

# Chapitre 2 – Les Céramiques

## **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)**

# I – Les céramiques: panorama



Silex poli (néolithique, Carcassonne)

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](https://fr.wikipedia.org/wiki/Outils_de_la_Pr%C3%A9histoire)

Chapitre 2 – Les Céramiques 4



Cratère-psykter à figures noires  
 Peintre d'Antiménès (5e siècle av. J.-C.) (entourage de)  
 Paris, musée du Louvre  
[Voir notice](#)

Vase grec antique (Athènes, 6e siècle AC)

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

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

## 1 – Les céramiques naturelles

**Table 15.5.** Generic natural ceramics

<i>Ceramic</i>	<i>Composition</i>	<i>Typical uses</i>
Limestone (marble)	Largely $\text{CaCO}_3$	} Building foundations, construction. Arctic engineering.
Sandstone	Largely $\text{SiO}_2$	
Granite	Aluminium silicates	
Ice	$\text{H}_2\text{O}$	

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

**Table 15.2.** Generic vitreous ceramics

<i>Ceramic</i>	<i>Typical composition</i>	<i>Typical uses</i>
Porcelain	Made from clays: hydrous alumino-silicate such as $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ mixed with other inert minerals.	Electrical insulators.
China		Artware and
Pottery		tableware tiles.
Brick		Construction; refractory uses.

### 3 – Les verres

**Table 15.1.** Generic glasses

<i>Glass</i>	<i>Typical composition (wt%)</i>	<i>Typical uses</i>
Soda-lime glass	70 SiO <sub>2</sub> , 10 CaO, 15 Na <sub>2</sub> O	Windows, bottles, etc.; easily formed and shaped.
Borosilicate glass	80 SiO <sub>2</sub> , 15 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5 Na <sub>2</sub> O	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

<i>Cement</i>	<i>Typical composition</i>	<i>Uses</i>
Portland cement	CaO + SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cast facings, walkways, etc. and as component of concrete. General construction.

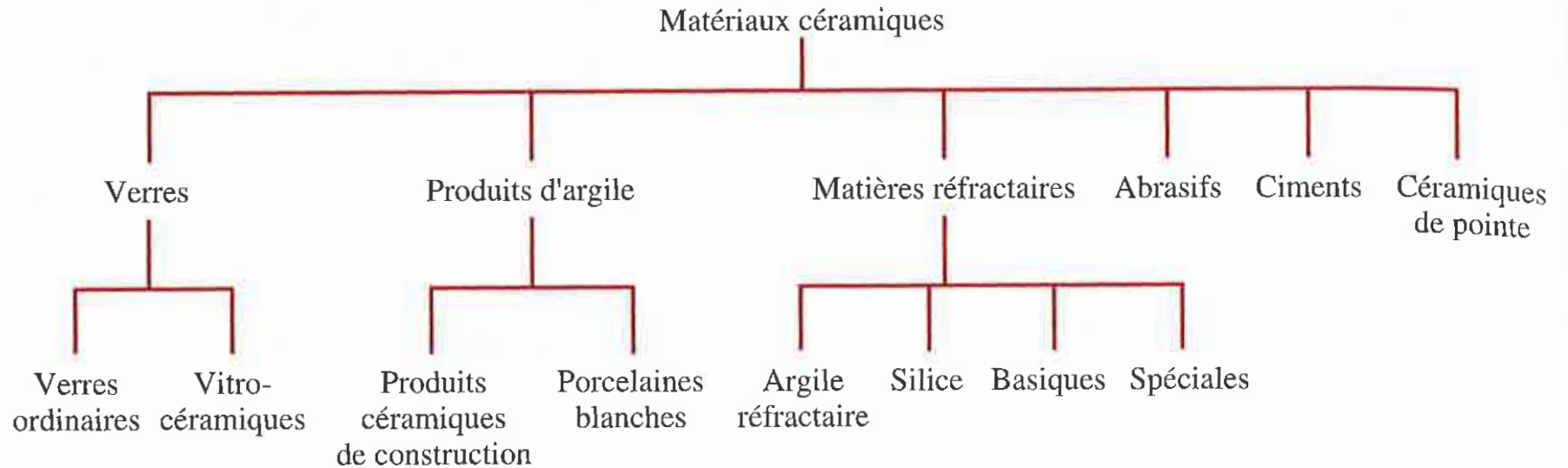
## 5 – Les céramiques à haute performance

**Table 15.3.** Generic high-performance ceramics

<i>Ceramic</i>	<i>Typical composition</i>	<i>Typical uses</i>
Dense alumina	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Cutting tools, dies; wear-resistant surfaces, bearings; medical implants; engine and turbine parts; armour.
Silicon carbide, nitride	$\text{SiC}$ , $\text{Si}_3\text{N}_4$	
Sialons	e.g. $\text{Si}_2\text{AlON}_3$	
Cubic zirconia	$\text{ZrO}_2 + 5\text{wt}\% \text{MgO}$	

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

## Les céramiques sous forme de schéma simple



**FIGURE 14.1** Classification des matériaux céramiques en fonction de leurs utilisations.

# Notre planète

**Table 2.3** Abundance of elements/weight percent

<i>Crust</i>		<i>Oceans</i>		<i>Atmosphere</i>	
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				

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

# Notre planète

→ = entre dans la composition des céramiques usuelles

Table 2.3 Abundance of elements/weight percent

<i>Crust</i>		<i>Oceans</i>		<i>Atmosphere</i>	
→	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				

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

# Propriétés des céramiques

**Table 15.7.** Properties of ceramics

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

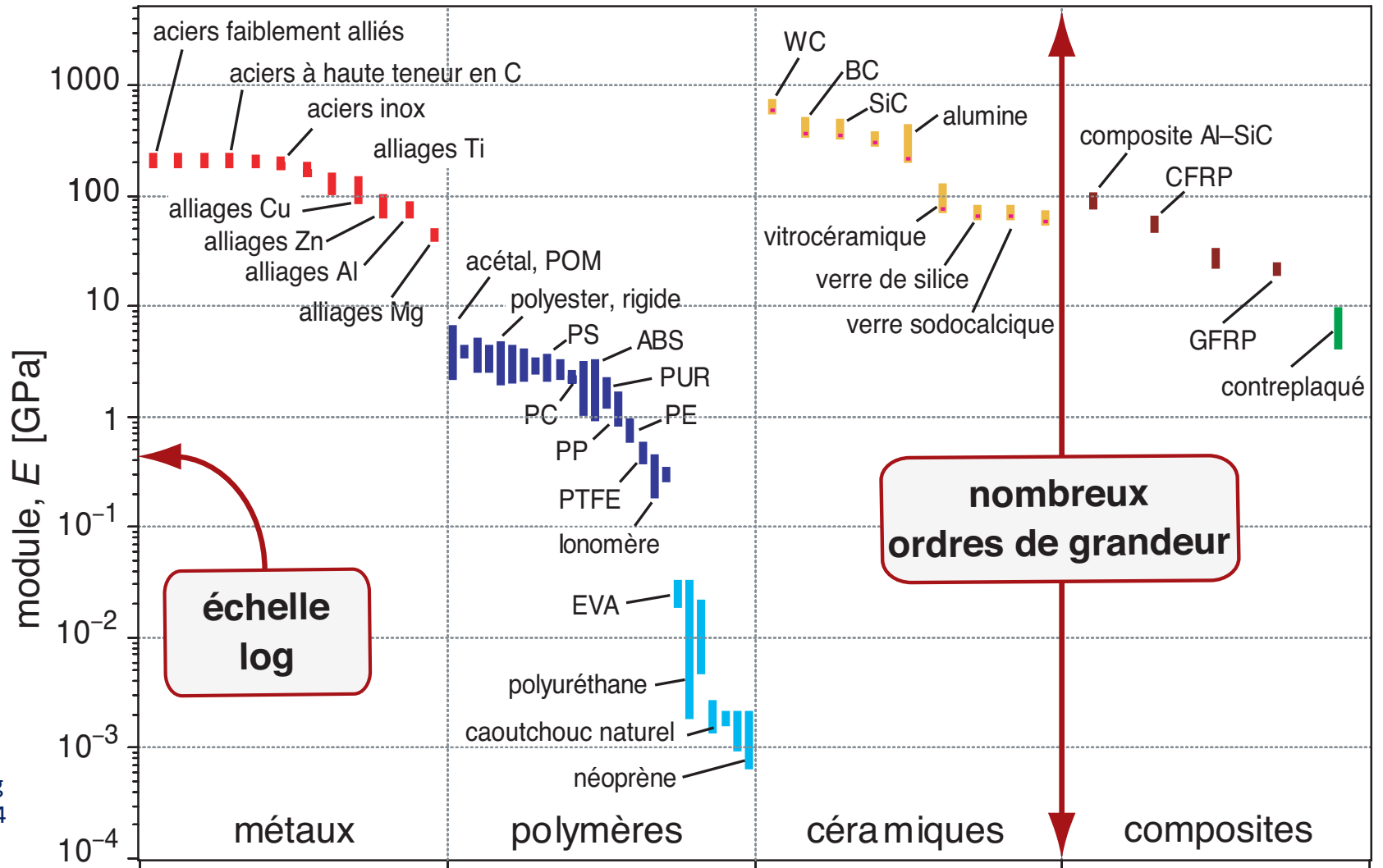
Source: M.F. Ashby & D.R.H. Jones,  
Engineering Materials Vol. 2, 3<sup>rd</sup> Ed.,  
2006, Elsevier Butterworth.

Table 15.7. Properties of ceramics

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

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

# Propriétés des céramiques



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

# Propriétés des céramiques

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

## Chapitre 2 – Les Céramiques 14

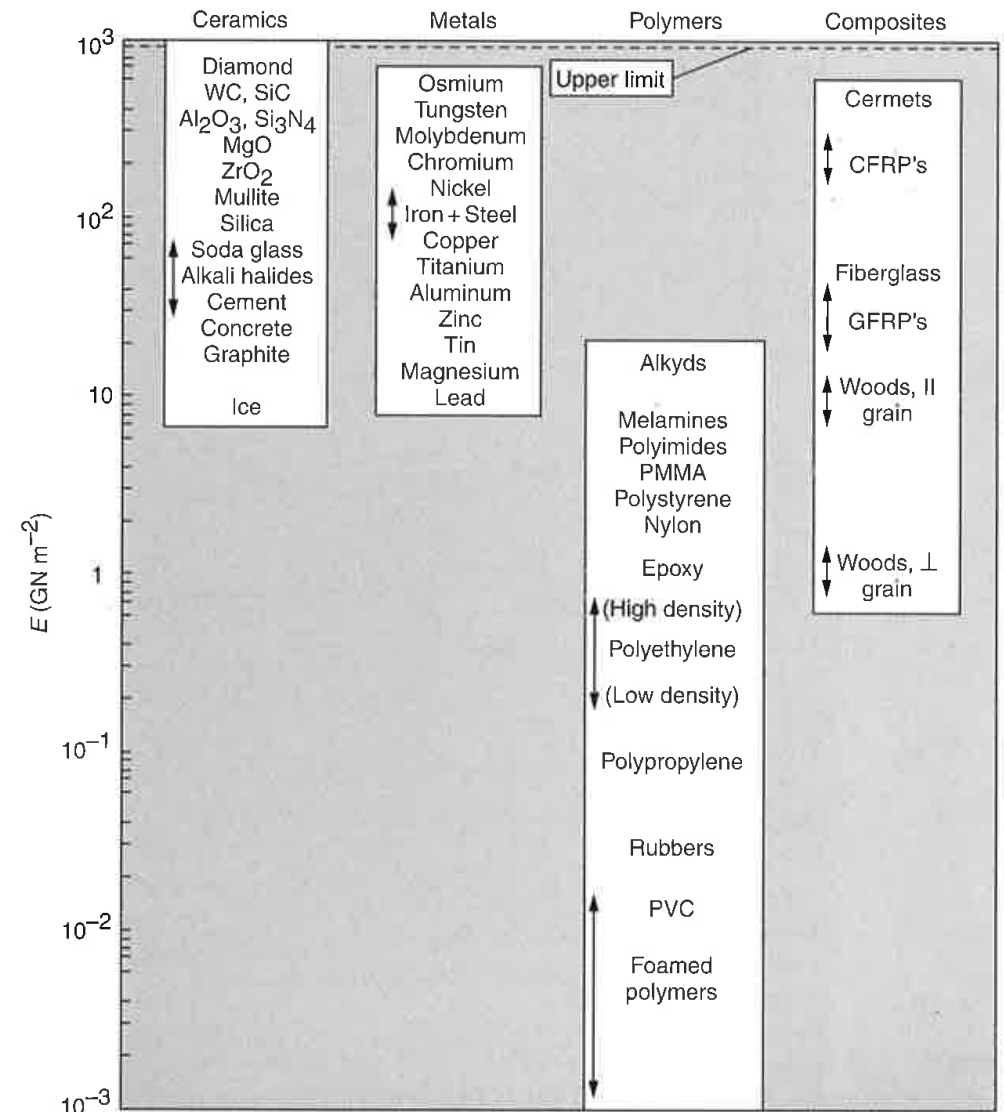
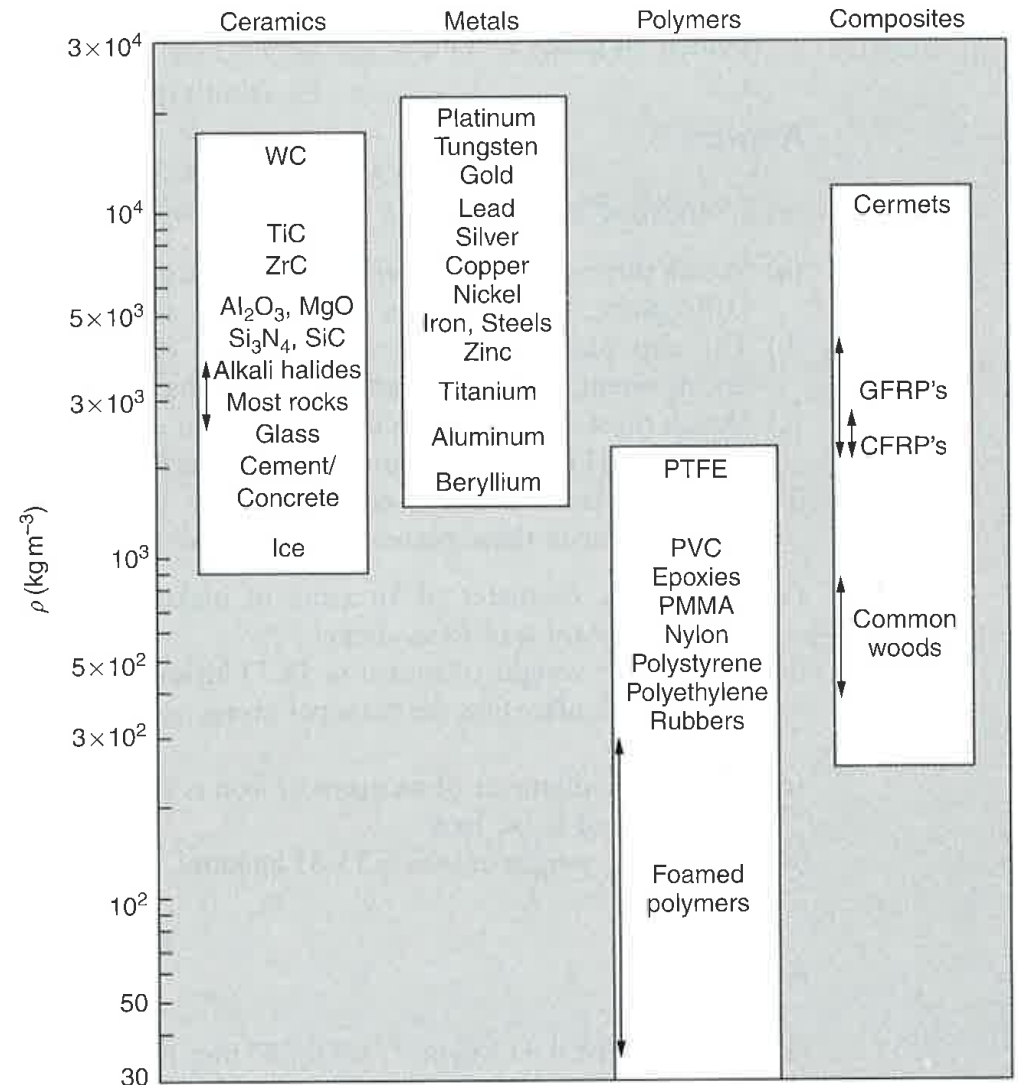
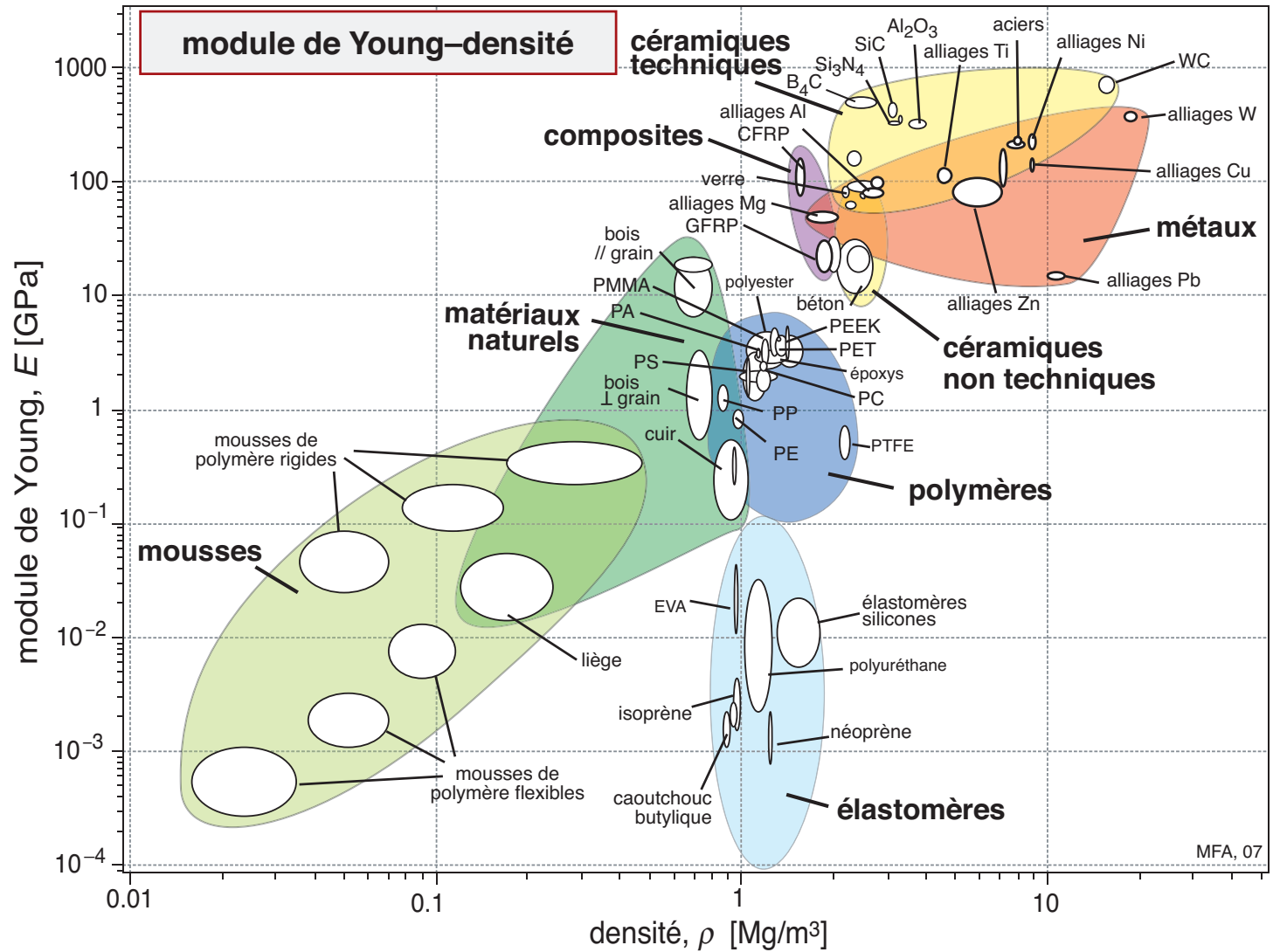


Figure 3.5 Bar chart of data for Young's modulus, E.



