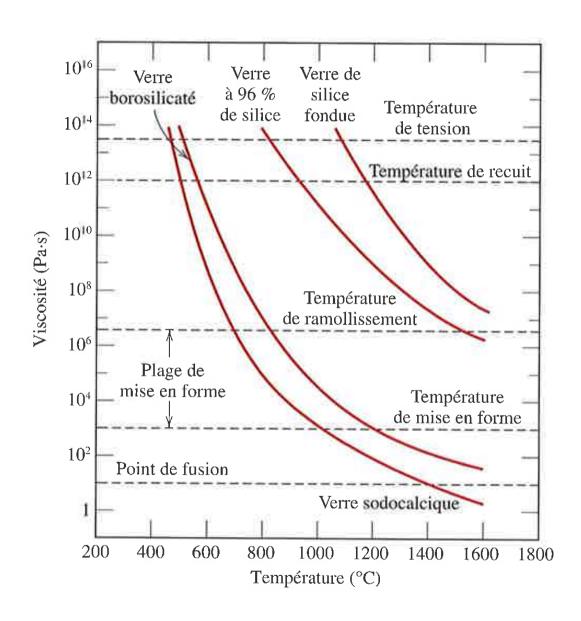
- Pour les verres: 1. Le **point de fusion** est la température à laquelle la viscosité est de 10 Pa·s. Le verre est suffisamment fluide pour être assimilé à un liquide.
 - 2. La **température de mise en forme** est la température à laquelle la viscosité, de 10³ Pa·s, rend le verre facilement déformable.
 - 3. La température de ramollissement est la température à laquelle la viscosité est de 4×10^6 Pa·s. C'est la température maximale à laquelle une pièce de verre peut être manipulée sans subir de déformation permanente.

FIGURE 14.4 Variation du logarithme de la viscosité en fonction de la température dans le cas de différents verres de silice.

Tiré de E.B. Shand, *Modern Materials*, vol. 6, *Engineering Glass*, New York, Academic Press,
1968, p. 262

Sources: W.D. Callister Jr., Science et genie des matériaux, 5e edition, Dunod, 2000.

Chapitre 2 – Les Céramiques 53



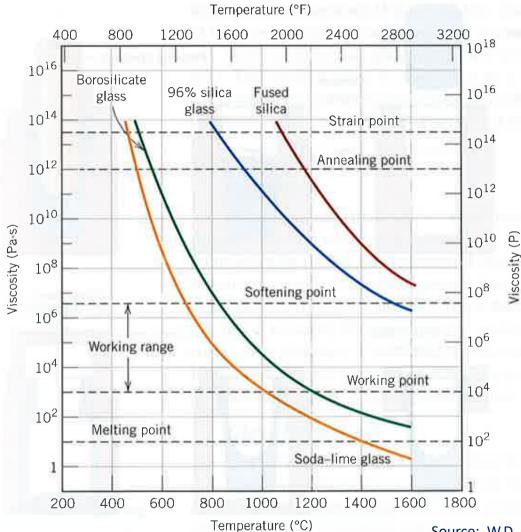


Figure 13.14 Logarithm of viscosity versus temperature for fused silica and three silica glasses.

(From E. B. Shand, *Engineering Glass*, Modern Materials, Vol. 6, Academic Press, New York, 1968, p. 262.)

Source: W.D. Callister Jr. & David G. Rethwisch, Materials Science and Engineering, Global Edition based on 10th edition, Wiley, 2020

Le mouvement relatif des atomes étant thermiquement activé, la viscosité obéit généralement (à haute température) la loi $\mu = K \exp (+ Q/RT)$ que l'on peut déduire de la loi d'Arrhenius (voir exercice)

Source: M.F. Ashby & D.R.H. Jones, Engineering Materials Vol. 2, 3rd Ed., 2006, Elsevier Butterworth.

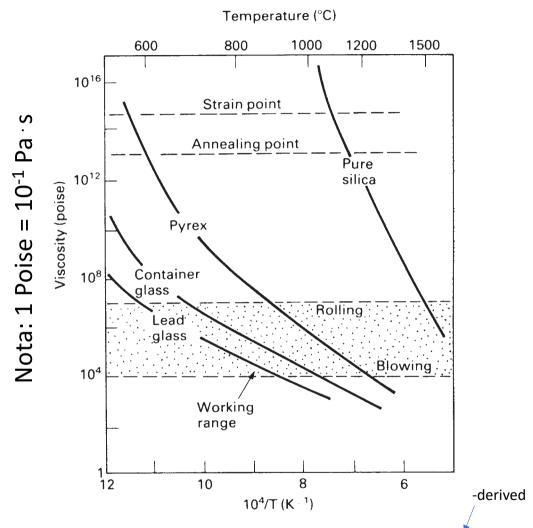


Fig. 19.8. The variation of glass viscosity with temperature. It follows an Arrhenius law ($\eta \propto \exp(Q/RT)$) at high temperature.

Chapitre 2 – Les céramiques 55

EPFL Nature des liaisons atomiques et les céramiques amorphes

La silice amorphe pure a d'excellentes propriétés mais n'est comme on l'a vu formable qu'à température très élevée. On y ajoute donc le plus souvent quelque dizaines

de % de modifiants de réseau (Na₂O, CaO, B₂O₃) qui en abaissent la viscosité, car ils «cassent»

localement le

tridimensionnel

de la silice.

réseau

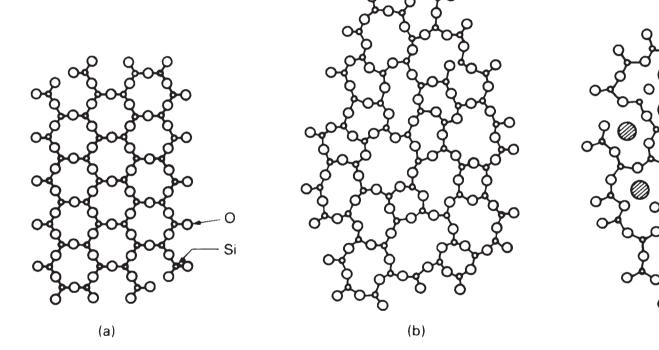


Fig. 16.5. Glass formation. A 3-co-ordinated crystalline network is shown at (a). But the bonding requirements are still satisfied if a random (or glassy) network forms, as shown at (b). The network is broken up by adding network modifiers, like Na₂O, which interrupt the network as shown at (c).

EPFL Des verres industriels

Table 3.5. Approximate Composition (wt%) Typical of Some Commercial Glasses

Glass	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	\mathbf{F}_2	ZnO	PbO	B_2O_3	Se	CdO	CuO
Container flint	72.7	2.0	0.06	10.4		0.5	13.6	0.4	0.3	0.2		55				
Container amber	72.5	2.0	0.1	10.2		0.6	14.4	0.2	S-0.02	0.2						
Container flint	71.2	2.1	0.05	6.3	3.9	0.5	15.1	0.4	0.3	0.1						
Container flint	70.4	1.4	0.06	10.8	2.7	0.7	13.1	0.6	0.2	0.1						
Window green	71.7	0.2	0.1	9.6	4.4		13.1		0.4							
Window	72.0	1.3		8.2	3.5		14.3	0.3	0.3							
Plate	71.6	1.0		9.8	4.3		13.3		0.2							
Opal jar	71.2	7.3		4.8			12.2	2.0		4.2						
Opal illumination	59.0	8.9		4.6	2.0		7.5			5.0	12.0	3.0				
Ruby selenium	67.2	1.8	0.03	1.9	0.4		14.6	1.2	S-0.1	0.4	11.2		0.7	0.3	0.4	
Ruby	72.0	2.0	0.04	9.0			16.6	0.2		Tr.*						0.05
Borosilicate	76.2	3.7		0.8			5.4	0.4					13.5			
Borosilicate	74.3	5.6	341	0.9		2.2	6.6	0.4					10.0			
Borosilicate	81.0	2.5					4.5						12.0			
Fiber glass	54.5	14.5	0.4	15.9	4.4		0.5			0.3			10.0			
Lead tableware	66.0	0.9		0.7		0.5	6.0	9.5				15.5	0.6			
Lead technical	56.3	1.3					4.7	7.2				29.5	0.6			
Lamp bulb	72.9	2.2		4.7	3.6		16.3	0.2	0.2				0.2			
Heat absorbing	70.7	4.3	0.8	9.4	3.7	0.9	9.8	0.7		Tr.*			0.5			

Source. F. V. Tooley, Handbook of Glass Manufacture, Ogden Publishing Co., New York, N.Y. *Trace.