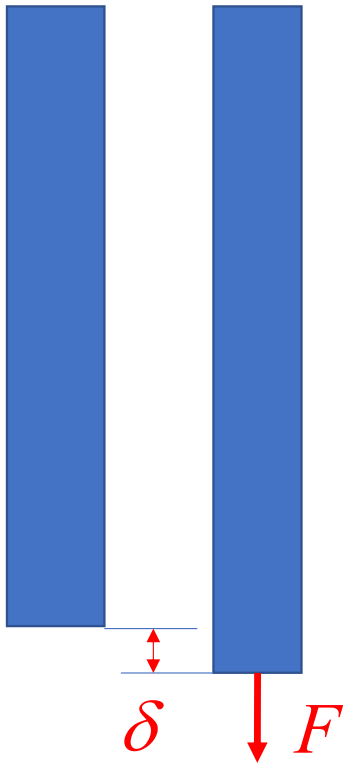
Source: M.F. Ashby & D.R.H. Jones, Engineering Materials Vol. 2, 3<sup>rd</sup> Ed., 2006, Elsevier Butterworth.

Figure 5.12 Bar chart of data for density,  $\rho$ .



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

## Propriétés des céramiques



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

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

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

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

Donc pour minimiser  $M$  ou  $\delta$  à  $F$  et  $L$  donnés  
ou pour maximiser  $F$  à  $\delta$ ,  $M$  et  $L$  donnés  
**il faut maximiser  $E/\rho$**

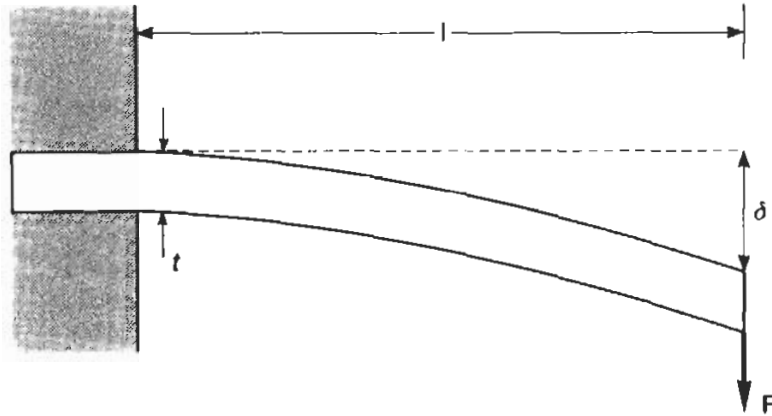


Fig. 7.4. The elastic deflection  $\delta$  of a cantilever beam of length  $l$  under an externally imposed force  $F$ .

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

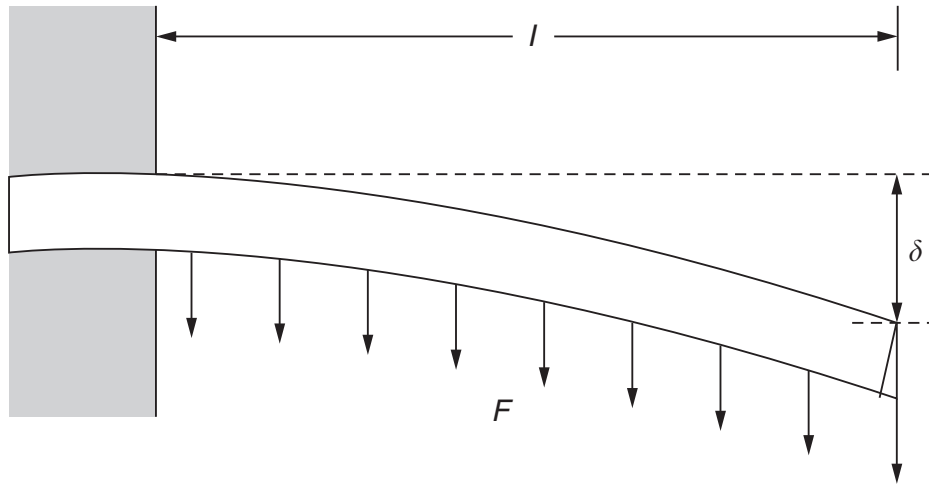
$$\delta = \frac{4l^3F}{Et^4}$$

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  $\delta$  à  $l$ ,  $t$  et  $F$  donnés il faut maintenant maximiser  $E/\rho^2$**

**FIGURE 7.2**

The elastic deflection  $\delta$  of a cantilever beam of length  $l$  under a uniformly distributed force  $F$ .

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

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

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

et donc:

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

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

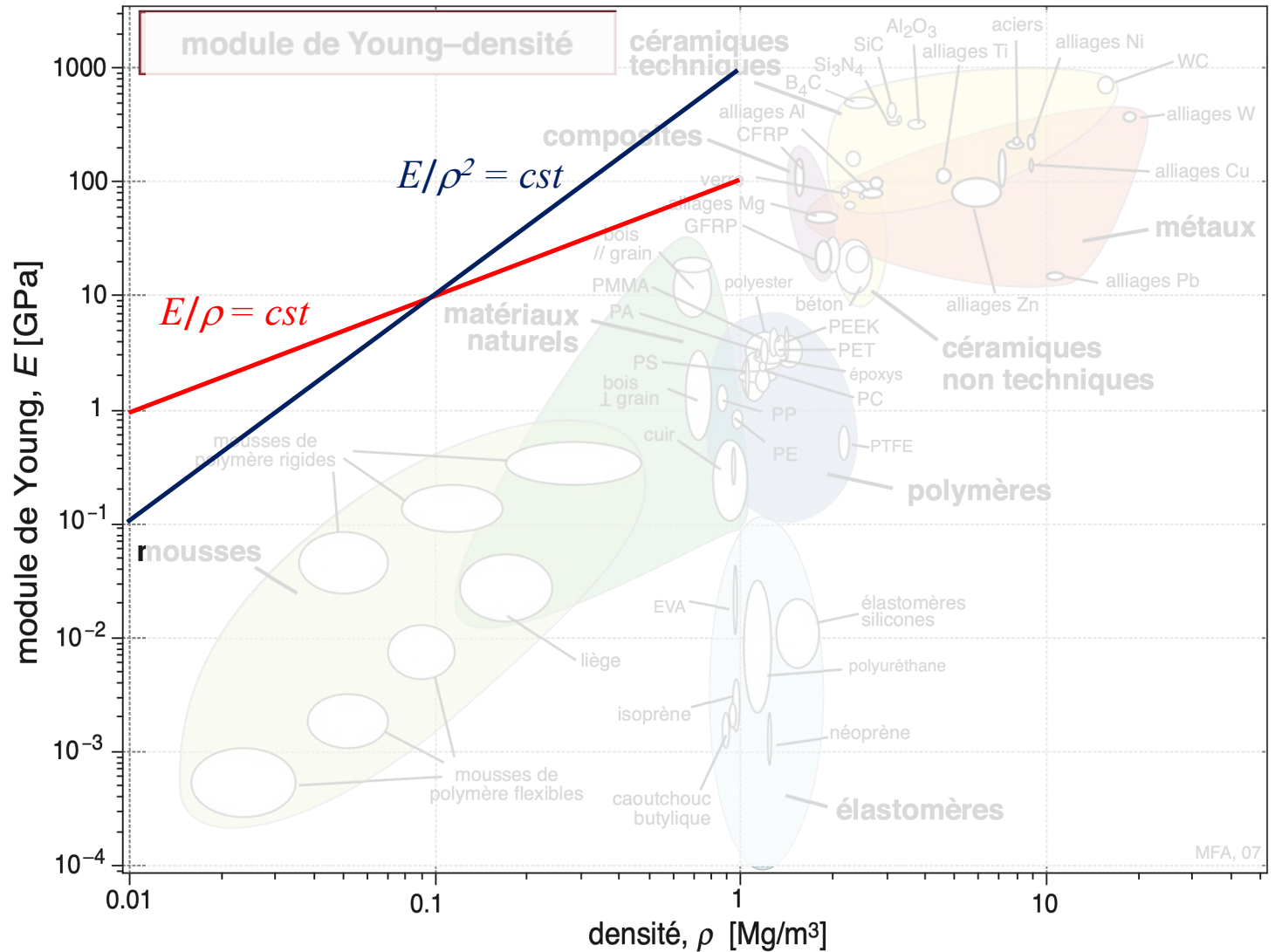
ou encore: 
$$M = \frac{1}{4} \left( \frac{l^4}{r^2} \right) \left( \frac{F}{\delta} \right) \left( \frac{\rho}{E} \right)$$

**Pour minimiser  $M$  ou  $\delta$  à  $l$ ,  $r$  et  $F$  donnés il faut donc ici maximiser  $E/\rho$  (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 ?

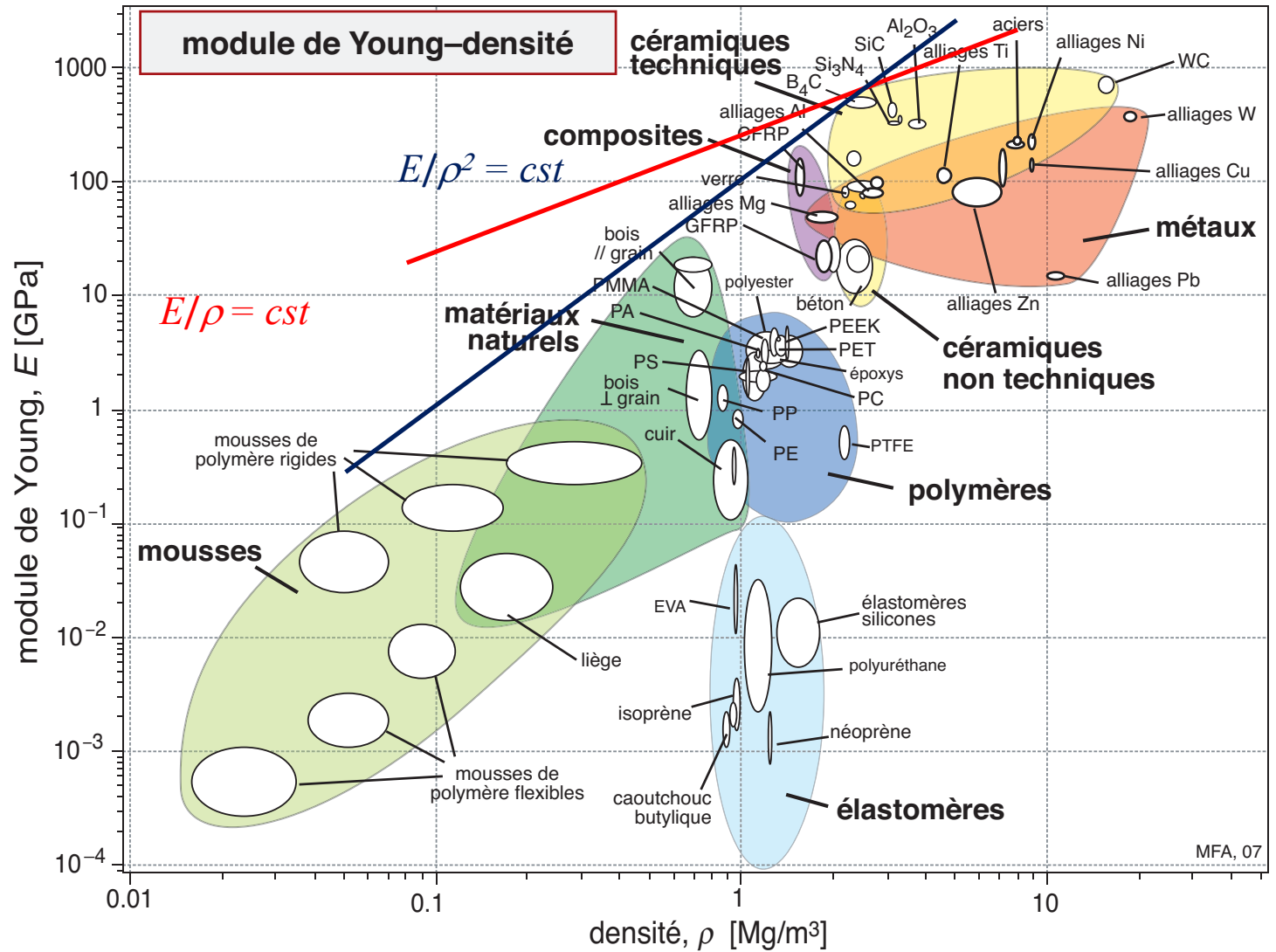
Source: M.F. Ashby, H. Shercliff et D. Cebon, Matériaux, PPUR, traduction de Materials: engineering, science, processing and design, 3<sup>rd</sup> Ed. Elsevier, 2014



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, 3<sup>rd</sup> Ed. Elsevier, 2014



# Propriétés des céramiques

La limite d'élasticité (en fait sans importance puisque les céramiques cassent généralement avant de l'avoir atteinte)

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

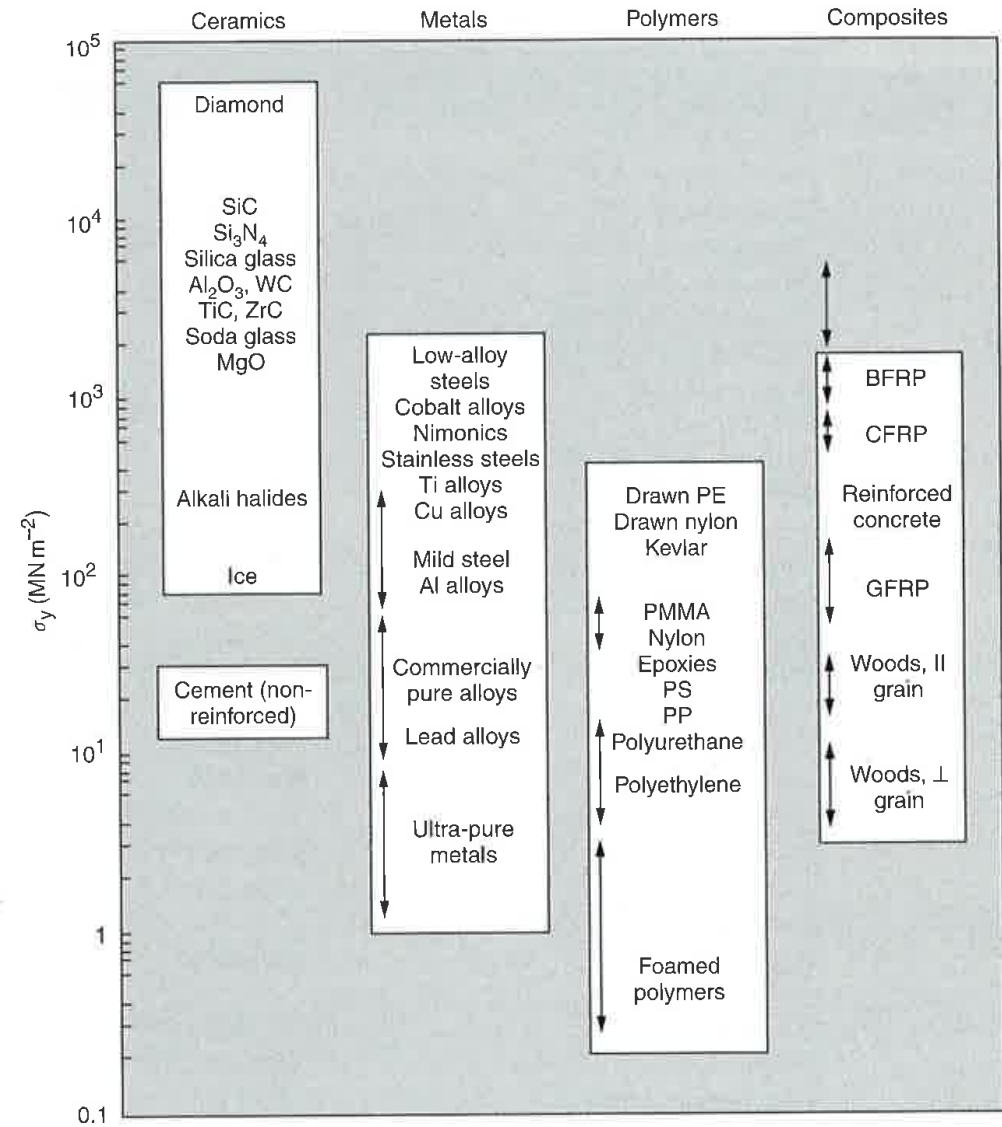
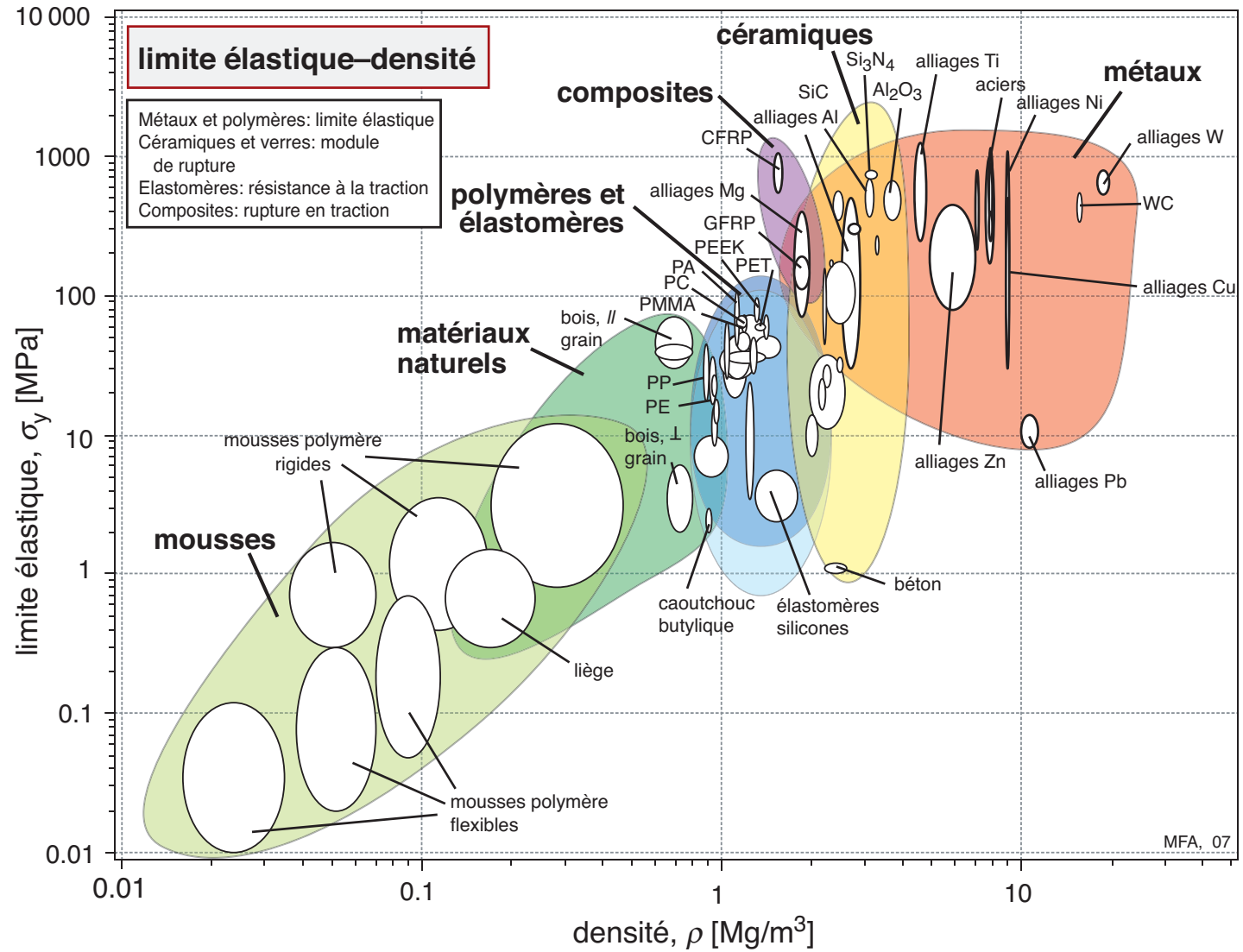
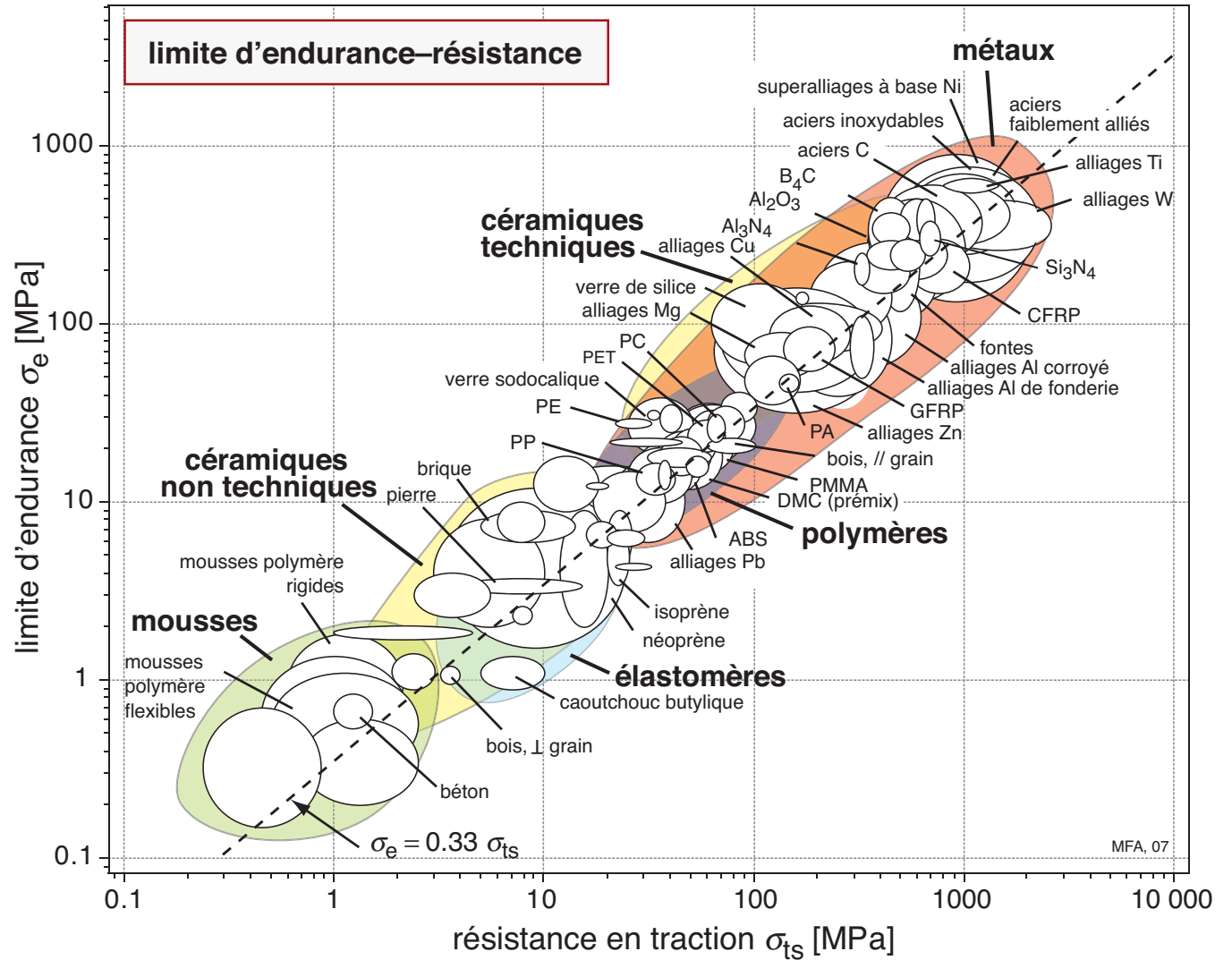


Figure 8.12 Bar chart of data for yield strength,  $\sigma_y$ .



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



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

# Propriétés des céramiques

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, 3<sup>rd</sup> Ed., 2006, Elsevier Butterworth.

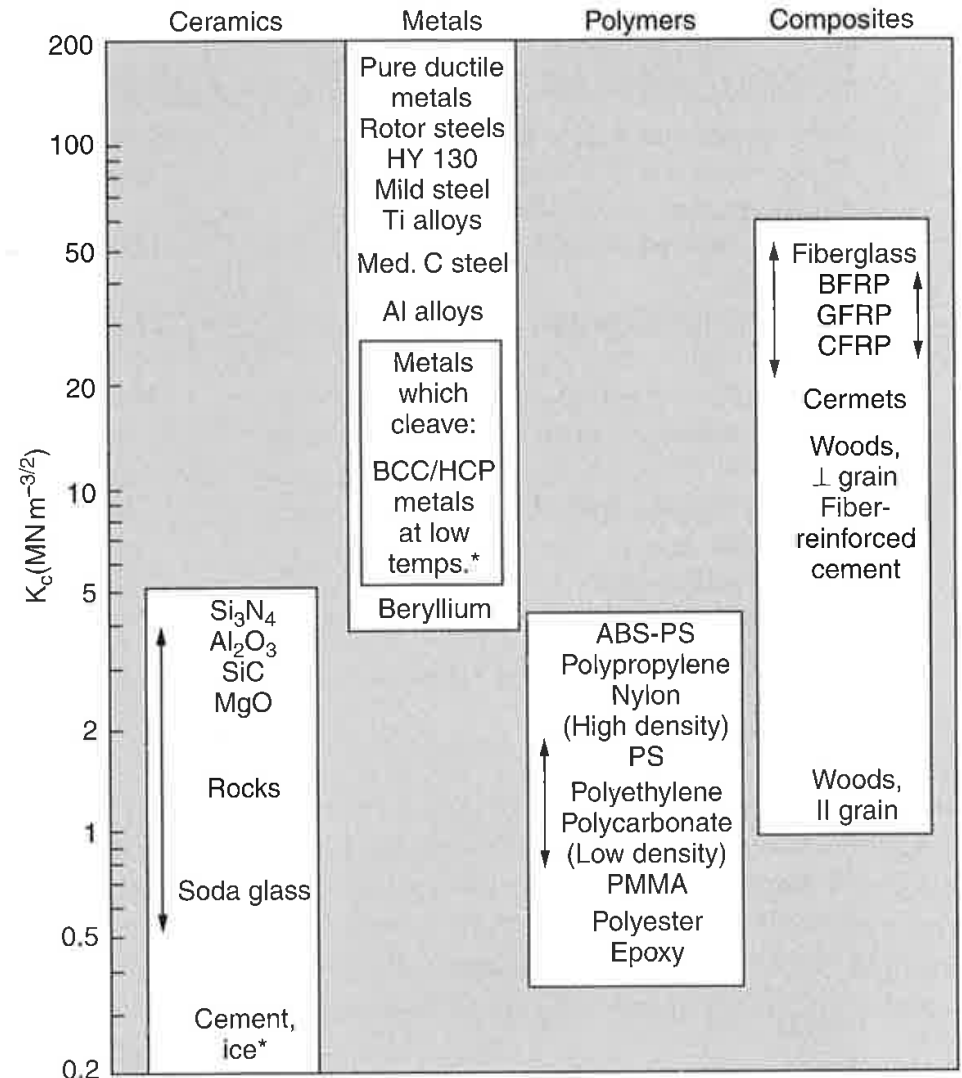
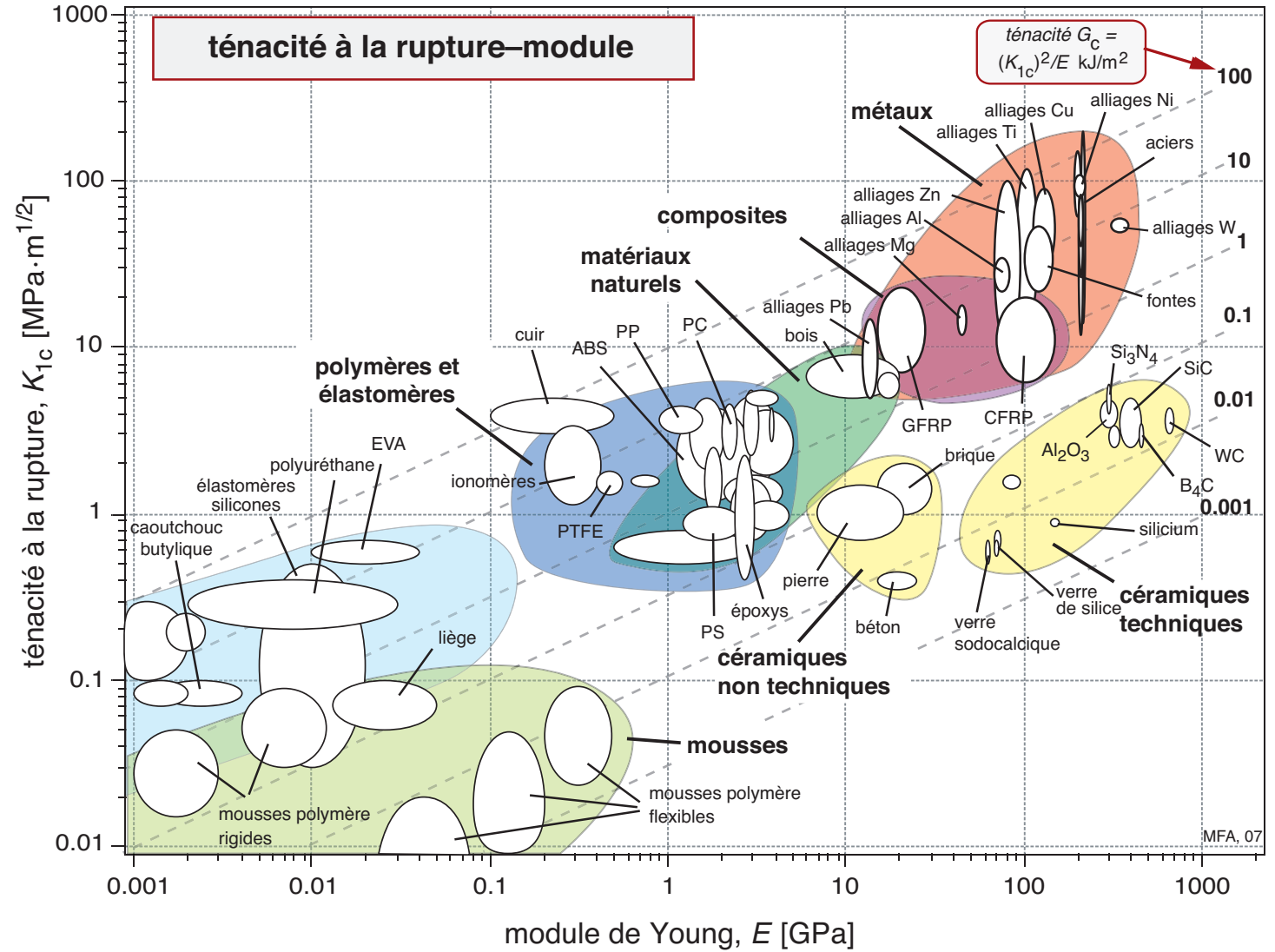
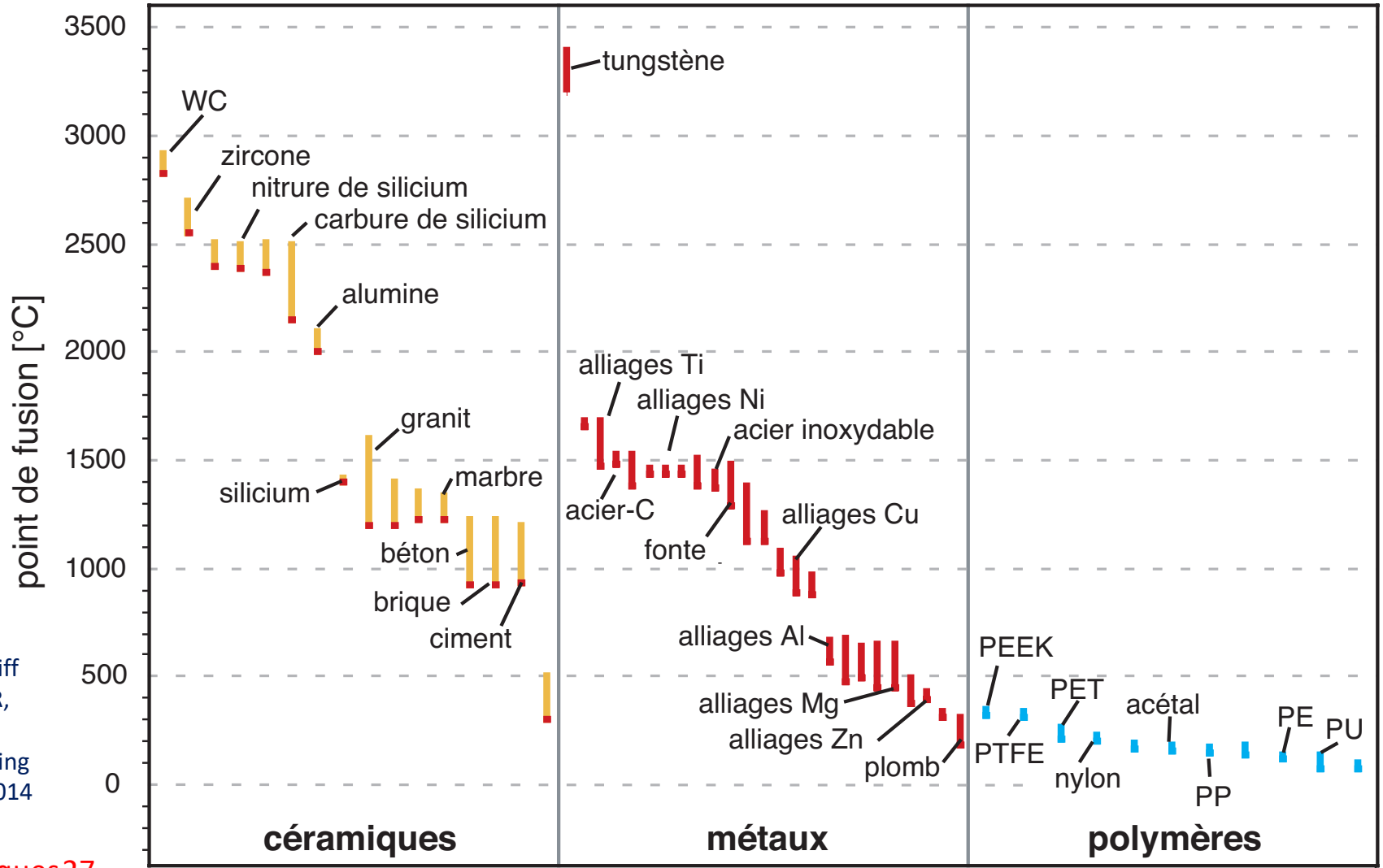


Figure 13.6 Fracture toughness,  $K_c$  (values at room temperature unless starred).