Chapitre 2 – Les céramiques 57 Source: W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics 2nd Ed., Wiley, NY, 1976



III – Elaboration des céramiques

EPFL Les argiles: fabrication

Table 2.1. Ideal Chemical Formulas of the Clay Minerals

Kaolinite	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$
Halloysite	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4 \cdot 2H_2O$
Pyrophyllite	$\mathrm{Al_2(Si_2O_5)_2(OH)_2}$
Montmorillonite	$\left(\mathrm{Al_{1.67}} \frac{\mathrm{Na_{0.33}}}{\mathrm{Mg_{0.33}}}\right) (\mathrm{Si_2O_5})_2 (\mathrm{OH})_2$
Mica	$Al_2K(Si_{1.5}Al_{0.6}O_5)_2(OH)_2$
Illite	$\mathrm{Al}_{2-x}\mathrm{Mg}_x\mathrm{K}_{1-x-y}(\mathrm{Si}_{1.5-y}\mathrm{Al}_{0.5+y}\mathrm{O}_5)_2(\mathrm{OH})_2$

(les noms en français sont les mêmes)

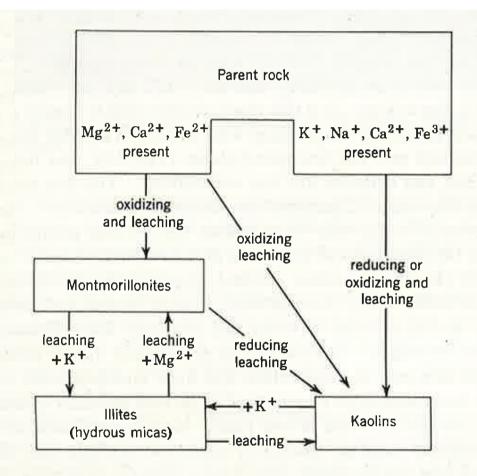


Fig. 2.2. Clays formed under various weathering conditions. After A. F. Frederickson, reference 8.

EPFL Les argiles: mise en forme (formage hydroplastique)

Pug mill = Malaxeur; Jiggering (ici) = calibrage

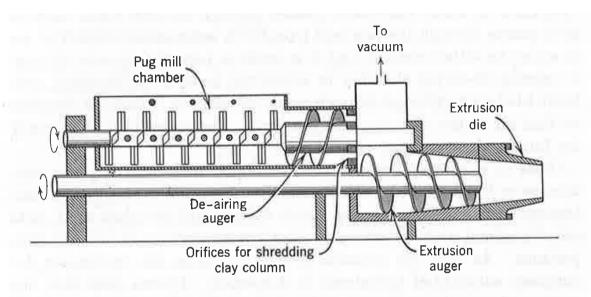


Fig. 3.5. Cross section of a pug mill, vacuum de-airing chamber, and auger extrusion die. Pugged clay is forced through shredding orifices into vacuum chamber and then extruded through die of proper shape.

Source: W.D. Kingery, Introduction to Ceramics 1st Ed., Chapitre 2 – Les Céramiques 60 Wiley, NY, 1960

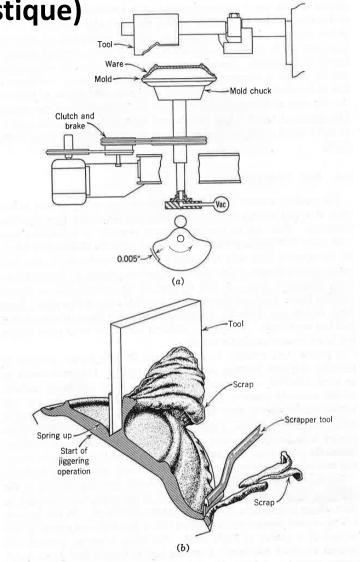


Fig. 3.16. (a) Cross section of jiggering machine and (b) forming of soft plastic clayware by jiggering. From reference 1.

EPFL Coulée en barbotine (slip casting)

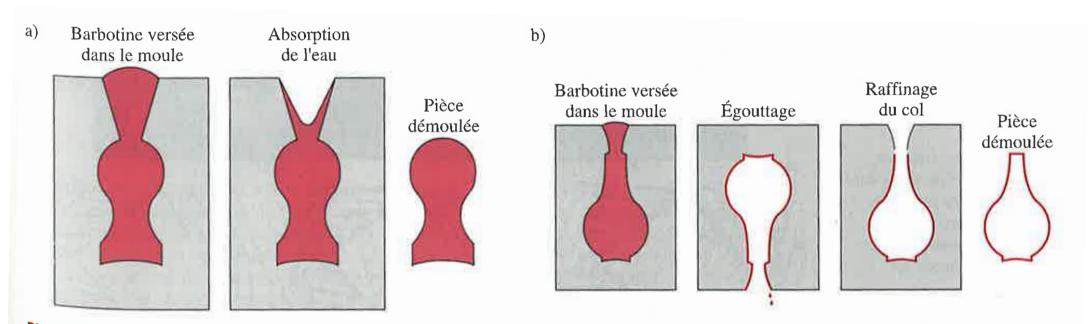
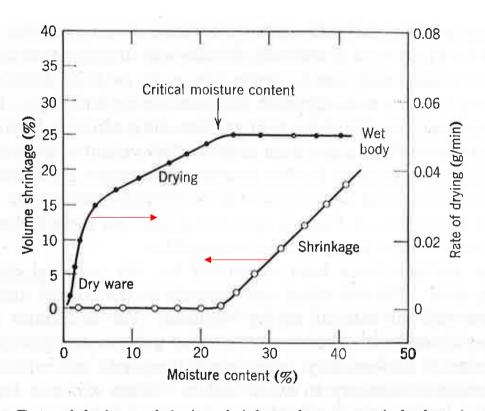


FIGURE 14.8 Étapes de la coulée en barbotine dans un moule en plâtre : a) coulage plein et b) coulage par évacuation de la barbotine Tiré de W.D. Kingery, Introduction to Ceramics. © 1960, John Wiley & Sons, New York, Reproduction autorisée par John Wiley & Sons, Inc.

EPFL Séchage



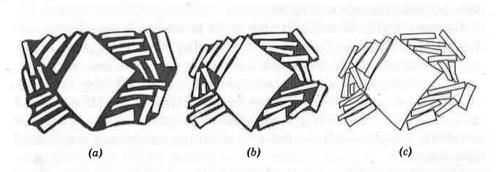


Fig. 3.21. Drying process for a clay body showing (a) wet body, (b) critical point, and (c) dry ware.

Fig. 3.20. Rate of drying and drying shrinkage for a ceramic body. At a critical moisture content which corresponds to the solid particles coming into contact, the rate of drying begins to decrease and the shrinkage stops.

EPFL Pressage de poudres

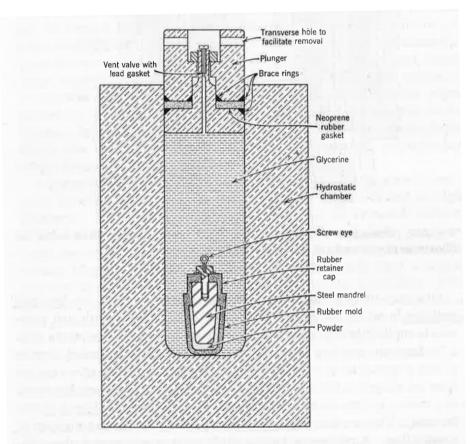


Fig. 3.12. Laboratory hydrostatic molding chamber with crucible mold in place. From reference 1.

Source: W.D. Kingery, Introduction to Ceramics 1st Ed., Wiley, NY, 1960 Chapitre 2 – Les Céramiques 63

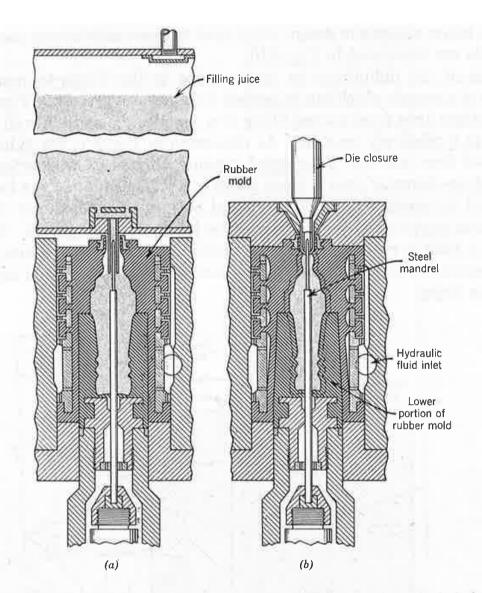


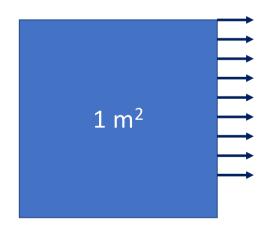
Fig. 3.13. Production hydrostatic rubber mold for spark plug blank being (a) filled with powder and (b) compressed. From reference 1.

EPFL Notion de base: la capillarité

Les surfaces et interfaces sont des lieux d'énergie locale plus élevée car les liaisons atomiques y sont généralement moins stables. Leur création est donc accompagnée d'un excédent d'énergie:

c'est l'énergie de surface ou d'interface γ (J/m²).

Notez que 1 J/m² = 1 N/m; cette énergie de surface/interface se traduit par une *tension* de surface/interface (quand elle est isotrope; quand elle dépend de l'orientation de la surface la situation est plus complexe):



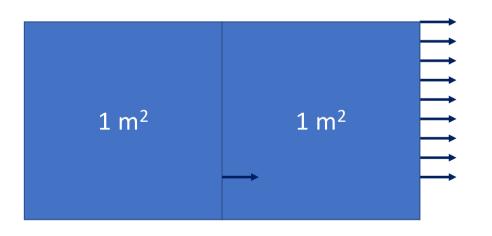
Chapitre 2 – Les Céramiques 64

EPFL Notion de base: la capillarité

Les surfaces et interfaces sont des lieux d'énergie locale plus élevée car les liaisons atomiques y sont généralement moins stables. Leur création est donc accompagnée d'un excédent d'énergie:

c'est l'énergie de surface ou d'interface γ (J/m²).