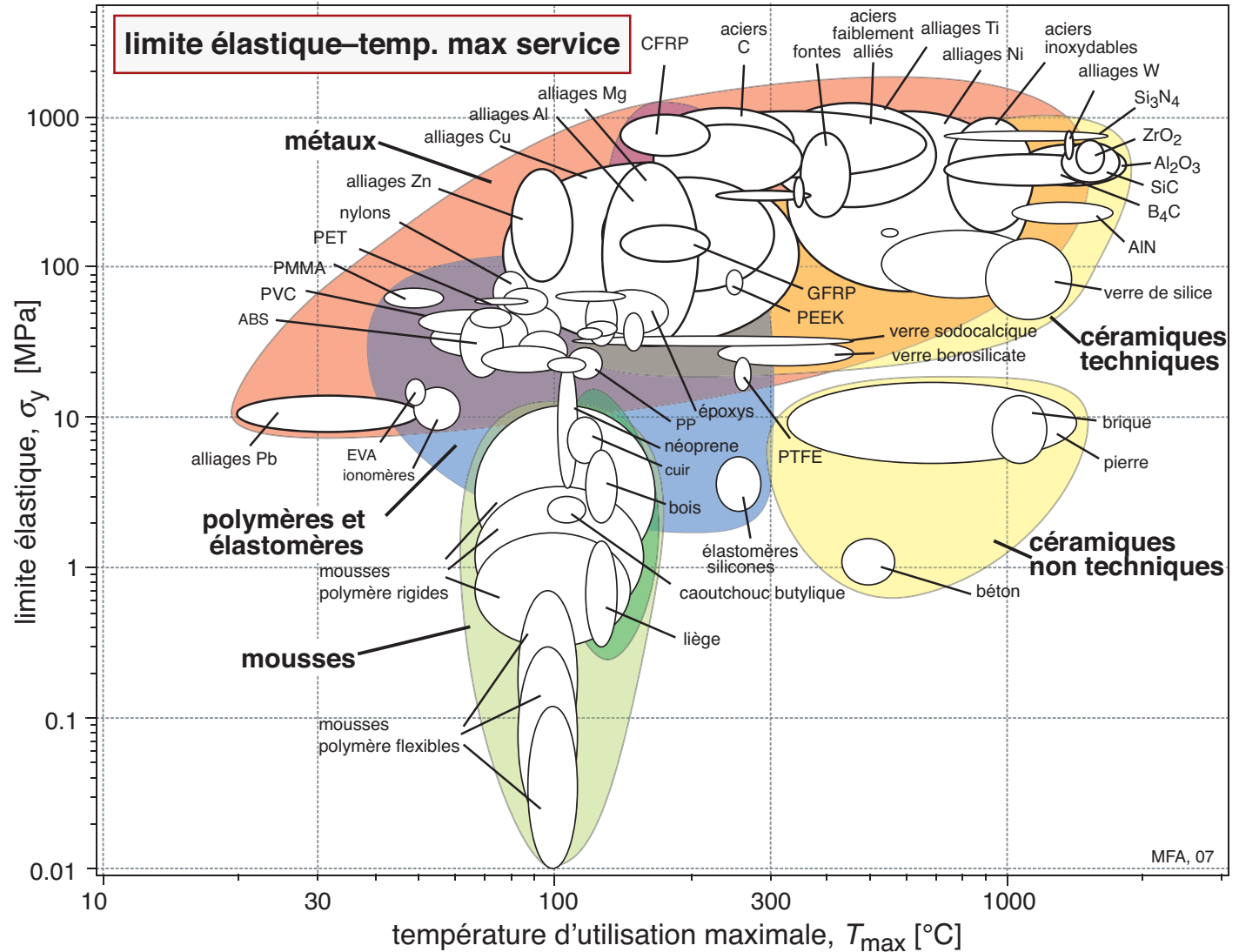


Source: M.F. Ashby, H. Shercliff et D. Cebon, Matériaux, PPUR, traduction de Materials: engineering, science, processing and design, 3<sup>rd</sup> Ed. Elsevier, 2014

# Propriétés des céramiques

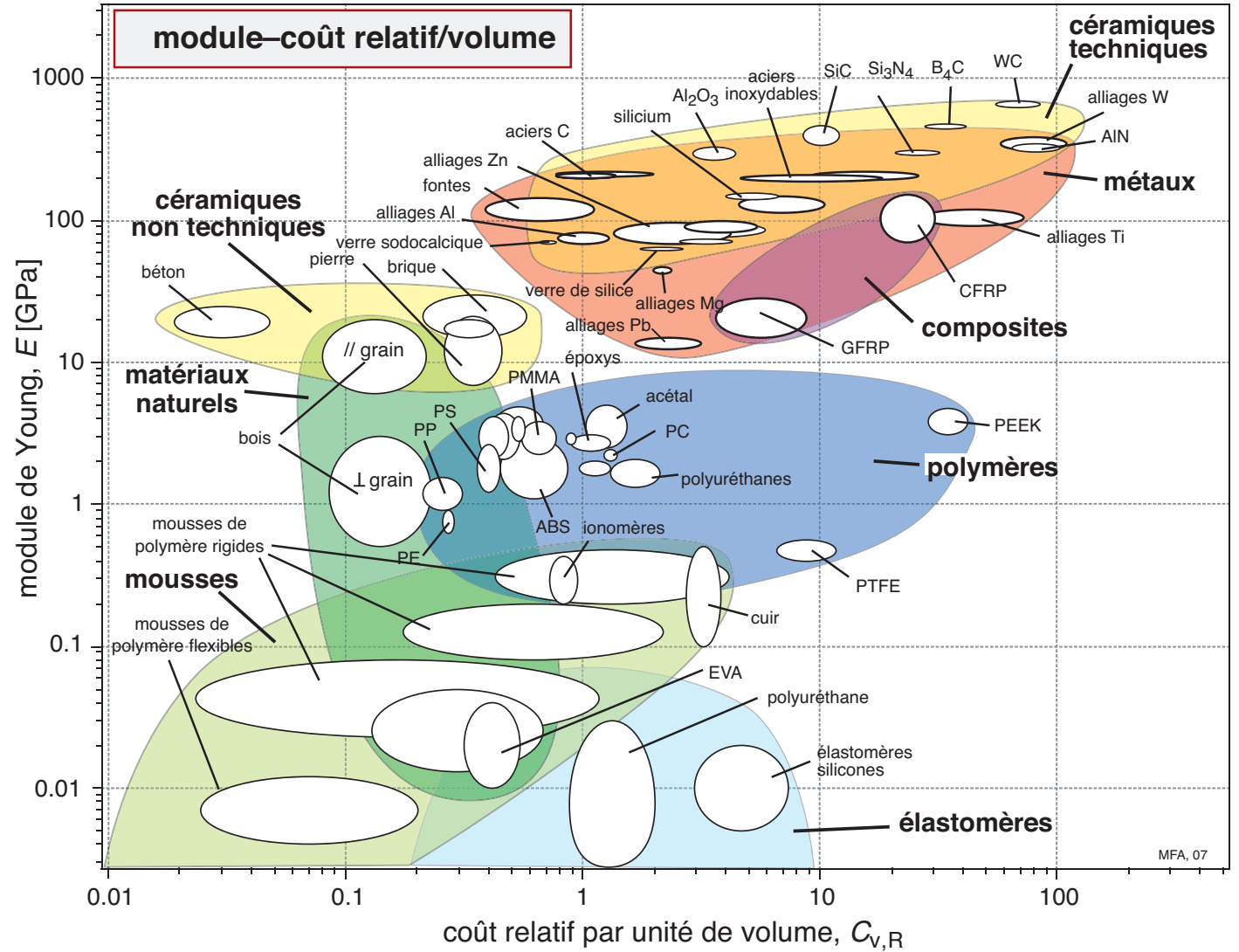


Source: M.F. Ashby, H. Shercliff et D. Cebon, Matériaux, PPUR, traduction de Materials: engineering, science, processing and design, 3<sup>rd</sup> Ed. Elsevier, 2014



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

# Propriétés des céramiques



Source: M.F. Ashby, H. Shercliff et D. Cebon, Matériaux, PPUR, traduction de Materials: engineering, science, processing and design, 3<sup>rd</sup> 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.

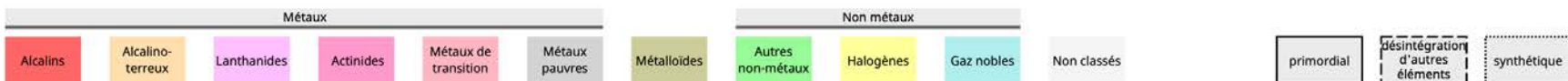
On peut *grosso modo* distinguer deux classes:

- 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)**.

# Tableau périodique des éléments chimiques

Groupe	I A	II A											III B	IV B	V B	VI B	VII B	0			
Période	1	2											13	14	15	16	17	18			
1	Hydrogène 1 <b>H</b> 1,007975																		Hélium 2 <b>He</b> 4,002602		
2	Lithium 3 <b>Li</b> 6,9395	Béryllium 4 <b>Be</b> 9,0121831											Bore 5 <b>B</b> 10,8135	Carbone 6 <b>C</b> 12,0106	Azote 7 <b>N</b> 14,006855	Oxygène 8 <b>O</b> 15,99940	Fluor 9 <b>F</b> 18,99840316	Néon 10 <b>Ne</b> 20,1797 (6)			
3	Sodium 11 <b>Na</b> 22,98976928	Magnésium 12 <b>Mg</b> 24,3055				III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII			I B	II B	Aluminium 13 <b>Al</b> 26,9815385	Silicium 14 <b>Si</b> 28,085 (1)	Phosphore 15 <b>P</b> 30,97376200	Soufre 16 <b>S</b> 32,0675	Chlore 17 <b>Cl</b> 35,4515	Argon 18 <b>Ar</b> 39,948 (1)
4	Potassium 19 <b>K</b> 39,0983 (1)	Calcium 20 <b>Ca</b> 40,078 (4)	Scandium 21 <b>Sc</b> 44,955908 (5)	Titane 22 <b>Ti</b> 47,867 (1)	Vanadium 23 <b>V</b> 50,9415 (1)	Chrome 24 <b>Cr</b> 51,9961 (6)	Manganèse 25 <b>Mn</b> 54,938044	Fer 26 <b>Fe</b> 55,845 (2)	Cobalt 27 <b>Co</b> 58,933194	Nickel 28 <b>Ni</b> 58,6934 (4)	Cuivre 29 <b>Cu</b> 63,546 (3)	Zinc 30 <b>Zn</b> 65,38 (2)	Gallium 31 <b>Ga</b> 69,723 (1)	Germanium 32 <b>Ge</b> 72,630 (8)	Arsenic 33 <b>As</b> 74,921595	Sélénium 34 <b>Se</b> 78,971 (8)	Brome 35 <b>Br</b> 79,904	Krypton 36 <b>Kr</b> 83,798 (2)			
5	Rubidium 37 <b>Rb</b> 85,4678 (3)	Strontium 38 <b>Sr</b> 87,62 (1)	Yttrium 39 <b>Y</b> 88,90584	Zirconium 40 <b>Zr</b> 91,224 (2)	Niobium 41 <b>Nb</b> 92,90637	Molybdène 42 <b>Mo</b> 95,95 (1)	Technétium 43 <b>Tc</b> [98]	Ruthénium 44 <b>Ru</b> 101,07 (2)	Rhodium 45 <b>Rh</b> 102,90550	Palladium 46 <b>Pd</b> 106,42 (1)	Argent 47 <b>Ag</b> 107,8682 (2)	Cadmium 48 <b>Cd</b> 112,414 (4)	Indium 49 <b>In</b> 114,818 (1)	Étain 50 <b>Sn</b> 118,710 (7)	Antimoine 51 <b>Sb</b> 121,760 (1)	Tellure 52 <b>Te</b> 127,60 (3)	Iode 53 <b>I</b> 126,90447	Xénon 54 <b>Xe</b> 131,293 (6)			
6	Césium 55 <b>Cs</b> 132,905452	Baryum 56 <b>Ba</b> 137,327 (7)	Lanthanides 57-71		Hafnium 72 <b>Hf</b> 178,49 (2)	Tantale 73 <b>Ta</b> 180,94788	Tungstène 74 <b>W</b> 183,84 (1)	Rhénium 75 <b>Re</b> 186,207 (1)	Osmium 76 <b>Os</b> 190,23 (3)	Iridium 77 <b>Ir</b> 192,217 (3)	Platine 78 <b>Pt</b> 195,084 (9)	Or 79 <b>Au</b> 196,966569	Mercur 80 <b>Hg</b> 200,592 (3)	Thallium 81 <b>Tl</b> 204,3835	Plomb 82 <b>Pb</b> 207,2 (1)	Bismuth 83 <b>Bi</b> 208,98040	Polonium 84 <b>Po</b> [209]	Astato 85 <b>At</b> [210]	Radon 86 <b>Rn</b> [222]		
7	Françium 87 <b>Fr</b> [223]	Radium 88 <b>Ra</b> [226]	Actinides 89-103		Rutherfordium 104 <b>Rf</b> [267]	Dubnium 105 <b>Ds</b> [268]	Seaborgium 106 <b>Sg</b> [269]	Bohrium 107 <b>Bh</b> [270]	Hassium 108 <b>Hs</b> [277]	Méltérium 109 <b>Mt</b> [278]	Darmstadtium 110 <b>Ds</b> [281]	Roentgenium 111 <b>Rg</b> [282]	Copernicium 112 <b>Cn</b> [285]	Nihonium 113 <b>Nh</b> [286]	Flérovium 114 <b>Fl</b> [289]	Moscovium 115 <b>Mc</b> [289]	Livermorium 116 <b>Lv</b> [293]	Tennessee 117 <b>Ts</b> [294]	Oganesson 118 <b>Og</b> [294]		
			Lanthane 57 <b>La</b> 138,90547	Cérium 58 <b>Ce</b> 140,116 (1)	Praséodyme 59 <b>Pr</b> 140,90766	Néodyme 60 <b>Nd</b> 144,242 (3)	Prométhium 61 <b>Pm</b> [145]	Samarium 62 <b>Sm</b> 150,36 (2)	Europium 63 <b>Eu</b> 151,964 (1)	Gadolinium 64 <b>Gd</b> 157,25 (3)	Terbium 65 <b>Tb</b> 158,92535	Dysprosium 66 <b>Dy</b> 162,500 (1)	Holmium 67 <b>Ho</b> 164,93033	Erbium 68 <b>Er</b> 167,259 (3)	Thulium 69 <b>Tm</b> 168,93422	Ytterbium 70 <b>Yb</b> 173,045	Lutécium 71 <b>Lu</b> 174,9668				
			Actinium 89 <b>Ac</b> [227]	Thorium 90 <b>Th</b> 232,0377	Protactinium 91 <b>Pa</b> 231,03588	Uranium 92 <b>U</b> 238,02891	Neptunium 93 <b>Np</b> [237]	Plutonium 94 <b>Pu</b> [244]	Américium 95 <b>Am</b> [243]	Curium 96 <b>Cm</b> [247]	Berkélium 97 <b>Bk</b> [247]	Californium 98 <b>Cf</b> [251]	Einsteinium 99 <b>Es</b> [252]	Fermium 100 <b>Fm</b> [257]	Mendélévium 101 <b>Md</b> [258]	Nobélium 102 <b>No</b> [259]	Lawrencium 103 <b>Lr</b> [266]				

← nom de l'élément (gaz, liquide ou solide à 0°C et 101,3 kPa)  
 ← numéro atomique  
 ← symbole chimique  
 ← masse atomique relative [ou celle de l'isotope le plus stable]  
 [ CIAAW "Atomic Weights 2013" + rev. 2015 ]



## 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:

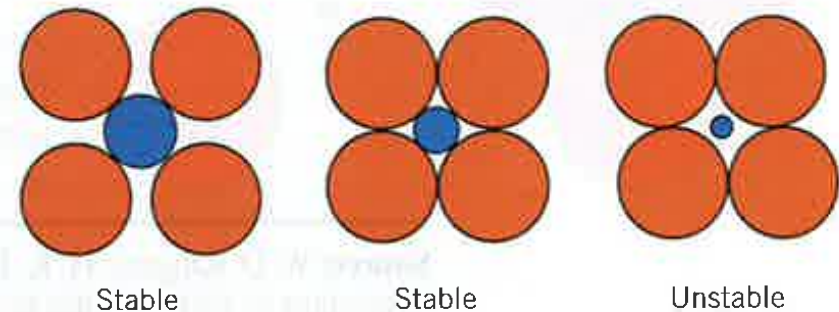
- les anions (exemples  $O^{2-}$ ,  $Cl^-$ ) sont le plus souvent plus gros que les cations (exemple  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ); des exceptions existent cependant ( $Zr^{4+}$ ).
- anions et cations veulent être voisins et proches l'un de l'autre,
- alors que les ions de même signe veulent au contraire 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*, c'ad laissés entre les gros atomes. Ces sites sont choisis entre autres 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.



# Nature des liaisons atomiques et structures cristallines

Coordination tétrahédrique


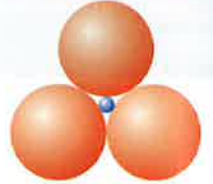
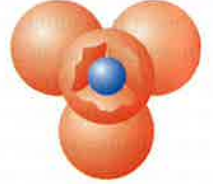
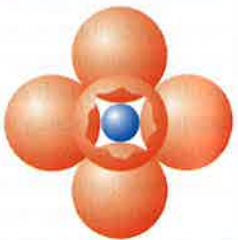
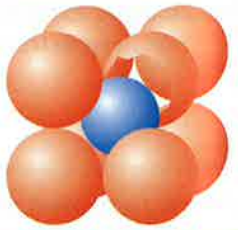
Coordination octaédrique

Coordination cubique

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

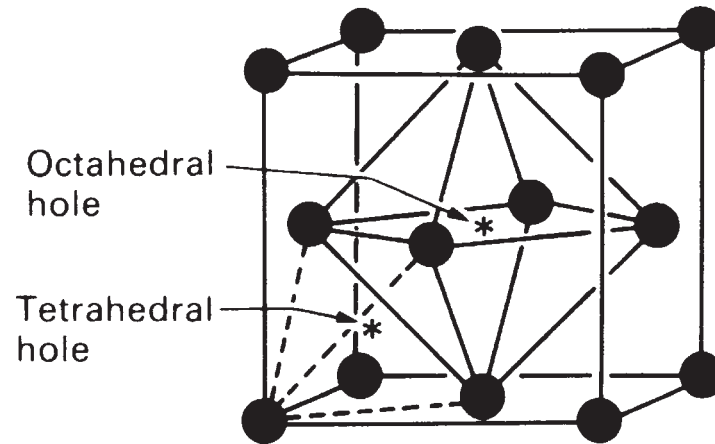
Chapitre 2 – Les céramiques 36

**Table 12.2**  
Coordination  
Numbers and  
Geometries for  
Various Cation–Anion  
Radius Ratios ( $r_C/r_A$ )

Coordination Number	Cation–Anion Radius Ratio	Coordination Geometry
2	<0.155	
3	0.155–0.225	
4	0.225–0.414	
6	0.414–0.732	
8	0.732–1.0	

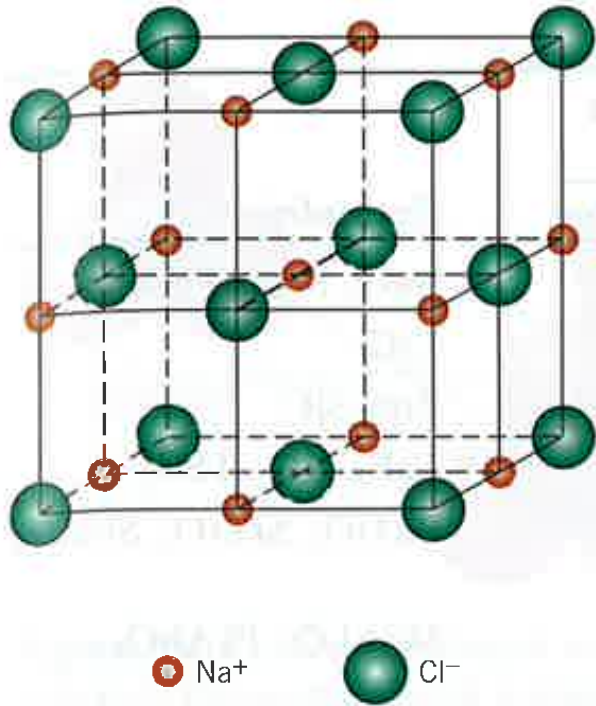
Source: W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.

## EPFL Nature des liaisons atomiques et structures cristallines

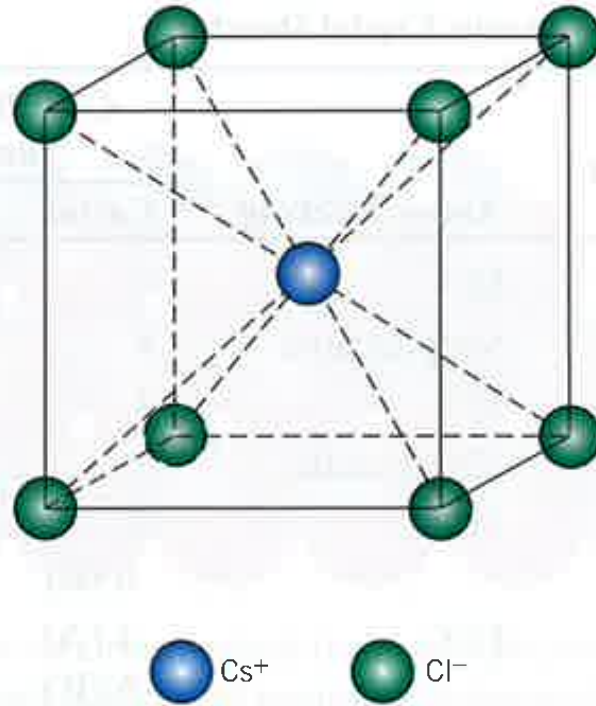


**Fig. 16.2.** Both the f.c.c. and the c.p.h. structures are close-packed. Both contain one octahedral hole per atom, and two tetrahedral holes per atom. The holes in the f.c.c. structures are shown here.

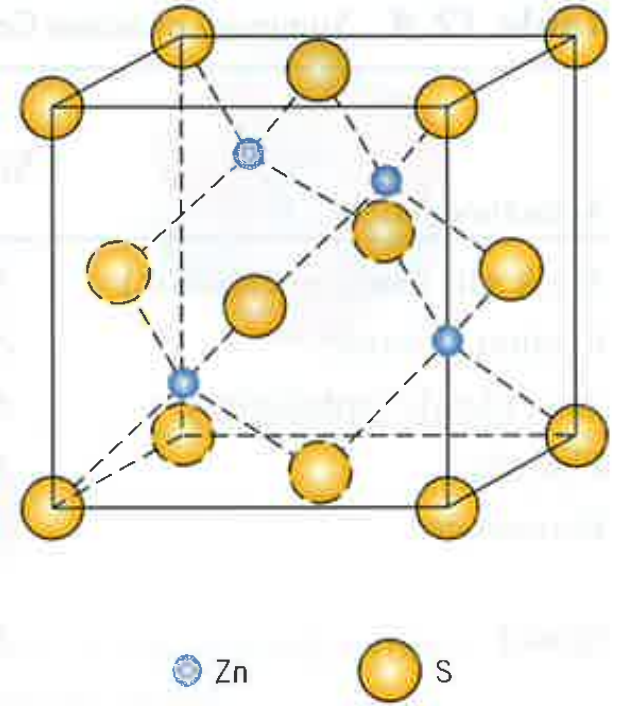
## Nature des liaisons atomiques et structures cristallines



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

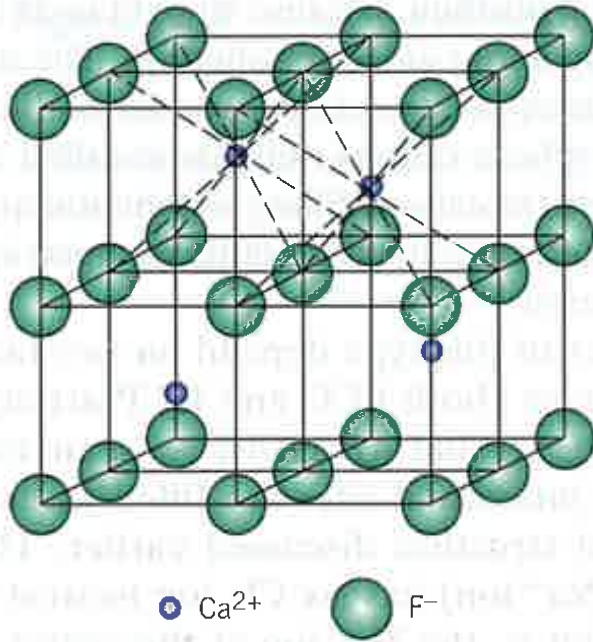


**Figure 12.3** A unit cell for the cesium chloride (CsCl) crystal structure.

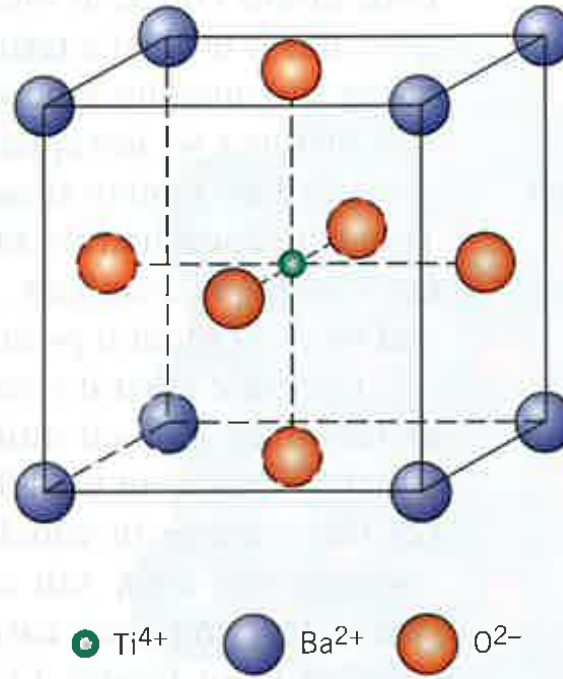


**Figure 12.4** A unit cell for the zinc blende (ZnS) crystal structure.

**EPFL** Nature des liaisons atomiques et structures cristallines



**Figure 12.5** A unit cell for the fluorite (CaF<sub>2</sub>) crystal structure.



**Figure 12.6** A unit cell for the perovskite crystal structure.

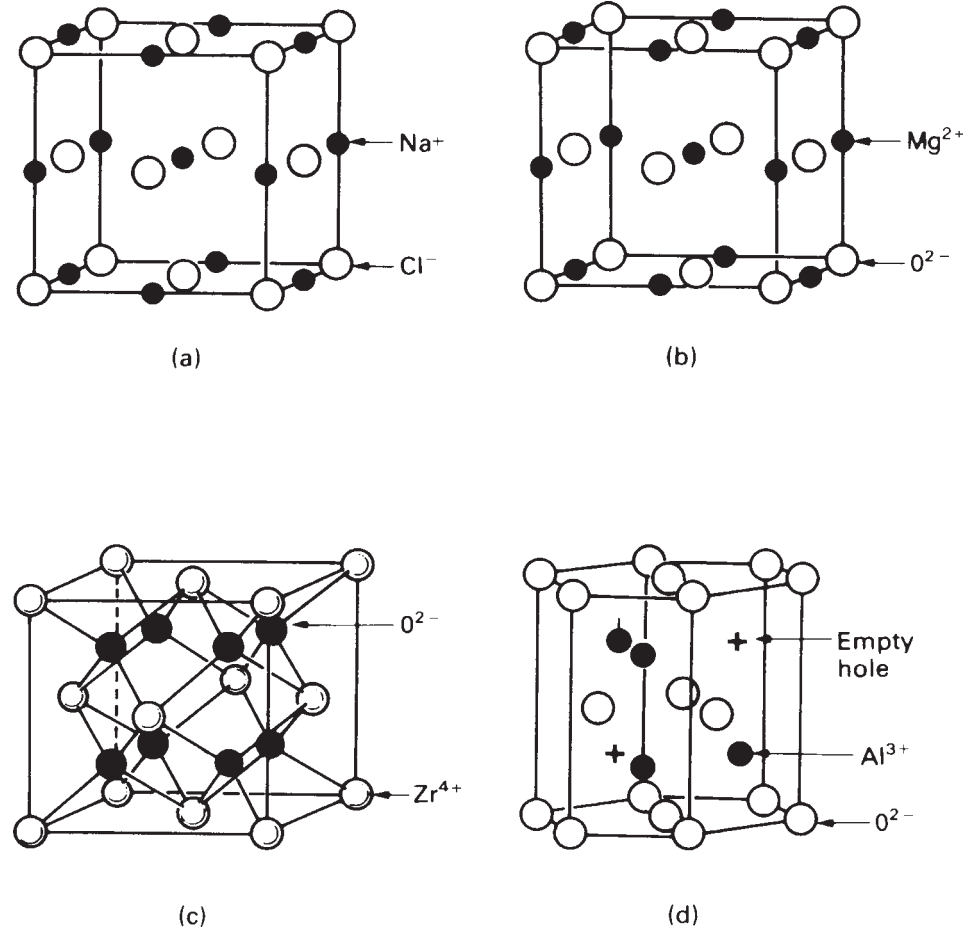
## EPFL Nature des liaisons atomiques et structures cristallines

**TABLEAU 13.4** Caractéristiques de quelques structures cristallines céramiques courantes.

Nom de la structure	Type de structure	Disposition des anions	Nombre de coordination		Exemples
			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 <sub>2</sub>	Cubique simple	8	4	CaF <sub>2</sub> , UO <sub>2</sub> , ThO <sub>2</sub>
Pérovskite	ABX <sub>3</sub>	CFC	12(A) 6(B)	6	BaTiO <sub>3</sub> , SrZrO <sub>3</sub> , SrSnO <sub>3</sub>
Spinelles	AB <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	CFC	4(A) 6(B)	4	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

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

# EPFL Nature des liaisons atomiques et structures cristallines



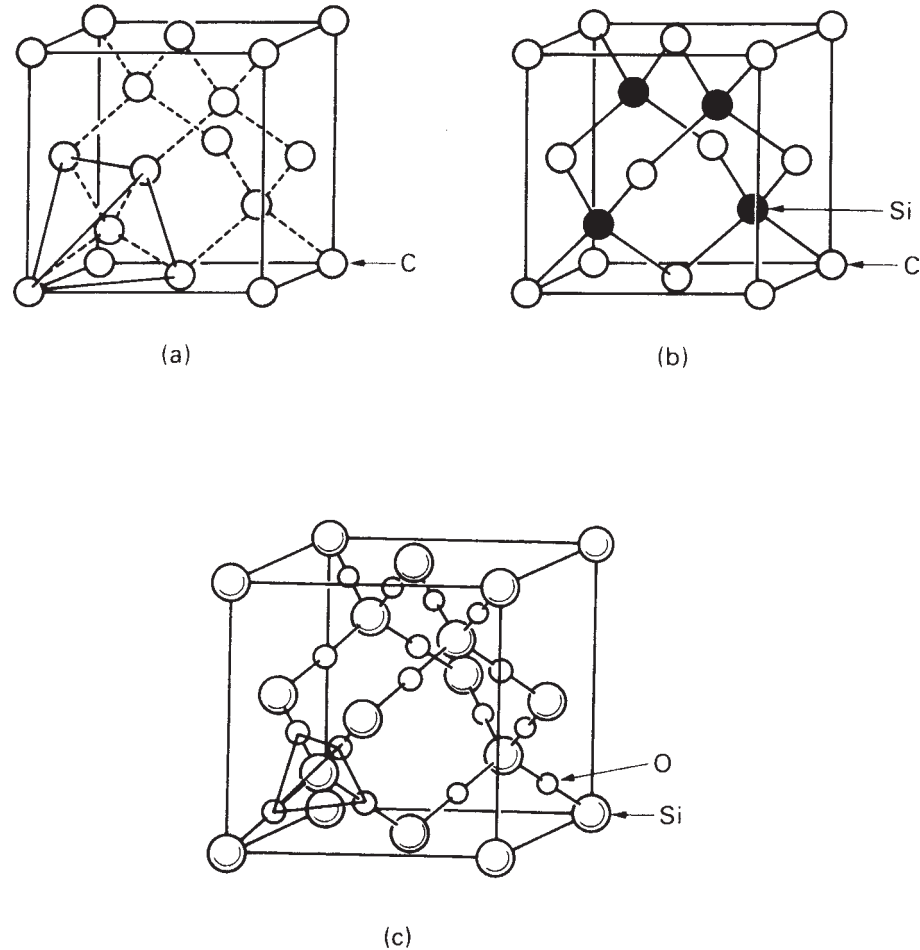
Source: M.F. Ashby & D.R.H. Jones, Engineering Materials Vol. 2, 3<sup>rd</sup> Ed., 2006, Elsevier Butterworth.

**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 ZrO<sub>2</sub>: an f.c.c. packing of Zr with O in the tetrahedral holes. **(d)** Alumina, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a c.p.h. packing of oxygen with Al in two-thirds of the octahedral holes.

## EPFL Nature des liaisons atomiques et structures cristallines

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

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



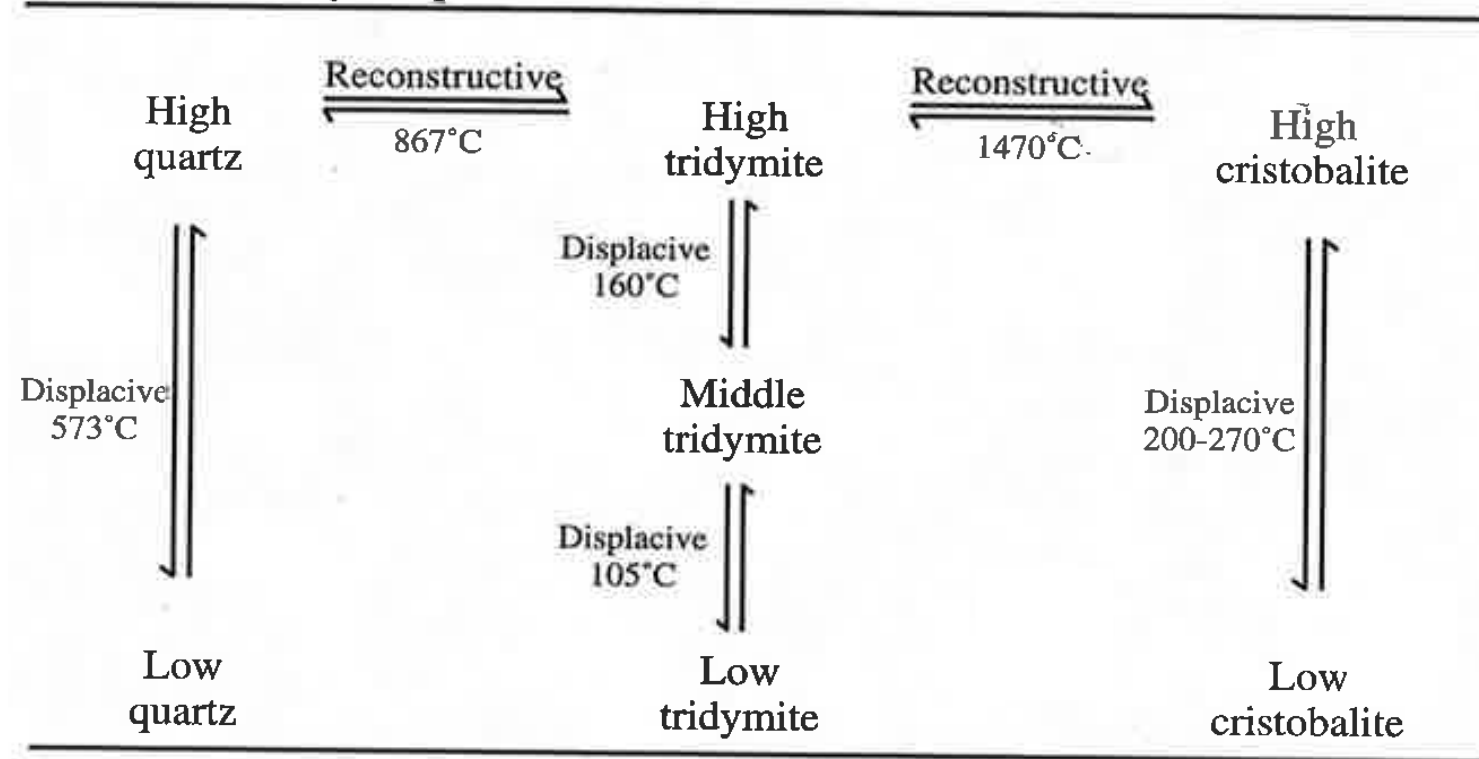
**Fig. 16.3.** Covalent ceramics. **(a)** The diamond-cubic structure; each atom bonds to four neighbours. **(b)** Silicon carbide: the diamond cubic structure with half the atoms replaced by silicon. **(c)** Cubic silica: the diamond cubic structure with an  $\text{SiO}_4$  tetrahedron on each atom site.

## EPFL Nature des liaisons atomiques et structures cristallines

La silice,  $\text{SiO}_2$ , 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

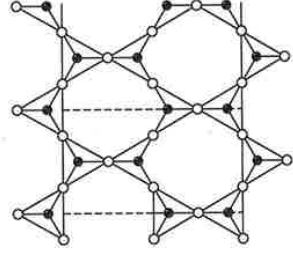
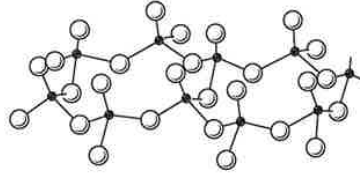

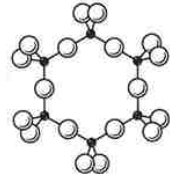



# Nature des liaisons atomiques et structures cristallines

Si on dévie de la stoechiométrie stricte  $\text{SiO}_2$ , selon les proportions relatives d'oxygène et de silicium (rapport O/Si), les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  se répartissent selon des réseaux 3, 2, 1 ou «0» dimensionnels)

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

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

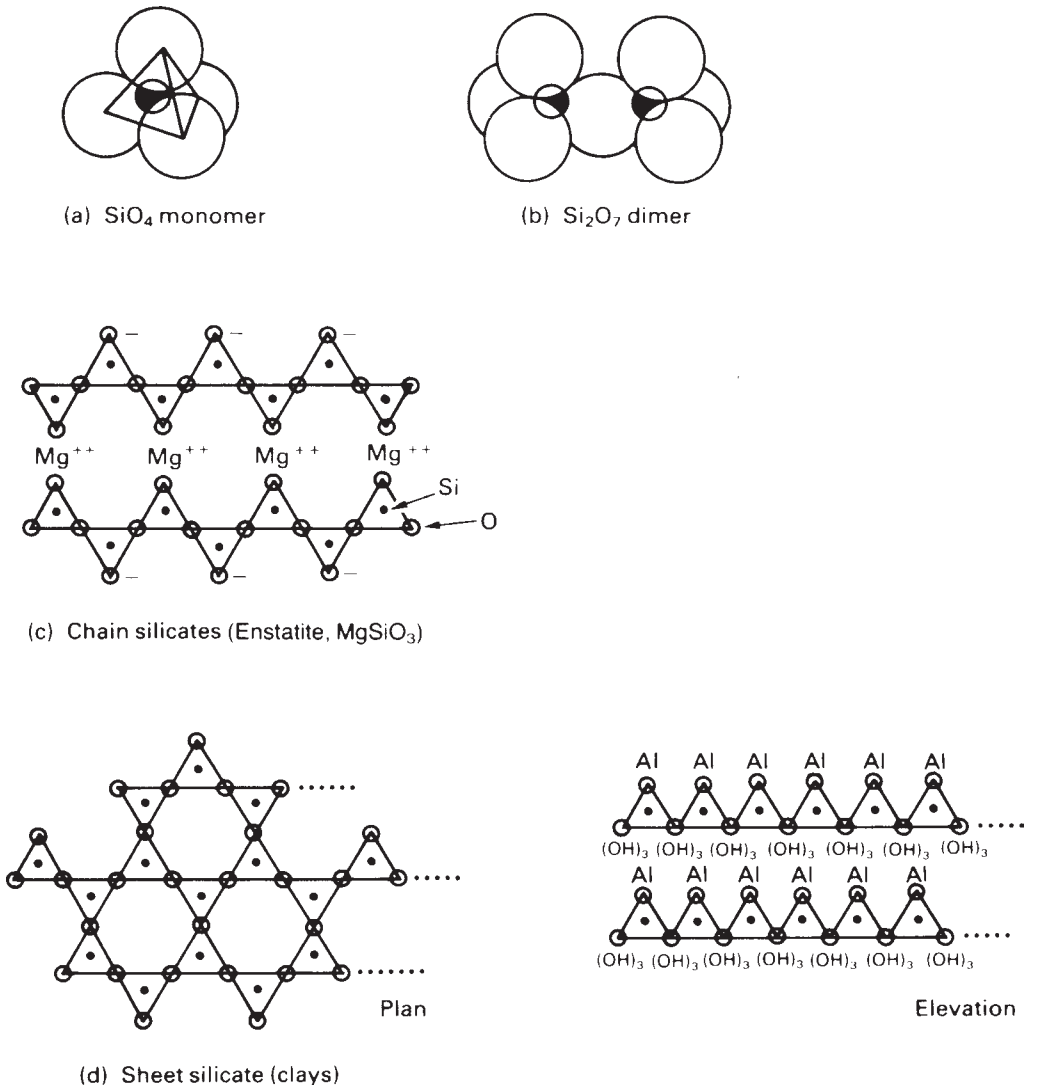
O/Si Ratio	Silicon-Oxygen groups	Silicate structure	Examples
2		$\text{SiO}_2$ (completely interconnected tetrahedra)	Quartz, tridymite, cristobalite
2.5		$\text{Si}_4\text{O}_{10}$ (sheets)	Talc, mica, kaolinite, montmorillonite clays, vermiculite
2.75		$\text{Si}_4\text{O}_{11}$ (chains)	Amphiboles (asbestos minerals)
3		$\text{SiO}_3$ (chains or rings)	Pyroxenes (chains), beryl (rings)
3.5		$\text{Si}_2\text{O}_7$ (tetrahedra sharing one oxygen ion)	Pyrosilicates
4		$\text{SiO}_4$ (isolated tetrahedra)	Orthosilicates (forsterite, olivine, zircon)

# EPFL Nature des liaisons atomiques et structures cristallines

Le tétraèdre, ou monomère  $\text{SiO}_4$  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  $\text{SiO}_4$  via les atomes O partagés (bridging) et les autres ions ou oxides ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ , ...) croît avec la proportion d'autres ions: se forment alors des couches planes, voire des chaînes atomiques, de  $\text{SiO}_{2+x}$  liées entre elles par d'autres espèces atomiques.