Notez que 1 J/m² = 1 N/m; cette énergie de surface/interface se traduit par une *tension* de surface/interface (quand elle est isotrope; quand elle dépend de l'orientation de la surface la situation est plus complexe):



Il faut, pour créer 1 m² de surface, tirer sur 1 m avec une force $F = \gamma (J/m^2) = \gamma (N/m)$

Chapitre 2 – Les Céramiques 65

À chaud les pores décroissent et s'éliminent; c'est le frittage (sintering)

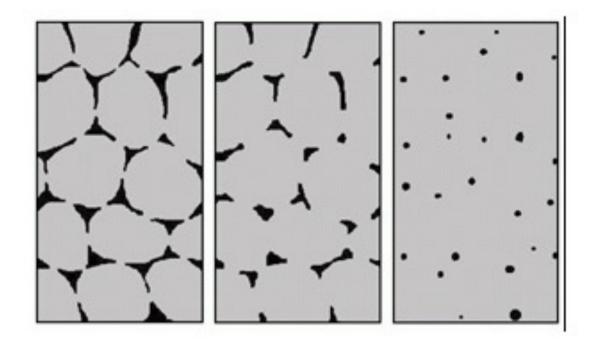


Source: https://thepotterywheel.com/firing-clay/

Chapitre 2 – Les Céramiques 66

EPFL Le frittage (sintering)





The three stages of solid state sintering: left: initial stage, centre: intermediate stage, right: final stage (Courtesy EPMA)

EPFL Cuisson et frittage



Source: https://thepotterywheel.com/types-of-kiln/

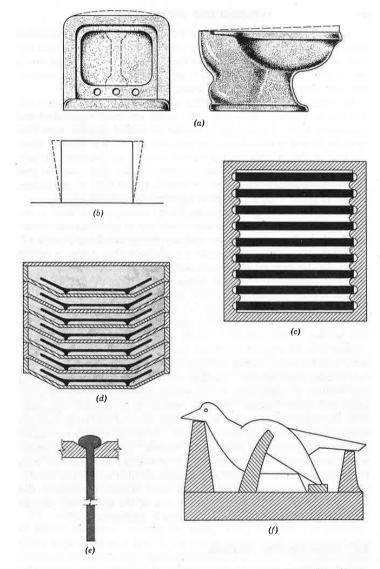


Fig. 3.23. Setting ware for firing: (a) settling to form square edge, (b) adjusting for setting friction, (c) tile setter, (d) saggers for plates, (e) suspended rod, (f) supported sculpture.

EPFL

Les céramiques peuvent aussi être durcis par réaction chimique (ciment, plâtre, ...)

Source: W.D. Kingery, Introduction to Ceramics 1st Ed., Wiley, NY, 1960

Chapitre 2 – Les Céramiques 69

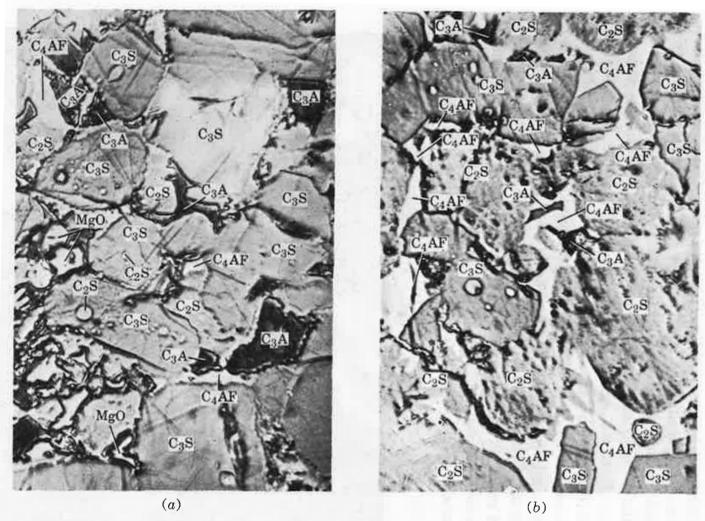


Fig. 13.28. Micrographs of Portland cement clinker (835 \times). (a) Type I, high in $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (major gray phase is C_3S , dark gray phase C_3A , light gray phase C_2S , white phase mainly C_4AF), and (b) type II, containing nearly equal parts of $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ and $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (gray C_3S , light gray C_2S , black C_3A , white C_4AF . Courtesy Portland Cement Association.

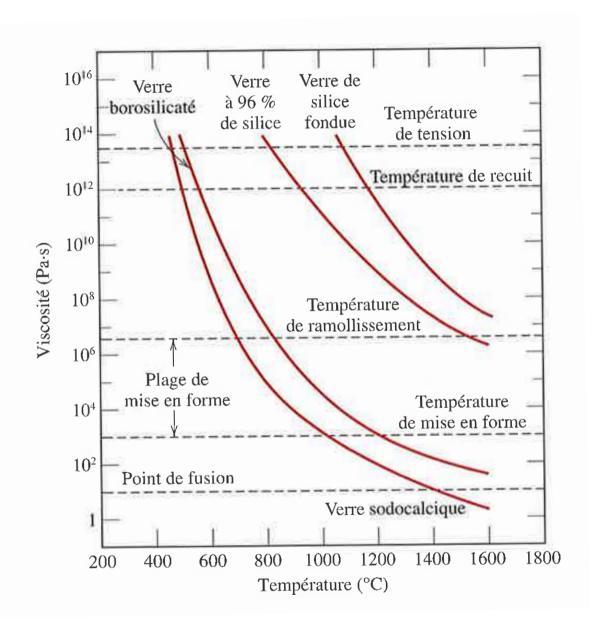
EPFL Les verres (rappel)

FIGURE 14.4 Variation du logarithme de la viscosité en fonction de la température dans le cas de différents verres de silice.

Tiré de E.B. Shand, *Modern Materials*, vol. 6, *Engineering Glass*, New York, Academic Press,
1968, p. 262

Sources: W.D. Callister Jr., Science et genie des matériaux, 5e edition, Dunod, 2000.

Chapitre 2 – Les Céramiques 70





Rappel: la striction et le cas du fluide visqueux Newtonien

Pour un fluide visqueux newtonien

$$\sigma = K \dot{\varepsilon}$$

on n'observe pas la striction.

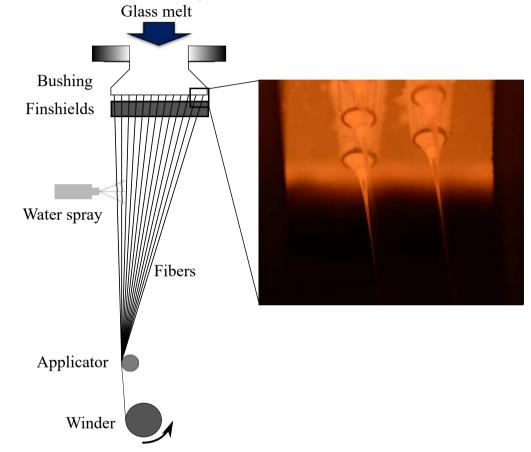


Figure 1.4: Overall schematic view of a bushing position (left) and detailed view of four tips and the corresponding forming fibers (right).

EPFL Les verres: fabrication et mise en forme

C'est pourquoi on peut mettre en forme le verre par étirage, sans souci que le matériau ne rompe.

Nombre de procédés de mise en forme du verre, tel le soufflage, utilisent ce fait

Source: https://www.glasi.ch/fr/

<u>aussi</u>

https://www.youtube.com/watch?v=dtxrtKd-Vao https://www.youtube.com/watch?v=XxgIEeIBCFo





Home Glasi-WebShop

Startseite / Vue et activité / Soufflez votre propre boule de verre

Soufflez votre propre boule de verre



Soufflez votre propre boule de verre à l'emporter.

En raison des Covid-19 mesures renforcées du conseil fédéral, souffler une boule de verre n'est pas possible jusqu'à nouvel ordre.

Chapitre 2 – Les Céramiques 72

EPFL Les verres: fabrication et mise en forme

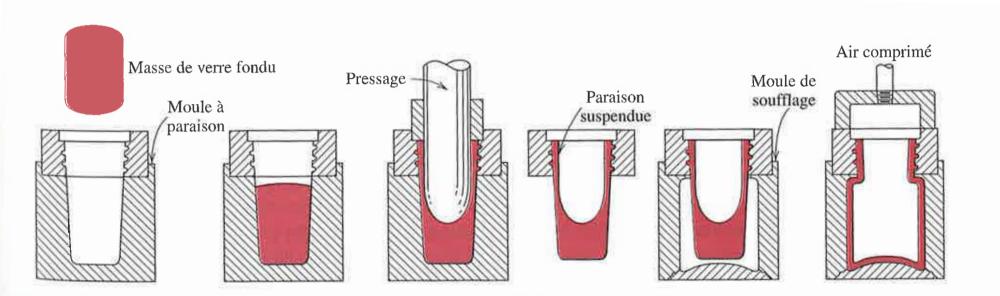


FIGURE 14.5 Schématisation de la technique de pressage et soufflage utilisée pour fabriquer une bouteille de verre

Adapté de C.J. Phillips, Glass: The Miracle Maker, Reproduction autorisée par Pitman Publishing Ltd., Londres.