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

## Chapitre 2 – Les céramiques 45



**Fig. 16.4.** Silicate structures. (a) The  $\text{SiO}_4$  monomer. (b) The  $\text{Si}_2\text{O}_7$  dimer with a bridging oxygen. (c) A chain silicate. (d) A sheet silicate. Each triangle is the projection of an  $\text{SiO}_4$  monomer.

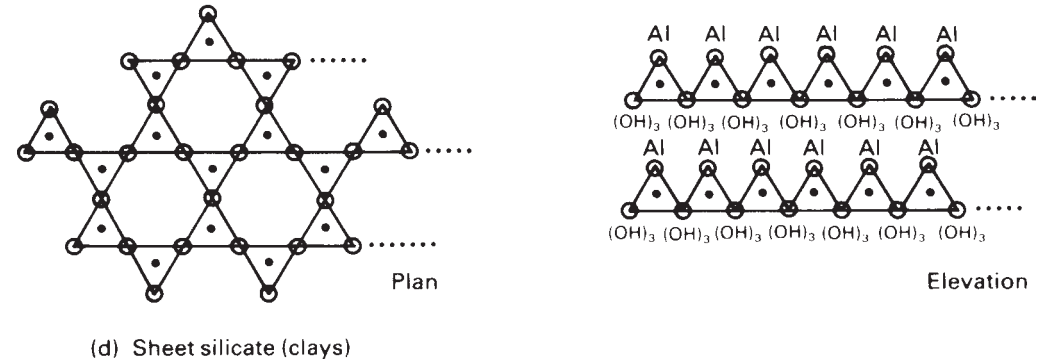
# EPFL Nature des liaisons atomiques et structures cristallines

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

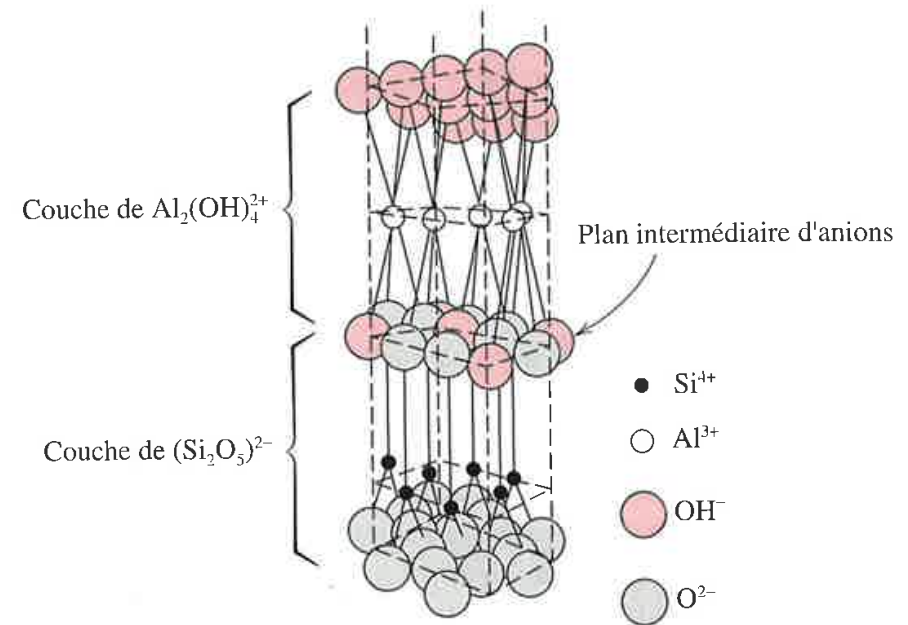
Ces dernières sont hydratables entre les couches: le résultat est que les couches peuvent glisser l'une sur l'autre – c'est par ce mécanisme que l'eau rend l'argile malléable.

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

## Chapitre 2 – Les céramiques 46



**Fig. 16.4.** Silicate structures. (a) The  $\text{SiO}_4$  monomer. (b) The  $\text{Si}_2\text{O}_7$  dimer with a bridging oxygen. (c) A chain silicate. (d) A sheet silicate. Each triangle is the projection of an  $\text{SiO}_4$  monomer.



**FIGURE 13.14** Structure de la kaolinite.

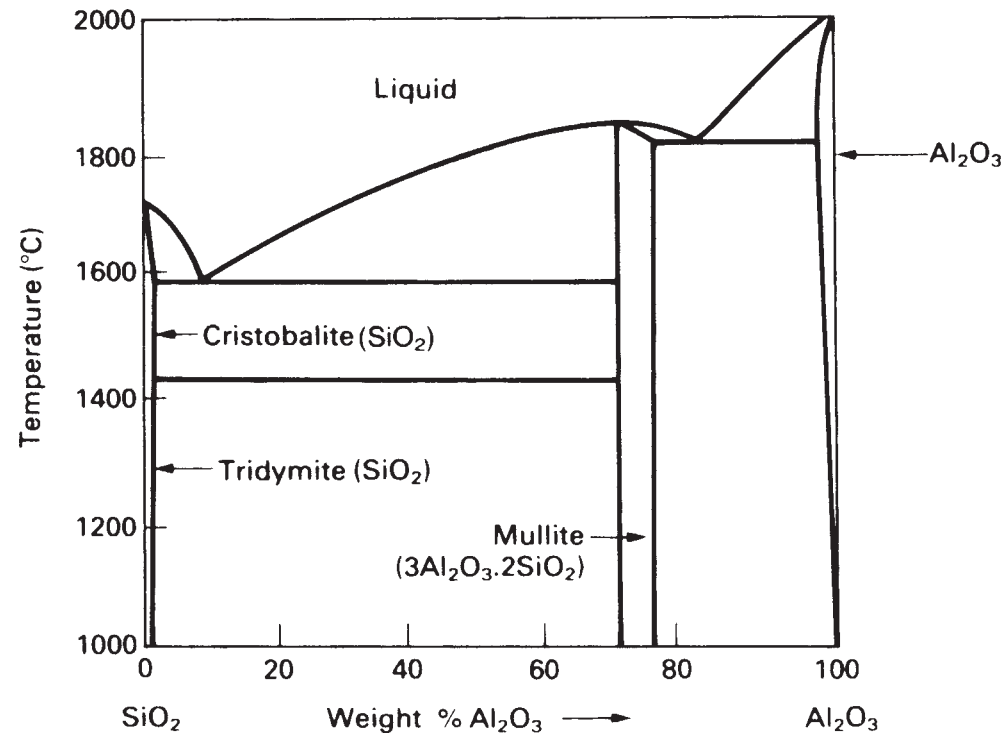
Adapté de W.E. HAUTH, « Crystal Chemistry of Ceramics », *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 30, n° 4, 1951, p. 140.

## 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 diagramme ternaire Si-O-Al).

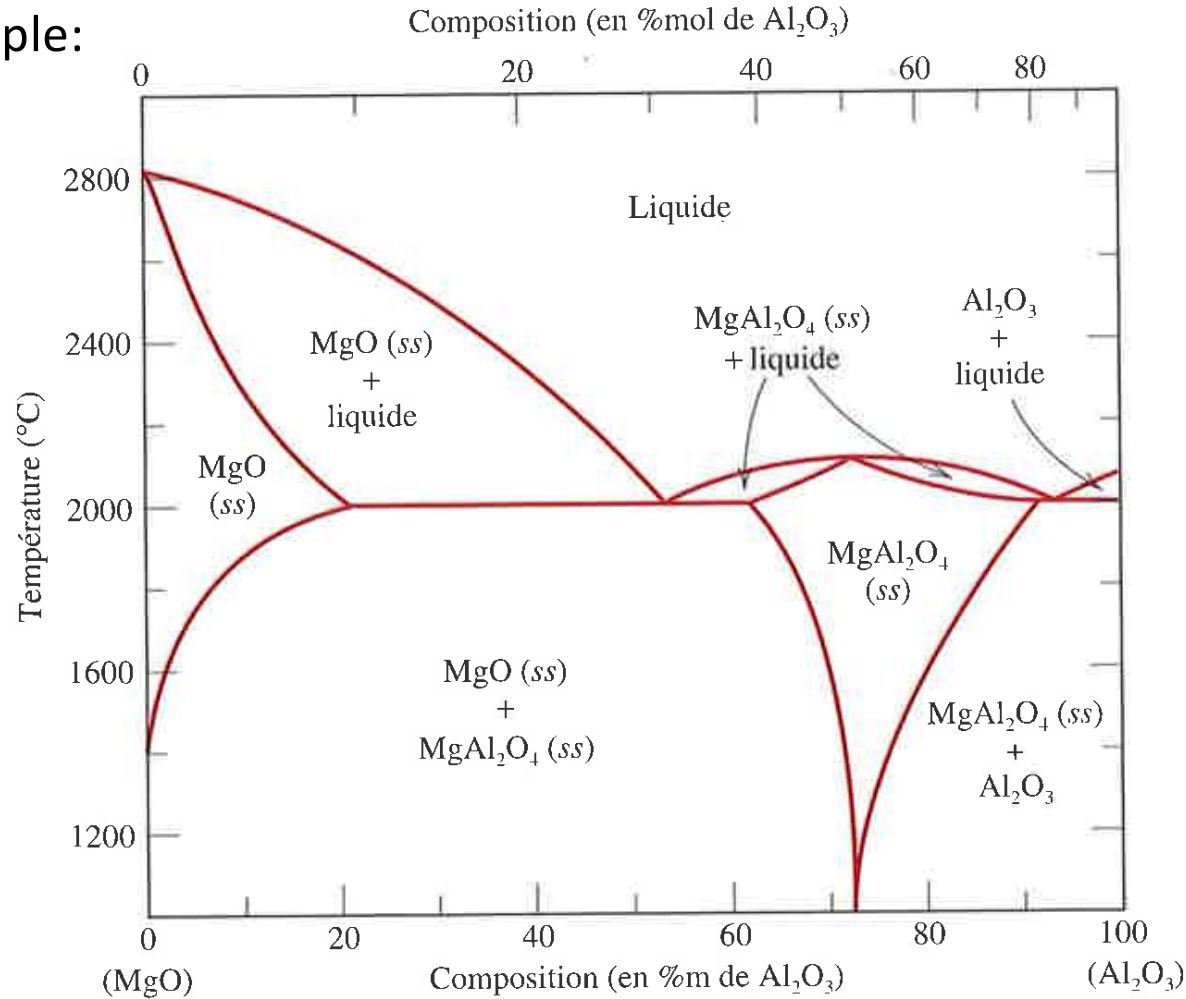
Si les proportions d'atomes dévient des proportions stoechiométriques (*e.g.*, deux atomes O pour chaque atome Si plus 3/2 atomes O par atome Al), alors on sort du champ de sa validité.



**Fig. 16.6.** A typical ceramic phase diagram: that for alloys of SiO<sub>2</sub> with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The intermediate compound 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SiO<sub>2</sub> is called mullite.

# EPFL Equilibre entre phases céramiques cristallines

Autre exemple:



**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  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, n° 6, 1992, p. 1502. Reproduction autorisée par l'American Ceramic Society.

## EPFL Nature des liaisons atomiques: les céramiques amorphes

Les angles entre atomes de Si-O-Si, et aussi les angles entre monomères  $\text{SiO}_4$  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.

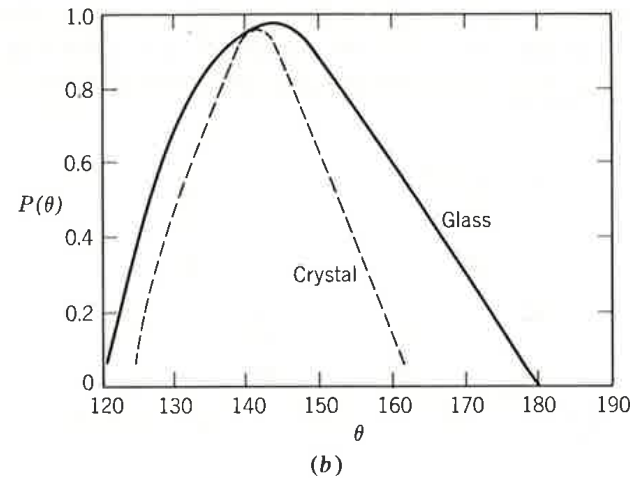
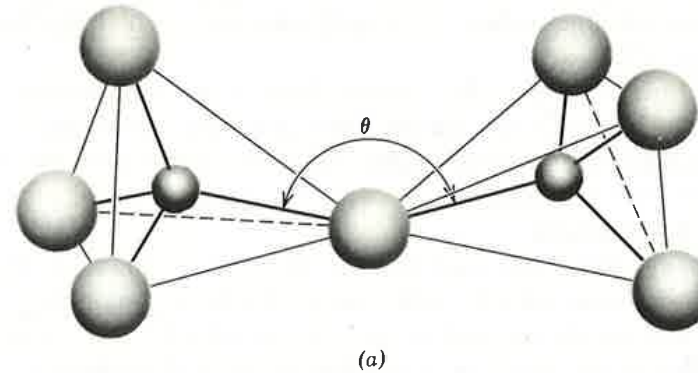


Fig. 3.6. (a) Schematic representation of adjacent  $\text{SiO}_4$  tetrahedra showing Si-O-Si bond angle. Closed circles = Si; open circles = O. (b) Distribution of Si-O-Si bond angles in fused silica and crystalline cristobalite. From R. L. Mozzi, Sc.D. thesis, MIT, 1967.

## EPFL Nature des liaisons atomiques: les céramiques amorphes

Il en résulte qu'une silice similaire à un liquide «gelé» de  $\text{SiO}_2$ , 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.

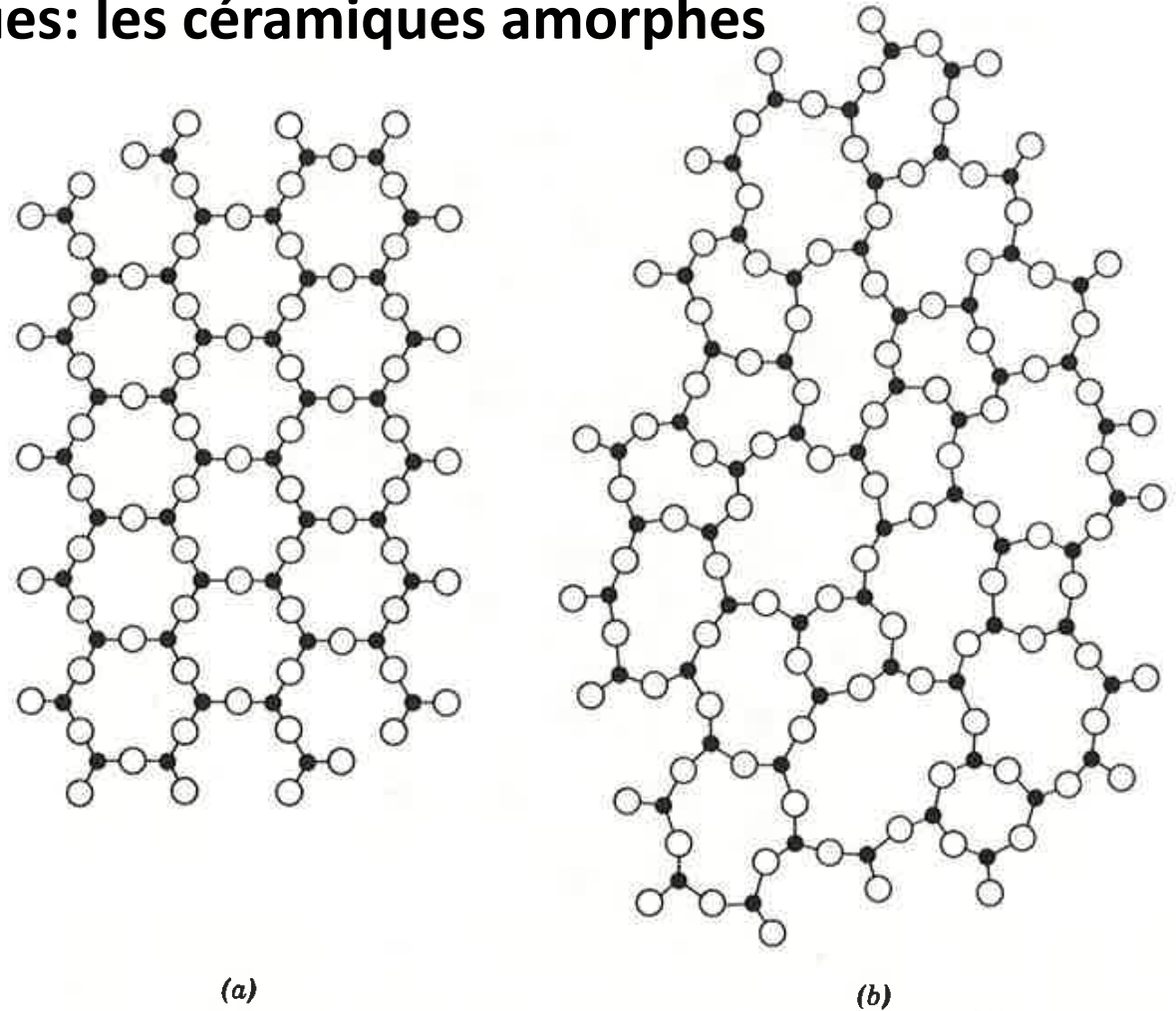


Fig. 3.4. Schematic representation of (a) ordered crystalline form and (b) random-network glassy form of the same composition.

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

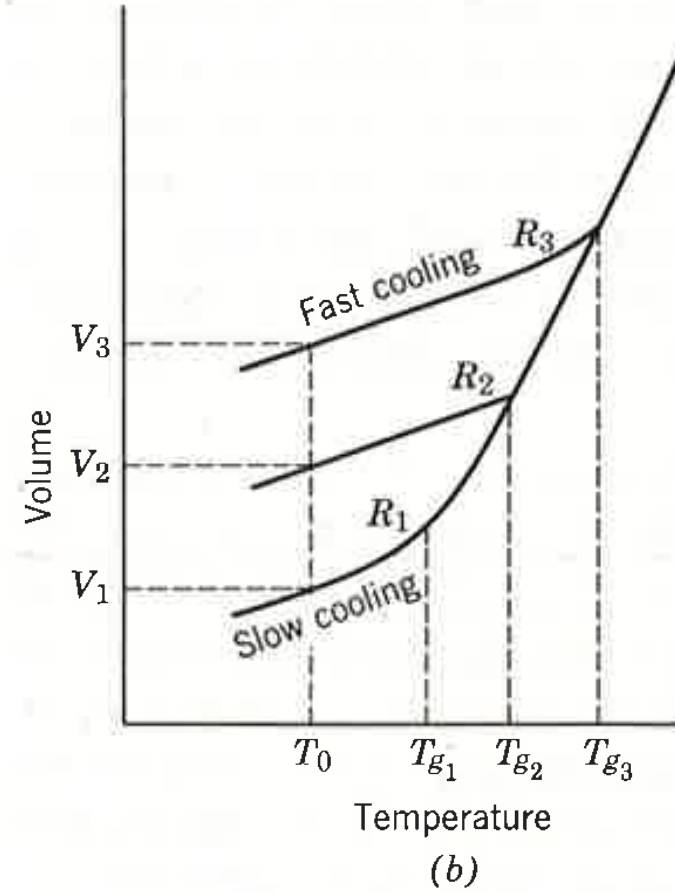
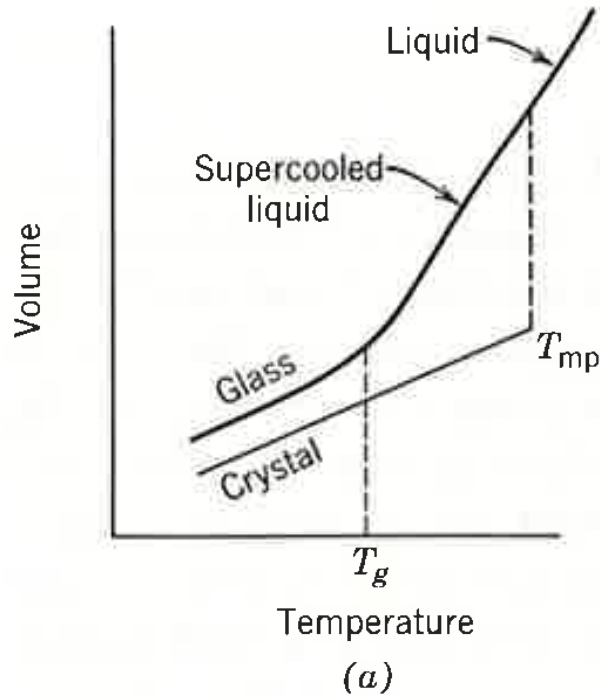
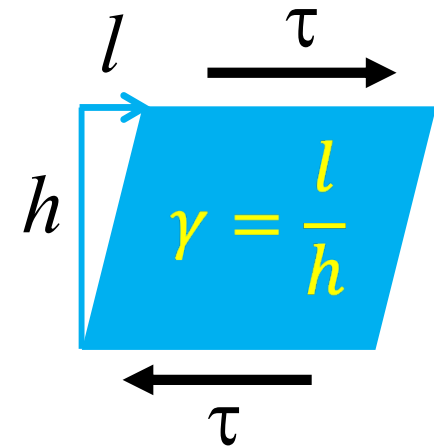


Fig. 3.1. Schematic specific volume-temperature relations. (a) Relations for liquid, glass, and crystal; (b) glasses formed at different cooling rates  $R_1 < R_2 < R_3$ .

## Les verres- sont visqueux à haute température

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

où  $\eta$  est la **viscosité (dynamique)**



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

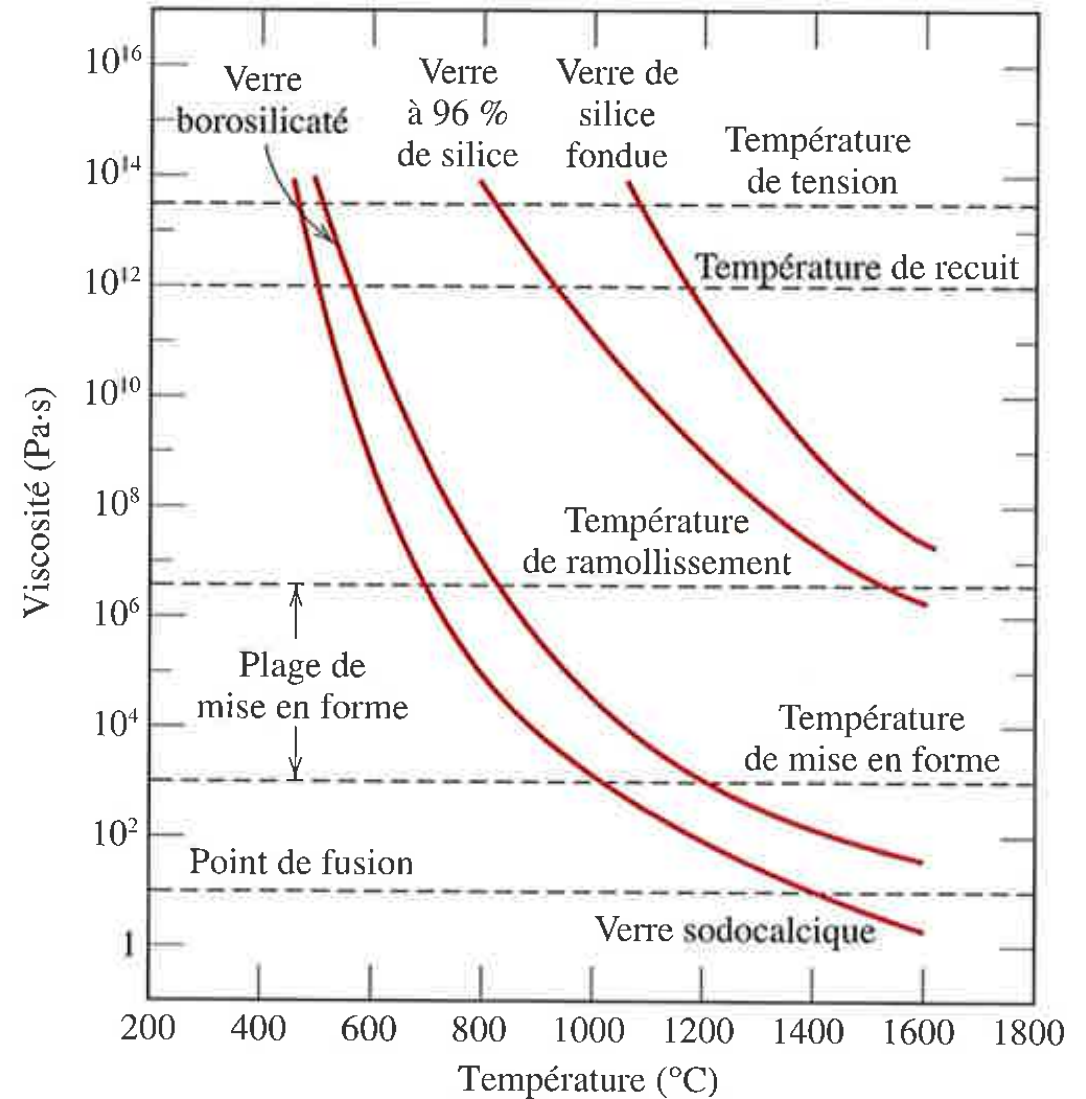
Pour les huiles de cuisine  $\eta \approx 5 \cdot 10^{-2}$  Pa.s,

Pour le miel  $\eta = 2$  à  $10$  Pa.s.

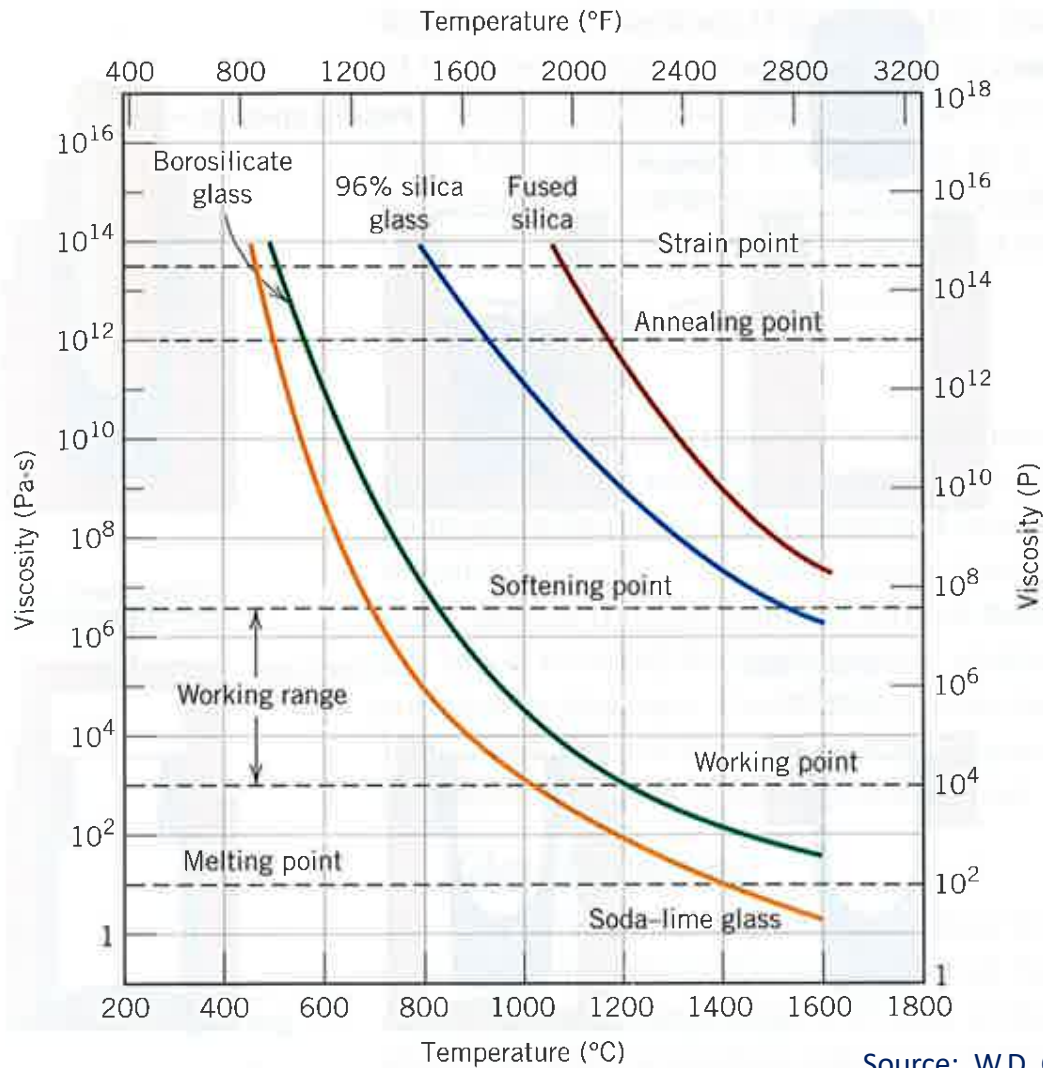
- Pour les verres:
1. Le **point de fusion** est la température à laquelle la viscosité est de  $10$  Pa.s. Le verre est suffisamment fluide pour être assimilé à un liquide.
  2. La **température de mise en forme** est la température à laquelle la viscosité, de  $10^3$  Pa.s, rend le verre facilement déformable.
  3. La **température de ramollissement** est la température à laquelle la viscosité est de  $4 \times 10^6$  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.



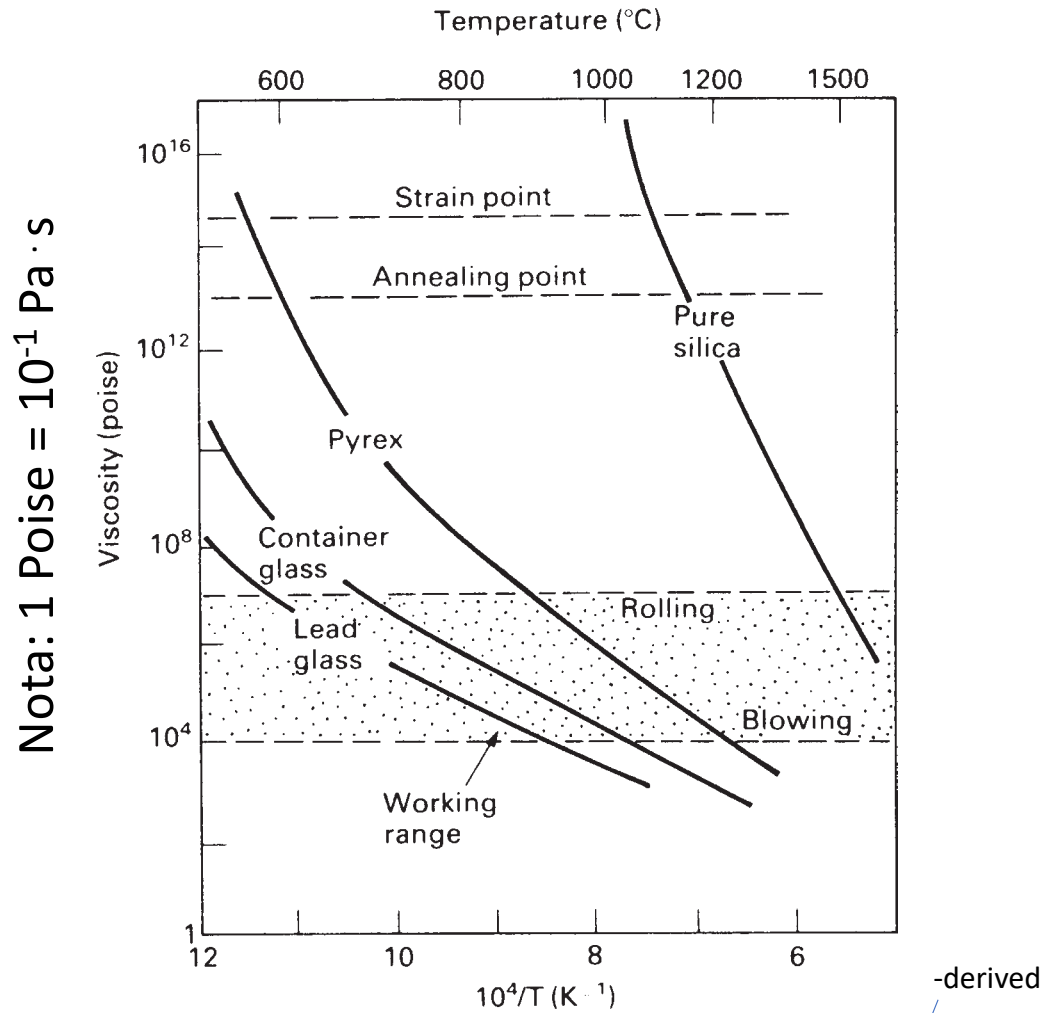
Sources: W.D. Callister Jr., *Science et genie des matériaux*, 5e edition, Dunod, 2000.



**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.)

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, 3<sup>rd</sup> Ed., 2006, Elsevier Butterworth.

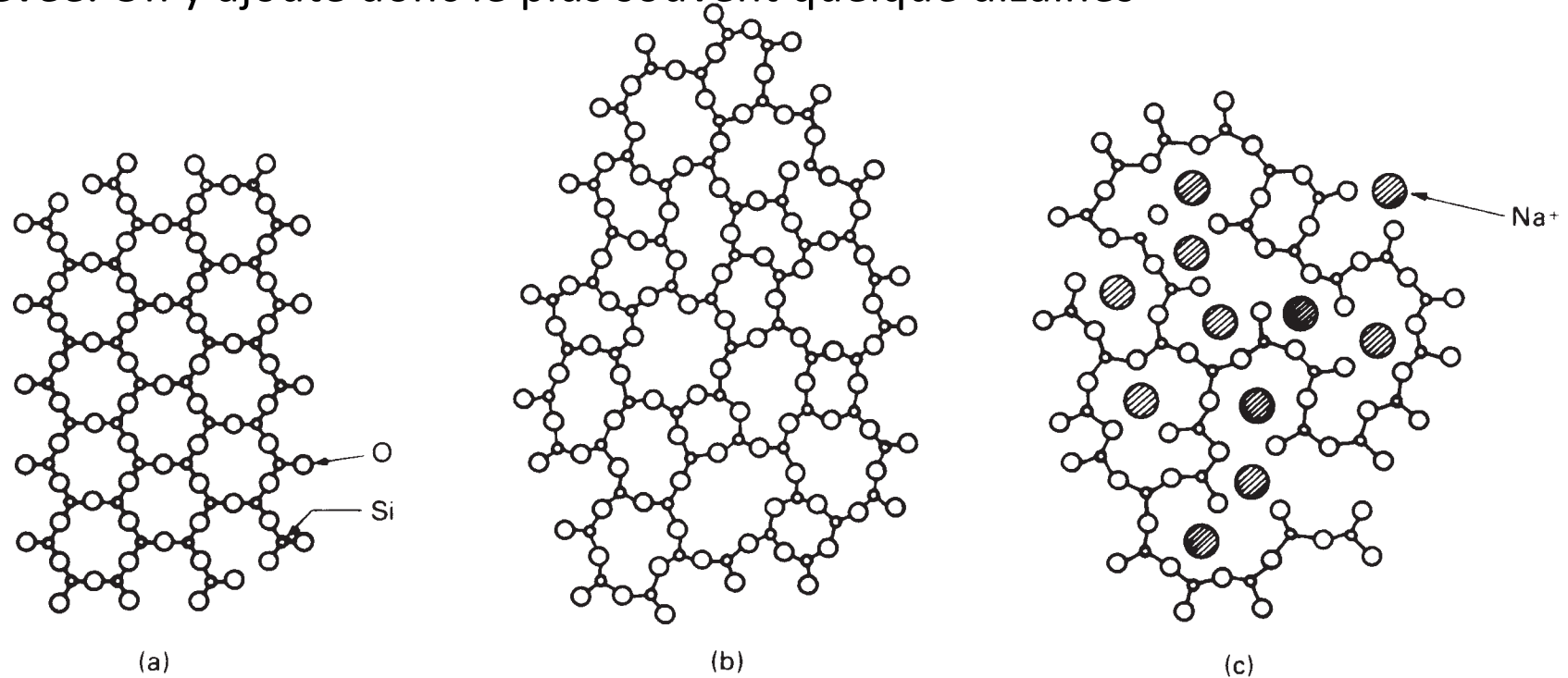


**Fig. 19.8.** The variation of glass viscosity with temperature. It follows an Arrhenius law ( $\eta \propto \exp(Q/RT)$ ) at high temperature.