<u>Aussi:</u>

https://www.youtube.com/watch?v=A M8WBJMcM0

https://www.youtube.com/watch?v=Bg6oJoTcD7I

https://www.youtube.com/watch?v=ZCtoCyNjfm

Chapitre 2 – Les Céramiques 73

Source: W.D. Callister Jr., Science et genie des matériaux, 5e edition, Dunod, 2000.

EPFL Les verres: fabrication et mise en forme

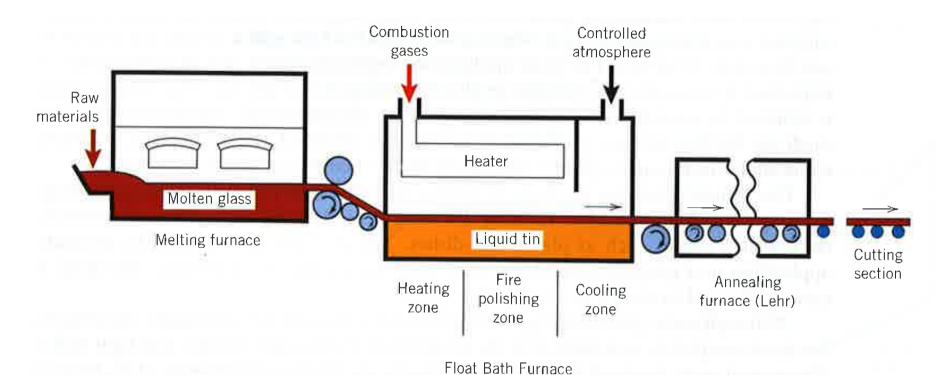


Figure 13.16 Schematic diagram showing the float process for making sheet glass. (Courtesy of Pilkington Group Limited.)

Aussi: https://www.youtube.com/watch?v=ig4G5WbOMLc https://www.youtube.com/watch?v=1HDWJgFLCfA

Sources: W.D. Callister Jr. & David G. Rethwisch, Materials Science and Engineering, Global Edition based on 10th edition, Wiley, 2020

Considérons le refroidissement rapide d'une plaque solide à la température T_1 par immersion rapide dans un fluide à la température $T_2 < T_1$. La distribution de la température au sein de la plaque va dépendre du temps et de paramètres tels que la conductivité du solide, le coefficient de transfert thermique à l'interface fluide-solide et l'épaisseur de la plaque.

Prenons le cas extrême où une fine couche le long de la surface est instantanément ramenée à T_2 alors que le reste de la plaque est encore à T_1 . Si α est le coefficient de dilatation thermique du solide, la contrainte y sera:

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} \alpha (T_1 - T_2)$$

(où le coefficient de Poisson v apparaît car il s'agit d'une plaque et non d'une bande en traction uniaxiale). Ce sera une contrainte de traction puisque la couche extérieure veut se contracter, le restant de la plaque (qui ici est solide) l'en empêchant.

Petit calcul rapide. D'abord quels sont les ordres de grandeur de

```
E?

\alpha ?

\nu ?

(T_1 - T_2) ?

Et donc de

\sigma = \frac{E}{1 - \nu} \alpha (T_1 - T_2)
```

Pour une excursion de température et une céramique typiques ?

Petit calcul rapide: ordres de grandeur pour le verre sodocalcique:

E: 74 GPa $\nu \approx 0.25$ $\alpha: 8.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $(T_1 - T_2): 200 \text{ K}$

Et donc on a

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} \alpha (T_1 - T_2) \approx 2 \cdot 10^2 \times 8.5 \times 10^{2-6} = 17 \times 10^{-2} = 170 \times 10^{-3} \text{ GPa} = 170 \text{ MPa}$$

Cette contrainte peut excéder la résistance mécanique du matériau, lequel va alors casser.

C'est (pour les matériaux) ce qu'on appelle un choc thermique (thermal shock).

La résistance au choc thermique dans le tableau résumant les propriétés de diverses céramiques en partie I, diapos 11 & 12, est définie comme étant l'excursion de température ΔT maximale (en Kelvin ou °C) que peut subir la surface d'une pièce macroscopique sans se rompre lors d'une trempe brutale depuis une température initiale de $T+\Delta T$ dans à bain à température T.

Cela peut se mesurer comme étant la température initiale (en °C) au-dessus de laquelle elle se romp quand on la fait tomber dans un bac d'eau à 0°C.

Notez qu'ici on suppose que le verre est solide à la température initiale (sinon les contraintes sont réduites par la déformation visqueuse; voir plus loin).

Notez aussi que ce thermal shock resistance et n'est pas une caractéristique du matériau: la rupture va dépendre de nombreux facteurs qui peuvent faire varier cette quantité (présence de défauts, forme et dimensions de la pièce, vitesse de la trempe, ...). La mesure doit donc se conduire selon une procédure normalisée.

Supposons maintenant que la plaque ne soit pas tout à fait solide à la température T_1 : elle y est au contraire assez molle pour que quand la surface atteint $T_2 < T_1$, le centre de la plaque puisse se déformer et accommode le retrait de solidification en surface. La distribution de contraintes reste donc quasi-nulle. Puis le cœur de la plaque se refroidit, et donc se contracte.

La surface, elle, est devenue solide et ne se déforme pas (autrement que par déformation élastique) pour accommoder la contraction thermique du cœur de la plaque. La surface est dès lors mise en compression.

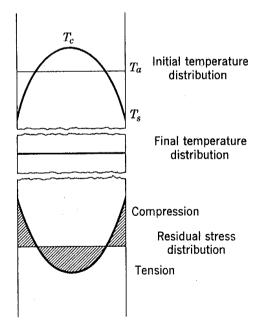


Fig. 18.6. Initial temperature distribution, final temperature distribution, and resulting residual stresses in tempered glass.

C'est le principe de la trempe du verre: la contrainte en compression sert à empêcher la rupture par fissuration à partir de la surface du verre.

Notez cependant que le cœur est, lui, en traction: si une fissure l'atteint, elle va s'y propager rapidement et spontanément, menant à la rupture (souvent à l'émiettement) de la pièce.

Une belle illustration:

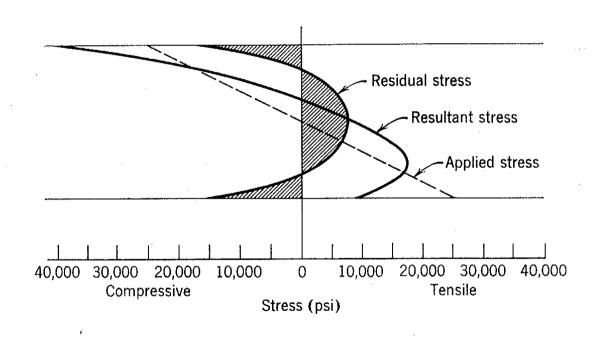


Fig. 18.7. Residual stress, applied stress, and resultant stress distribution for transverse loading of a tempered glass plate.

https://www.youtube.com/watch?v=xe-f4gokRBs

EPFL Le durcissement par échange d'ions (ion exchange)

On peut produire le même résultat par échange d'ions; par exemple en remplaçant un ion (exemple Na⁺) par un autre ion plus gros (exemple K⁺) ou un ion (Mg⁺⁺) par deux ions de même charge (2 Li⁺). Ceci peut être produit par immersion du verre dans un sel fondu contenant l'ion en question. La température du procédé doit être inférieure à la température de relaxation des contraintes.

La distribution des nouveaux ions est un paramètre important et qu'on peut dans une certaine mesure contrôler, car on peut par ce biais contrôler la distributions des contraintes. Celles-ci peuvent être intenses (plus de 500 MPa) mais sont limitées à de faibles épaisseurs.

Exemple: le «gorilla glass» de Corning:

https://www.youtube.com/watch?v=gZPeyErbqz4



IV – Comportement mécanique des céramiques

Chapitre 2 – Les Céramiques 82



Rappel: la mécanique de la rupture

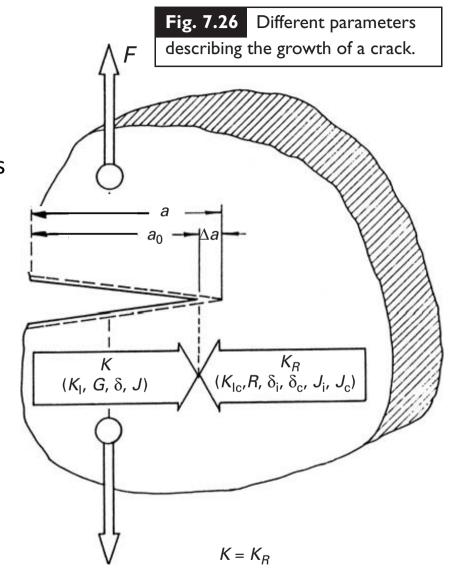
Souvenez-vous que la rupture est amorcée quand $K = \sigma Y \sqrt{\pi a}$

où Y est fonction de la géométrie et (faiblement mais quand même souvent) de a

et que plus la fissure est longue (= plus a est grand), plus elle satisfait le critère de rupture.

Donc sauf circonstances spéciales, une fois la propagation d'une fissure amorcée, elle ne va pas cesser: la pièce va donc être coupée en deux.

En général, donc, la satisfaction du critère ci-dessus signe la rupture catastrophique de la pièce.



Faciès de rupture classique d'une céramique fragile

Les faciès de rupture (surfaces créées le long de la trajectoire de la fissure) présentent souvent dans les céramiques des zones distinctes émanant depuis l'origine de la fissure (un défaut tel une microfissure, un pore, ...): typiquement une première zone "miroir" (mirror) plane, suivie d'une région où la fissure s'est séparée (du fait de sa vitesse plus grande) en branches, avec entre les deux une zone intermédiaire. Les transitions entre type de faciès a lieu à des valeurs fixes de K qui peuvent être documentées pour le matériau en question: cela peut fournir des données utiles en analyse d'avarie.

Source: W.D. Callister Jr. & David G. Rethwisch, Materials Science and Engineering, Global Edition based on 10th edition, Wiley, 2020

Chapitre 2 – Les Céramiques 84

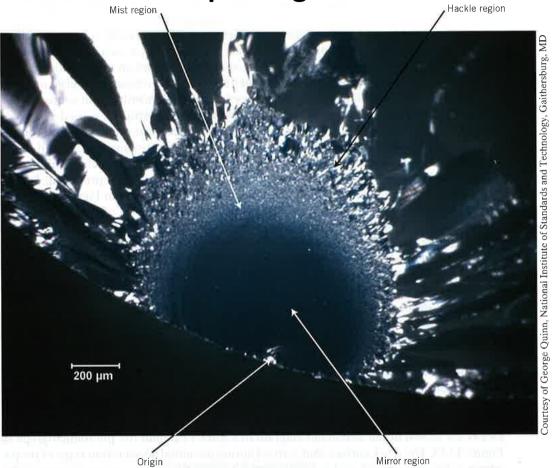


Figure 12.29 Photomicrograph of the fracture surface of a 6-mm-diameter fused silica rod that was fractured in four-point bending. Features typical of this kind of fracture are noted—the origin as well as the mirror, mist, and hackle regions. 60×.

Notion de base: la résistance mécanique statistique

Tout matériau contient des défauts: microfissures (en volume et/ou en surface); inclusions, pores, Ces défauts sont souvent assimilables à des microfissures, ou sont des sites pouvant initier, sous l'action de la contrainte σ , la formation d'une microfissure.

Sous contrainte, le matériau va casser quand, quelque part, on y trouve une microfissure telle que:

$$K=\sigma Y\sqrt{\pi a}$$
 . De ce fait sa résistance mécanique sera $\sigma=rac{K}{Y\sqrt{\pi a}}$

Or les défauts internes ou situés à la surface d'une pièce d'un matériau donné sont généralement aléatoires: ils sont distribués selon une certaine statistique. De ce fait la contrainte à rupture des matériaux fragiles est généralement statisquement distribuée: on ne peut pas parler de *la* résistance mécanique d'un matériau fragile tel que le verre. La résistance mécanique des matériaux fragiles est une grandeur statistique.

Notion de base: la résistance mécanique statistique

La contrainte à rupture dépend alors du volume du matériau, car plus son volume est grand, plus grande sera la probabilité de trouver un défaut de taille élevée:

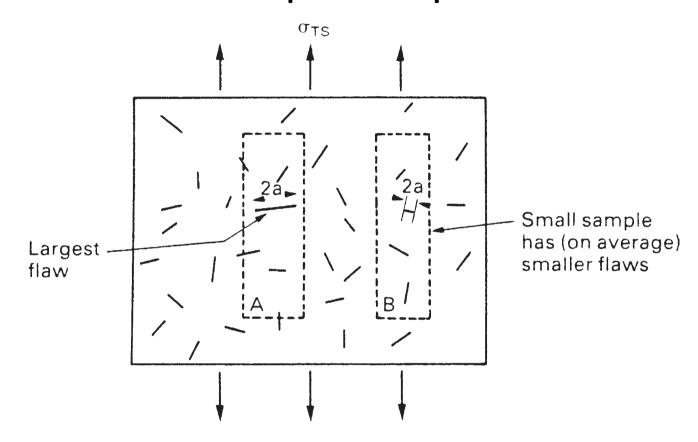


Fig. 18.1. If small samples are cut from a large block of a brittle ceramic, they will show a dispersion of strengths because of the dispersion of flaw sizes. The average strength of the small samples is greater than that of the large sample.

Chapitre 2 – Les Céramiques 86

Notion de base: la résistance mécanique statistique

La contrainte à rupture apparente (moyenne, maximale, ...) dépendra aussi de la distribution des contraintes au sein du matériau

Fig. 18.2. Ceramics appear to be stronger in bending than in tension because the largest flaw may not be near the surface.

Max tension here

Chapitre 2 – Les Céramiques 87



Notion de base: la résistance mécanique statistique

Comment quantifier la chose ?

On décrit la résistance mécanique du matériau à l'aide d'une *distribution* de contraintes à rupture; la distribution la plus souvent utilisée est celle de Weibull

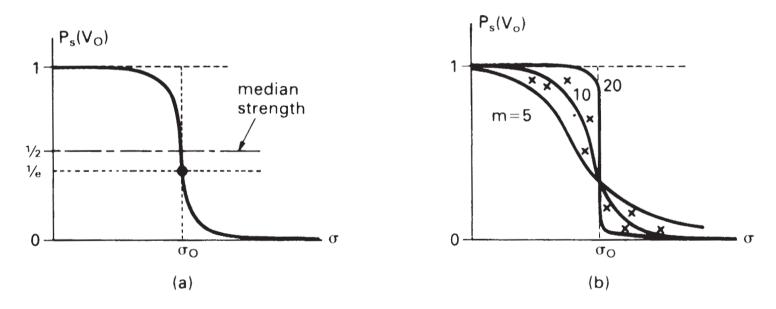


Fig. 18.3. (a) The Weibull distribution function. (b) When the modulus, *m*, changes, the survival probability changes as shown.

Chapitre 2 – Les Céramiques 88



Considérons un corps soumis à un champ de contrainte uniaxial uniforme σ , contenant des microfissures distribuées statistiquement. Supposons que la fissuration se fasse en Mode I, que la ténacité $K_{\rm Ic}$ soit la même partout et constante. Un volume V du matériau sous contrainte casse donc quand σ atteint la valeur

$$\sigma = \frac{K_C}{Y\sqrt{\pi a}} \tag{6-59.2}$$

au défaut ayant la plus grande valeur de $YV(\pi a)$ au sein du volume V.

Considérons maintenant un corps contenant une distribution statistique de défauts. Supposons que cette distribution soit telle que

- (i) chaque volume au sein du corps contient la même distribution statistique de défauts (car le solide est homogène), ces distributions étant indépendantes (en d'autres mots la distribution dans un volume n'influe pas celle dans l'autre, ce qui est raisonnable), et
- (ii) quand un de ces volumes casse, toute la pièce casse (ceci aussi est raisonnable puisque la fissure une fois partie a peu de chance de cesser d'être critique).

Notion de base : la statistique de Weibull

Séparons pour commencer le solide de volume V en deux volumes séparés, V_1 et V_2 . Si on applique une contrainte σ uniforme sur cette union de deux volumes, la probabilité $S(V, \sigma)$ qu'elle survive à la contrainte σ est le produit des probabilités de <u>survie</u> de chacune de ses composantes :

$$S(V_1+V_2, \sigma) = S(V_1, \sigma) \cdot S(V_2, \sigma)$$

et si un volume V est maintenant décomposé en N sous-volumes V_1 , V_2 , ... V_N , on pourra de même écrire:

$$S(V_1+V_2+...+V_N, \sigma) = S(V_1, \sigma) \cdot S(V_2, \sigma) \cdot ... \cdot S(V_N, \sigma)$$

Plus généralement, on peut démontrer que les hypothèses faites ci-dessus impliquent que S est une exponentielle de [(-V) fois une fonction $\Phi(\sigma)$ positive de la contrainte $\sigma]$:

$$S(V, \sigma) = e^{-V \Phi(\sigma)}$$



Les défauts menant à la rupture de la pièce peuvent alternativement se situer, non dans le volume de la pièce, mais le long de sa surface (s'ils sont dûs à l'usinage ou au contact avec d'autres solides par exemple) :

le même raisonnement pour les mêmes hypothèses peut être répété pour conclure, de façon analogue, que

$$S(A, \sigma) = e^{-A\Psi(\sigma)}$$

où A est l'aire de la pièce considérée et Ψ une fonction de σ .

Notion de base : la statistique de Weibull

Weibull proposa de prendre une loi puissance pour décrire ces distributions :

$$\Phi(\sigma) = \Psi(\sigma) = K(\sigma - \sigma_u)^m \text{ si } \sigma \ge \sigma_u, \quad \text{et} \quad \Phi(\sigma) = \Psi(\sigma) = 0 \text{ si si } \sigma < \sigma_u.$$

où K est une constante et σ_u est une contrainte seuil au-dessous de laquelle aucun défaut au sein du matériau ne va en causer la rupture.

La distribution de probabilité de rupture qui en résulte est la distribution de Weibull à trois paramètres (three-parameter Weibull distribution).

L'exposant m est le module de Weibull (Weibull modulus).

Il est fréquent de prendre σ_u = 0, soit car les données s'y prêtent, soit par conservatisme dans l'évaluation des contraintes à rupture. On a alors la *distribution de Weibull à deux paramètres* (two-parameter Weibull distribution).

Chapitre 2 – Les Céramiques 92

Notion de base : la statistique de Weibull

Il est fréquent de séparer K, dont l'unité est le MPa^{-m}· m⁻³, en deux paramètres, à savoir (i) une contrainte de référence σ_o placée sous l'exposant et la contrainte et (ii) un volume de référence V_o placé sous V, chacun de σ et V étant ainsi adimensionalisé séparément. On écrit alors, pour une contrainte appliquée σ uniforme sur une pièce de volume V, la loi de Weibull à deux paramètres comme suit :

$$\ln \left[S_{(\sigma,V)} \right] = -\frac{V}{V_o} \left(\frac{\sigma}{\sigma_o} \right)^m \text{ ou } S_{(\sigma,V)} = e^{-\frac{V}{V_o} \left(\frac{\sigma}{\sigma_o} \right)^m}.$$

Cette écriture est habituelle car elle fait référence à un volume et une contrainte de référence, alors que les unités de K sont peu commodes; cependant il est important de toujours garder à l'esprit que ces deux constantes n'en sont en fait qu'un, à savoir $K = [V_o(\sigma_o)^m]^{-1}$. V_o et σ_o donc viennent par paire pour un matériau donné.

De même pour des défauts de surface on écrit généralement :

$$\ln \left[S_{(\sigma,V)} \right] = -\frac{A}{A_o} \left(\frac{\sigma}{\sigma_o} \right)^m \text{ ou } S_{(\sigma,V)} = e^{-\frac{A}{A_o} \left(\frac{\sigma}{\sigma_o} \right)^m}$$

où A_o est une aire de référence. Ici aussi il y une seule «vraie» constante: $[A_o(\sigma_o)^m]$.

Notion de base : la statistique de Weibull

La probabilité de *rupture* d'une pièce dont la résistance à la rupture est dominée par ses défauts de volume, $F(V, \sigma)$, devient dès lors:

$$F_{(\sigma,V)} = 1 - S_{(\sigma,V)} = 1 - e^{-\frac{V}{V_o} \left(\frac{\sigma}{\sigma_o}\right)^m}$$

et pour une pièce dont le comportement est dominé par ses défauts de surface:

$$F_{(\sigma,V)} = 1 - S_{(\sigma,V)} = 1 - e^{-\frac{A}{A_o} \left(\frac{\sigma}{\sigma_o}\right)^m}$$

Notion de base: la résistance mécanique statistique

Notez que $\frac{V}{V_o} \left(\frac{\sigma}{\sigma_o}\right)^m = 1$ ne correspond pas à F = S = ½ mais à 1-F = S = e⁻¹, et ne donne donc pas la valeur médiane de la résistance de la pièce:

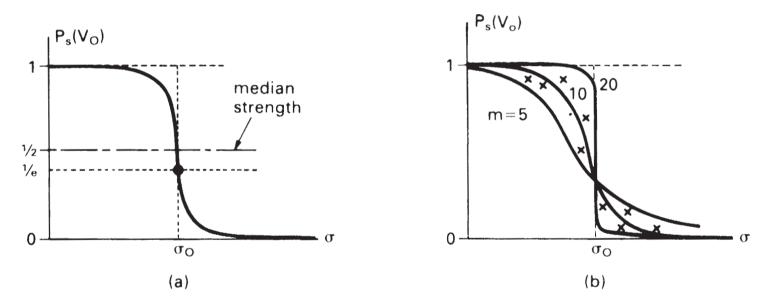


Fig. 18.3. (a) The Weibull distribution function. (b) When the modulus, m, changes, the survival probability changes as shown.

Chapitre 2 – Les Céramiques 95



Si la contrainte n'est pas uniforme au sein de la pièce, du moment que chaque élément du solide se comporte comme s'il était en traction sous une contrainte uniaxiale σ , on peut calculer la probabilité de rupture de la pièce par intégration, sachant que le produit des probabilités de survie de chaque élément de volume ΔV au sein de V est l'exponentielle de la somme des exposants correspondants. Celle-ci devient, pour ΔV infiniment petit, l'exponentielle, non de la somme mais, de l'intégrale de σ dV:

$$S_{(\sigma,V)} = \prod_{i=1}^{N} S_{(\sigma,V_i)} = e^{-\sum_{i=1}^{N} \left[\frac{V_i}{V_o} \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_o} \right)^m \right]} =_{(N \to \infty)} e^{-\int_{V} \left(\frac{\sigma}{\sigma_o} \right)^m \frac{dV}{V_o}}$$

Dans une pièce élastique linéaire, pour un mode de sollicitation donné d'un solide donné, le champ de contraintes est donné, à ceci près qu'il varie proportionellement à la charge à la charge appliquée (ou aux charges du moment qu'elles varient en proportions fixes).

Notion de base : la statistique de Weibull

De ce fait, l'intégrale dans l'équation ci-dessus est donc, pour une pièce donnée soumise à un mode de sollicitation donné, proportionelle à la contrainte maximale, σ_{max} , du champ de contrainte au sein de la pièce (elle même proportionelle à la contrainte ou charge appliquée, selon), élevée à la puissance m. De là on peut écrire la statistique de Weibull ainsi:

$$S_{(\sigma,V)} = e^{-\int_{V} \left(\frac{\sigma}{\sigma_{o}}\right)^{m} \frac{dV}{V_{o}}} = e^{-k_{m} \frac{V}{V_{o}} \left(\frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{o}}\right)^{m}}$$

où k_m est une constante adimensionelle caractéristique de la géométrie de la pièce sollicitée et de ses charges appliquées, et de m. Pour un barreau de traction, à l'évidence k = 1.

Pour une poutre ou un barreau d'essai de flexion à section carrée :

- en flexion trois points, $k_m = 1/[2(m+1)^2]$,
- en flexion pure $k_m = 1/[2(m+1)]$,
- en flexion quatre points $k_m = [mL_i + L_o]/[2L_o(m+1)^2]$ où L_i est la distance entre les lignes d'appui centrales (inner span), L_o celle entre les lignes d'appui extrêmales (outer span).

Notion de base : la statistique de Weibull

Notez que la probabilité de rupture diminuant avec la valeur de la contrainte appliquée et σ_{max} étant la contrainte la plus élevée dans une pièce soumise à un champ non uniforme, il est évident que k_m est généralement inférieur à l'unité.

Dès lors, si on compare les statistiques de rupture en termes de la contrainte maximale σ_{max} , les valeurs enregistrées avec un barreau de flexion seront supérieures à celles obtenues avec un barreau de traction. Ceci est généralement observé : même si les deux essais sont bien menés (train de sollicitation et échantillon bien alignés, échantillon bien usiné etc), l'essai de flexion est « flatteur » par comparaison à l'essai de traction pour les matériaux fragiles.

Pour les défauts surfaciques on procède de même, mais avec une intégration du champ de contraintes à la puissance m sur les éléments de surface et non dans le volume :

$$S(\sigma, A) = e^{-\int_{A} \left(\frac{\sigma}{\sigma_{o}}\right)^{m} \frac{dA}{A_{o}}} = e^{-k_{m} \frac{A}{A_{o}} \left(\frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{o}}\right)^{m}}$$



Il faut garder à l'esprit que S est une probabilité cumulative : la distribution de la probabilité de rupture (failure probability distribution function) est sa dérivée, $f(\sigma) = dF(\sigma)/d\sigma$. Le fait qu'on exprime la rupture en terme de la probabilité cumulative fait que la validité de la loi, ainsi que ses paramètres, sont faciles à obtenir expérimentalement. Ceci fait que la statistique de Weibull est souvent utilisée en pratique pour caractériser les matériaux fragiles. On part d'une série de N mesures de la contrainte à rupture σ_{max} du matériau menés sur N échantillons identiques. Puis on classe les N valeurs mesurées par ordre de σ_{max} croissant. Leur ordre divisé par N est proche de leur probabilité de rupture (le 20 ième barreau sur 50 par résistance croissante correspond environ à F = 40%, S = 60%).

Notion de base : la statistique de Weibull

En général: la distribution de probabilité cumulative (cumulative probability distribution) d'une variable x est définie comme étant :

$$F_{\mathsf{X}}(\mathsf{X}) = P(\mathsf{X} \leq \mathsf{X}),$$

où P est la probabilité que la variable x soit inférieure ou égale à la valeur X.

Donc la probabilité que x soit situé entre X et X+ΔX, est de

$$P(X < x \le X + \Delta X) = F_x(X + \Delta X) - F_x(X)$$

Donc la fonction de distribution de la probabilité (continue) $f_x(X)$, qui est souvent utilisée en probabilité, est la dérivée de la distribution de probabilité cumulative: $f_x(X) = dF_x(X)/dX$.

(voir par exemple https://en.wikipedia.org/wiki/Cumulative_distribution_function; notez que j'ai inversé leurs x et X dans la notation présente)

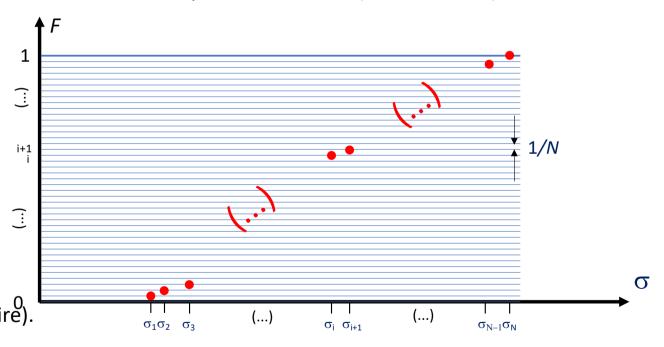
Chapitre 2 – Les Céramique \$00

Notion de base : la statistique de Weibull

Pour le cas présent, supposons qu'on ait un nombre assez grand* N d'essais de barreaux de traction (ou autre essai mécanique) ayant rompu à diverses contraintes σ_i . Rangeons-les par ordre de contrainte à rupture croissante: $\sigma_1 \le \sigma_2 \le \ldots \le \sigma_i \le \sigma_{i+1} \le \ldots \le \sigma_{N-1} \le \sigma_N$. Assignons, du fait que N est grand*, une probabilité 1/N à chaque mesure; la probabilité que la contrainte à rupture σ soit inférieure ou égale à σ_i est alors environ i/N. Si on fait un graphe avec en abscisse la valeur de la contrainte pour l'échantillon (ainsi ordonné) i et en

ordonnée la valeur i/N, on peut tracer une courbe donnant la fonction cumulative de distribution donnant la probabilité F que l'échantillon rompe à une contrainte donnée σ .

Alternativement on peut classer selon l'axe des ordonnées les points en ordre inverse: on obtient alors S = 1-F, la probabilité de survie (en statistique on appelle cela la fonction de distribution cumulative complémentaire).



(*pour un nombre d'essais plus faible la procédure d'assignation de la probabilité correspondant à chaque point est un peu plus sophistiquée; voir par example Ashby & Jones Vol. 1 chapitre 15 p. 225)



Si la statistique de Weibull :

$$S_{(\sigma,V)} = e^{-\int_{V} \left(\frac{\sigma}{\sigma_{o}}\right)^{m} \frac{dV}{V_{o}}} = e^{-k_{m} \frac{V}{V_{o}} \left(\frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{o}}\right)^{m}}$$

est obéie, quand on fait un graphe de $\ln(\ln(1/S))$ en fonction de $\ln(\sigma_{max})$ on obtient une droite de pente m. Son intersection avec l'axe des ordonnées ($\ln(\ln(1/S))$) à $\ln(\sigma_{max}) = 0$ est $m \ln(\sigma_0) + \ln(k_m V/V_0)$.

Pour des défauts surfaciques, cela reste vrai, à ceci près que avec l'axe des ordonnées $(\ln(\ln(1/S)))$ à $\ln(\sigma_{max}) = 0$ est $m \ln(S_o) + \ln(k_m A/A_o)$.

Donc un graphe du logarithme du logarithme de la probabilité de survie en fonction de la contrainte appliquée doit donner une droite de pente *m* si la statistique de Weibull est obéie.



Un exemple:

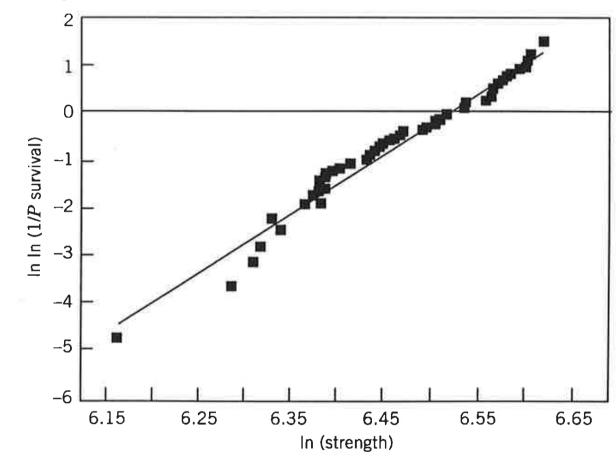


Figure 7.1 Weibull plot and fitted Weibull function for silicon nitride strength values determined in bending.

Chapitre 2 – Les Céramique \$03

Source: J.B. Wachtman, Mechanical Properties of Ceramics,. J. Wiley & Sons, New York, NY; 1996



Notez qu'on donne souvent les graphes avec en ordonnée les valeurs correspondantes de la probabilité de rupture (et non pas le log du log de l'inverse de la probabilité de survie), sur des graphes tracés avec une ordonnée adaptée ("Weibull paper"); exemple à droite.

Notez aussi qu'à faible probabilité de rupture *F* (*F* << 1)

$$-\ln S = k_m \frac{V}{V_o} \left(\frac{\sigma_{\text{max}}}{\sigma_o}\right)^m = -\ln (1-F) \approx F$$

ce qui simplifie souvent le calcul, notamment en conception (car on y veut *F* << 1).

Chapitre 2 – Les Céramique \$04

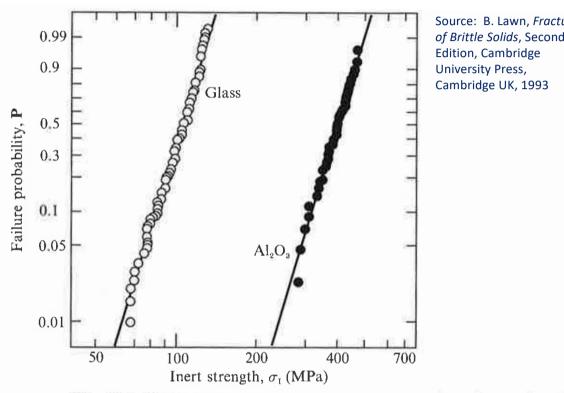


Fig. 10.2. Weibull diagram for soda-lime glass and a vitreous-bonded polycrystalline alumina (10 μm grain size, 4 vol.% additive), tested under inert conditions. (Glass data courtesy S. M. Wiederhorn. Alumina data from Gonzalez, A. C., Multhopp, H., Cook, R. F., Lawn, B. R. & Freiman, S. W. (1984), in Methods for Assessing the Structural Reliability of Brittle Materials, eds. S. W. Freiman and C. M. Hudson, A.S.T.M. Special Technical Publication 844, Philadelphia, p. 43.)

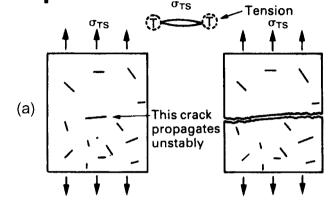
Source: B. Lawn. Fracture

Edition, Cambridge

University Press, Cambridge UK, 1993

EPFL Comportement des céramiques en compression

En compression les fissures transverses à la contrainte ne croissent bien sûr pas; par contre la fissuration d'un matériau fragile a lieu parallèlement à l'axe de contrainte de compression maximale.



Cette fissuration est stable, voulant dire que les fissures croissent graduellement avec l'augmentation de la contrainte, jusqu'à la rupture de l'échantillon par émiettement («crushing» or «splitting»), précédée par ce qui ressemble à de la déformation plastique (mais est en fait de l'endommagement).

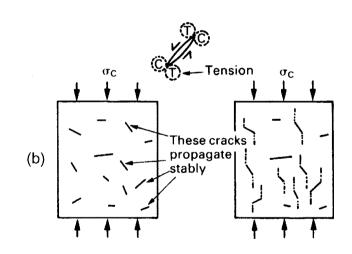


FIGURE 19.4

(a) In tension the largest flaw propagates unstably. (b) In compression, many flaws propagate stably to give general crushing.

Chapitre 2 – Les Céramique \$05

Comportement des céramiques en compression

Comme une telle rupture est causée par la propagation stable d'un grand nombre de fissures (et non pas par l'amorçage de la propagation de la fissure la plus nocive), la résistance mécanique du matériau reste déterminée par une formule du type:

$$\sigma = C \frac{K_c}{Y\sqrt{\pi \bar{a}}}$$

faisant intervenir la longueur moyenne (pas maximale) \bar{a} des fissures présentes au sein du matériau. Le préfacteur C \approx 15.



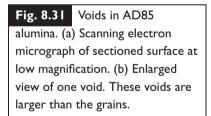


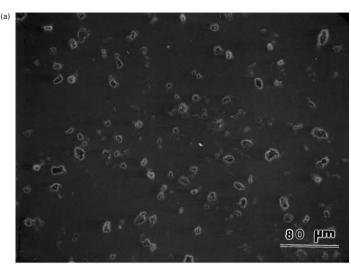
EPFL Fissures et défauts

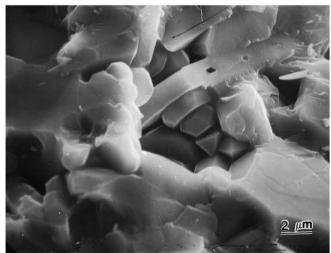


Fig. 9.10. Spontaneous microcracking associated with thermal expansion anisotropy stresses in alumina. Initiation occurs at tensile grain facets, arrest at compressive facets. Note small pores within individual grains. Transmitted light. Width of field 125 μ m. (Courtesy P. Chantikul & S. J. Bennison.)

Source: B. Lawn, *Fracture of Brittle Solids*, Second Edition, Cambridge University Press, Cambridge UK, 1993 D'où viennent les fissures ? Les sources sont nombreuses, et sont souvent liées à l'élaboration du matériau (frittage incomplet; fissures intergranulaires thermiques; rayures surfaciques, ...)



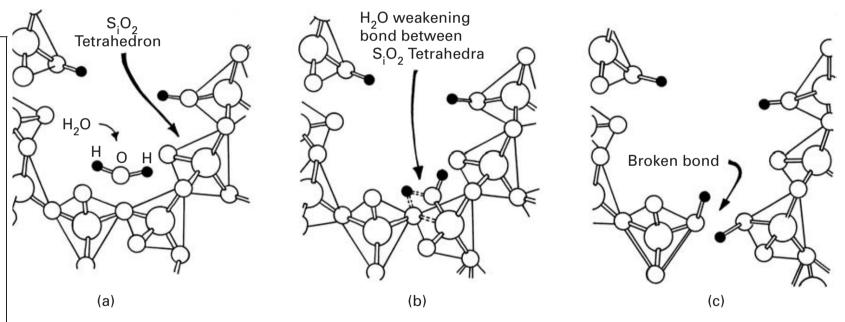




EPFL Notion de base : la fissuration lente (ou "sous-critique") = la corrosion sous contrainte

Les oxides peuvent voir leurs liaisons atomiques rompues par des molécules présentes dans leur environnement. L'eau est à cet égard particulièrement néfaste pour la silice.

Fig. 16.16 Interaction of the water molecule with silica at the crack tip. (a) The water molecule attaches itself to the silica molecules. (b) The water molecule, shown floating at the crack tip, attaches itself to two silica tetrahedra. (c) The process repeats itself, with water molecules penetrating the crack-tip region and weakening the bonds. (After T. A. Mechalske and B. Bunker, Sci. American, 257 (No. 6) (1987) 122.)



Chapitre 2 – Les Céramique 108

Source: M.A. Meyers and K.K. Chawla, Mechanical Behavior of Materials 2nd Ed., Cambridge University Press, 2009

Notion de base : **EPFL**

L'effet est d'autant plus marqué que la contrainte est plus élevée. Il se manifeste donc avec une virulence particulière en pointe de fissure sous contrainte:

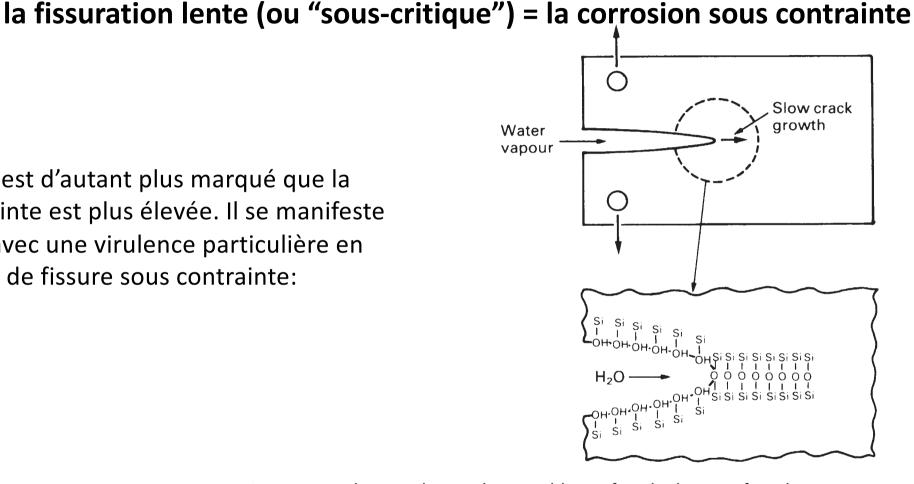


Fig. 18.5. Slow crack growth caused by surface hydration of oxide ceramics.

Chapitre 2 – Les Céramique 109 Source: M.F. Ashby & D.R.H. Jones, Engineering Materials Vol. 2, 3rd Ed., 2006, Elsevier Butterworth.

EPFL Notion de base : la fissuration lente (ou "sous-critique") = la corrosion sous contrainte

L'interaction entre les molécules d'eau et les liaisons Si-O de la silice a lieu graduellement dans le temps, selon une loi cinétique gouvernée par la contrainte locale, la température et aussi l'accès de l'eau à la fissure.

Il en résulte qu'une fissure dans du verre en présence d'humidité croît graduellement dans le temps: on observe une fissuration graduelle, dont la vitesse dépend tant du milieu ambiant que du facteur d'intensité de contrainte en pointe de fissure.

EPFL Notion de base : la fissuration lente (ou "sous-critique") = la corrosion sous contrainte

La loi régissant la propagation graduelle prend, sur une plage assez large de valeurs du facteur d'intensité de contrainte K, la forme d'une loi puissance:

$$\frac{da}{dt} = (K)^n F(P_{H_2O}) e^{\left(\frac{Q}{RT}\right)} \operatorname{avec} K = Y \sigma \sqrt{\pi a}$$

puis au-delà d'une certaine valeur de K la vitesse de croissance de la fissure, da/dt, s'infléchit pour prendre une valeur plateau (car la vitesse devient alors limitée par la vitesse de migration des molécules d'eau vers la pointe de fissure). Aux faibles valeurs de K on peut avoir un seuil en dessous duquel la fissure ne bouge pas.

On appelle ceci la «fissuration sous-critique» (subcritical crack growth) car $K < K_c$, ou la «fatigue statique» (static fatigue) bien qu'il ne s'agisse pas vraiment de fatigue. Exemples:

EPFL Notion de base : la fissuration lente (ou "sous-critique") = la corrosion

sous contrainte

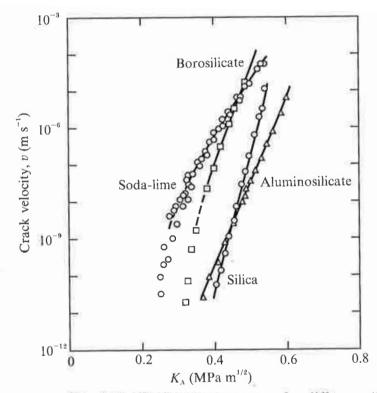


Fig. 5.11. Crack velocity curves for different silicate glasses in water. DCB data (constant load). (After Wiederhorn, S. M. & Bolz, L. H. (1970) J. Amer. Ceram. Soc. 53 543.)

(DCB = Double Cantilever Beam)

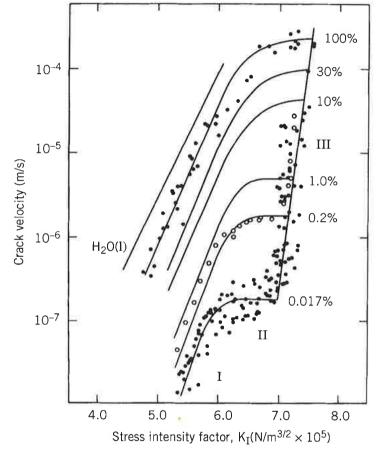


Figure 8.1 Crack velocity in soda-lime-silica glass as a function of stress intensity factor in nitrogen at various values of relative humidity (From S. M. Wiederhorn, "Influence of Water Vapor on Crack Propagation in Soda-Lime Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 50, 407–414, 1967. Reprinted by permission of the American Ceramic Society.)

EPFL Notion de base : la fissuration lente (ou "sous-critique") = la corrosion sous contrainte

On observe ce phénomène aussi avec d'autres oxides, tel l'alumine.

Il a des conséquences pratiques majeures:

• La résistance mécanique du verre et des oxides dépend du temps, car les défauts et fissures en leur sein croissent dans le temps si la céramique est soumise à une contrainte. Pour estimer l'effet on utilise parfois une loi puissance : $\left(\frac{\sigma}{\sigma_{TS}}\right)^n = \frac{t(\text{test})}{t}$ avec $n \approx 10$ à 20 nour les oxides à température ambiante et

avec $n \approx 10$ à 20 pour les oxides à température ambiante et σ_{TS} la contrainte à rupture pour $t = t_{(test)}$.

• La résistance mécanique intrinsèque du verre est bien supérieure à celle qu'on observe ainsi; par exemple, une fibre de verre fraîchement produite peut atteindre une résistance en traction de 14 GPa, alors que dans l'atmosphère ambiante celle-ci atteint chagénéra lement une maximum de 5 GPa.

EPFL Quelques traductions

```
Un petit glossaire:
      Clay = argile
      Lime (matériau) = chaux
      Limestone = calcaire
      Sandstone = grès
      Soda-lime glass = verre sodo-calcique
      Borosilicate glass = verrre borosilicaté
      Gravel = gravier
      Portland cement = ciment de Portland
      Concrete = béton
      Cement = ciment
      Glaze = émail ou glaçure ou enduit
      Green body = céramique verte
      Rockstalt structure = structure de sel gemme
      Pug mill = Malaxeur;
      Jiggering (ici) = calibrage
      Sintering = frittage
      voir
      https://fr.wikipedia.org/wiki/C%C3%A9ramique
      pour d'autres mots techniques en français du monde de la céramique.
Chapitre 2 – Les Céramiques 114
```