## 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 ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) qui en abaissent la viscosité, car ils « cassent » localement le réseau tridimensionnel de la silice.



**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  $\text{Na}_2\text{O}$ , 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 <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	BaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	F <sub>2</sub>	ZnO	PbO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Se	CdO	CuO
Container flint	72.7	2.0	0.06	10.4		0.5	13.6	0.4	0.3	0.2						
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		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.

## III – Elaboration des céramiques

# EPFL Les argiles: fabrication

**Table 2.1. Ideal Chemical Formulas of the Clay Minerals**

Kaolinite	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$
Halloysite	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Pyrophyllite	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$
Montmorillonite	$\left( \begin{matrix} \text{Al}_{1.67} & \text{Na}_{0.33} \\ & \text{Mg}_{0.33} \end{matrix} \right) (\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$
Mica	$\text{Al}_2\text{K}(\text{Si}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$
Illite	$\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x\text{K}_{1-x-y}(\text{Si}_{1.5-y}\text{Al}_{0.5+y}\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$

(les noms en français sont les mêmes)

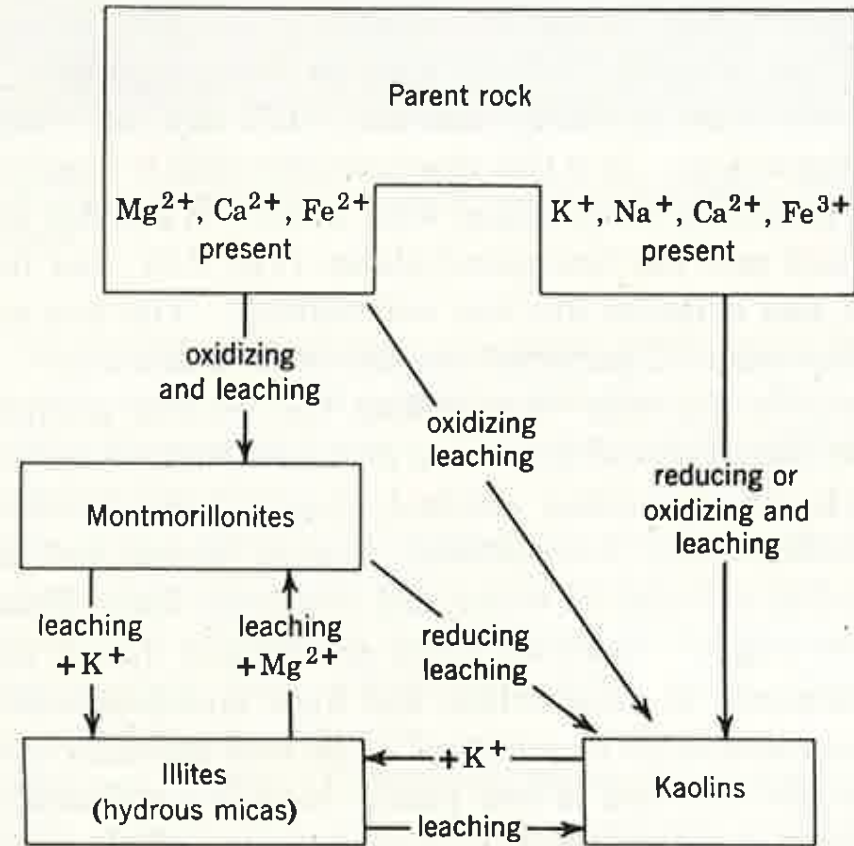


Fig. 2.2. Clays formed under various weathering conditions. After A. F. Fredrickson, reference 8.

# EPFL Les argiles: mise en forme (formage hydroplastique)

Pug mill = Malaxeur;  
Jigging (ici) = calibrage

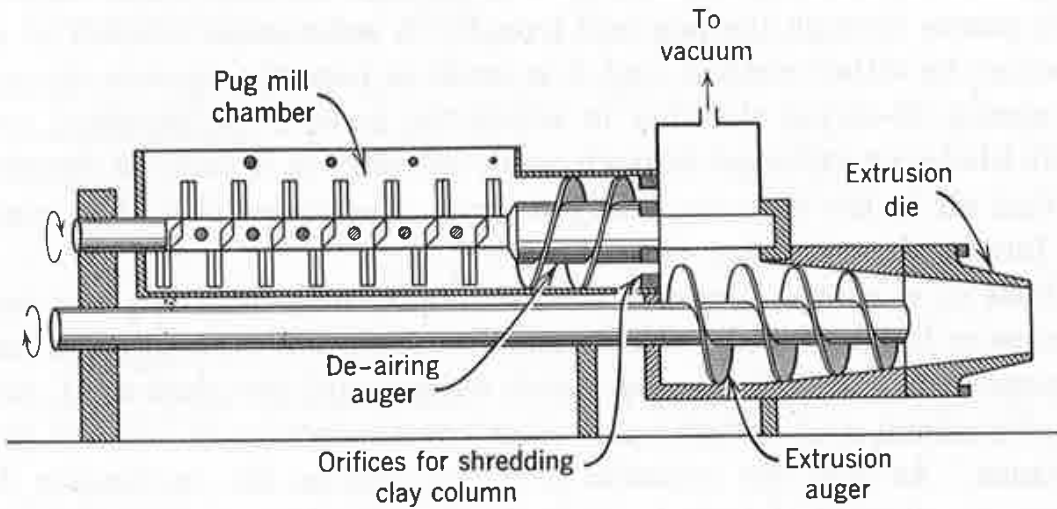


Fig. 3.5. Cross section of a pug mill, vacuum de-airing chamber, and auger extrusion die. Pugged clay is forced through shredding orifices into vacuum chamber and then extruded through die of proper shape.

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

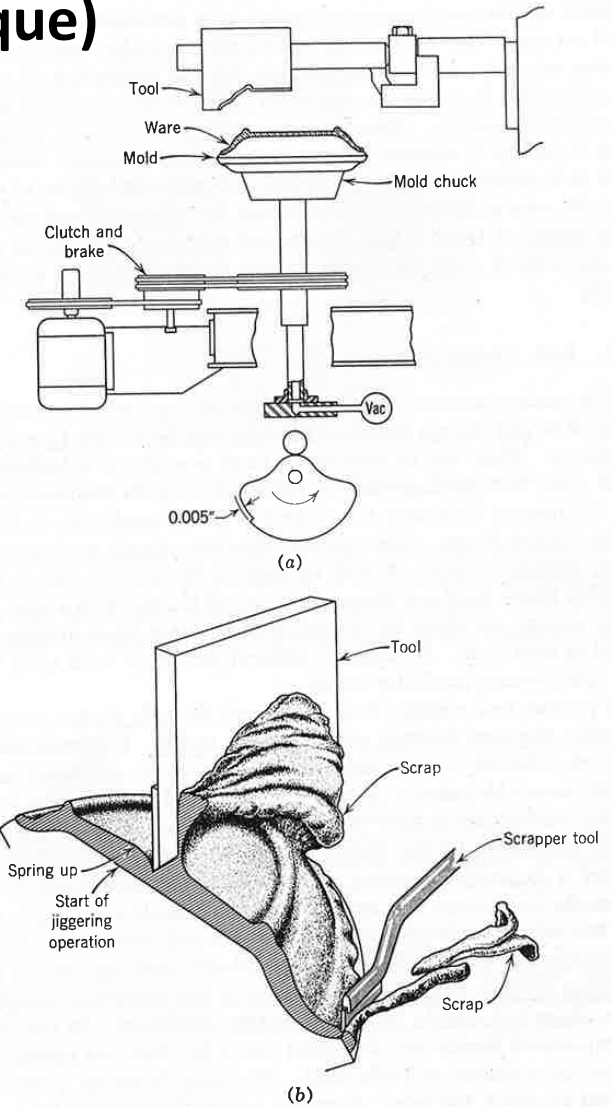
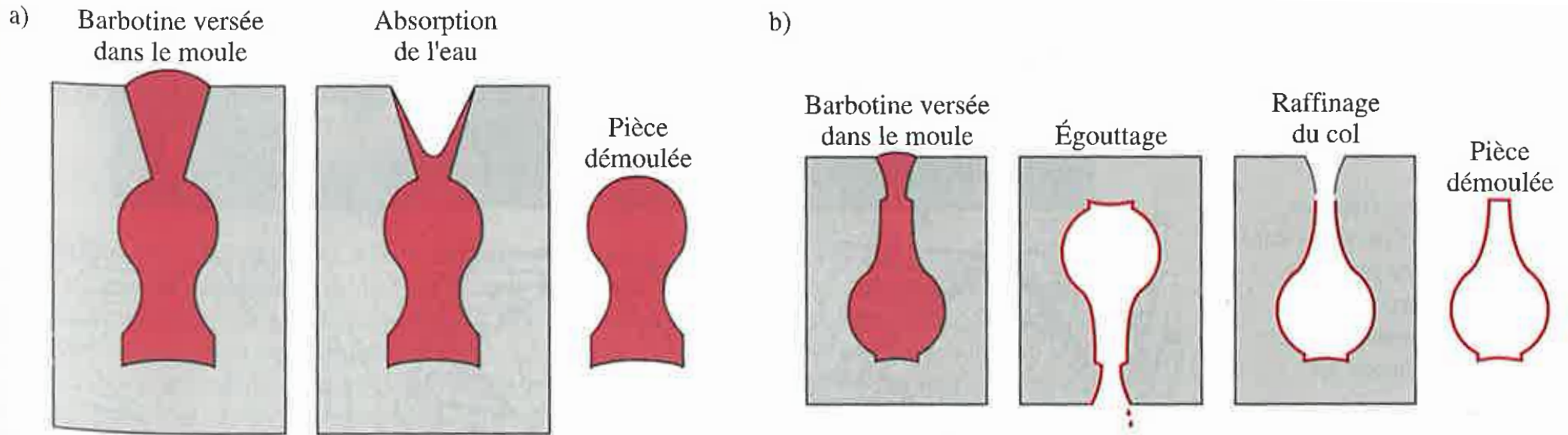


Fig. 3.16. (a) Cross section of jiggering machine and (b) forming of soft plastic clayware by jiggering. From reference 1.

## 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.

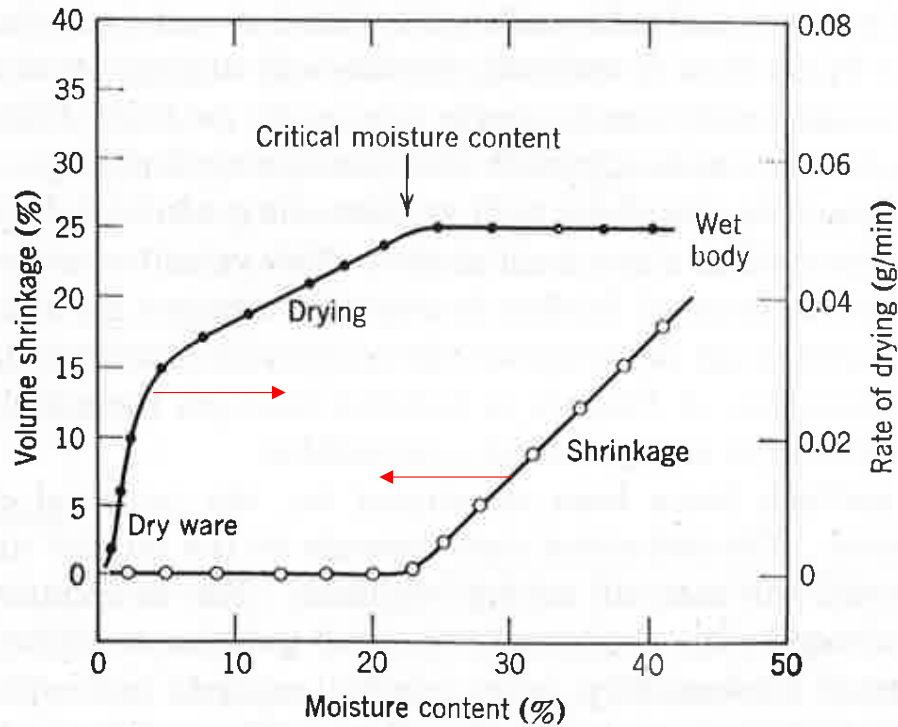


Fig. 3.20. Rate of drying and drying shrinkage for a ceramic body. At a critical moisture content which corresponds to the solid particles coming into contact, the rate of drying begins to decrease and the shrinkage stops.

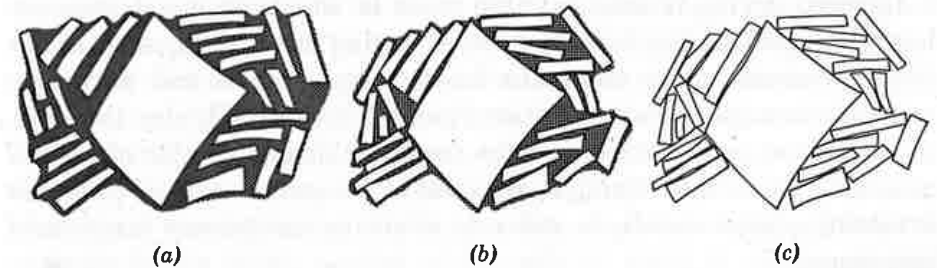


Fig. 3.21. Drying process for a clay body showing (a) wet body, (b) critical point, and (c) dry ware.

**EPFL** Pressage de poudres

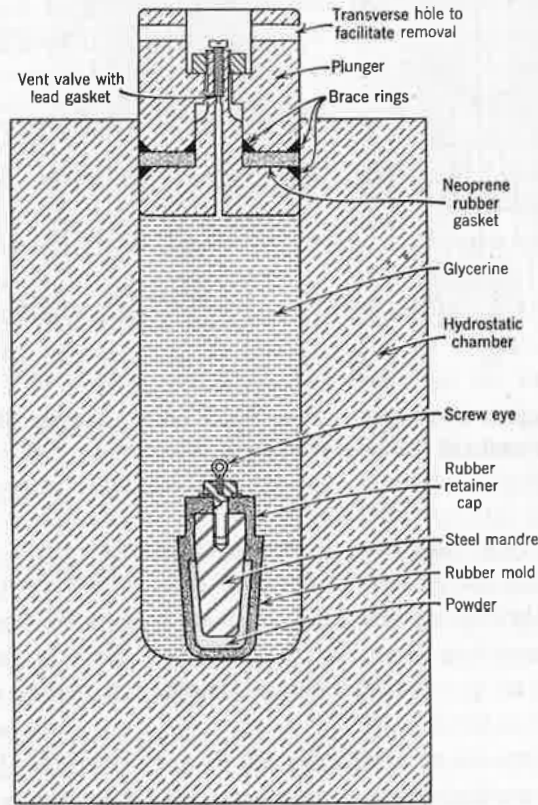


Fig. 3.12. Laboratory hydrostatic molding chamber with crucible mold in place. From reference 1.

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

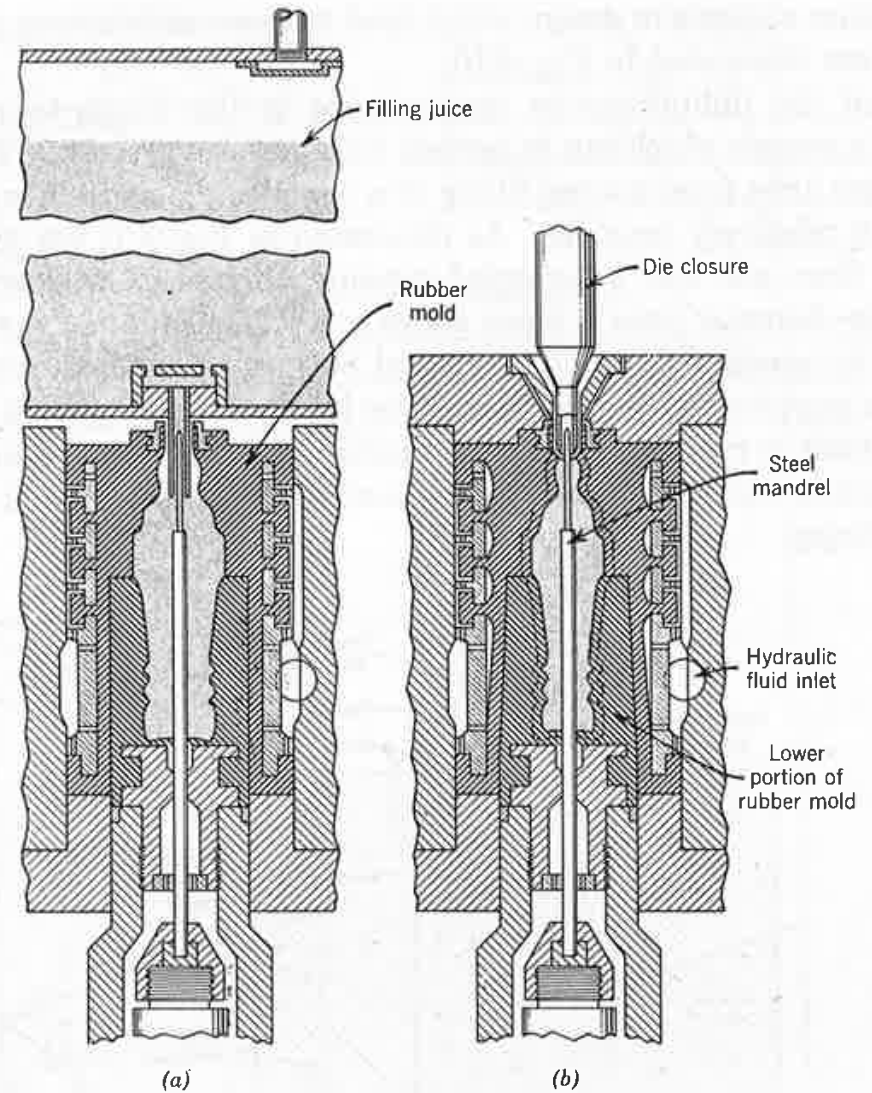
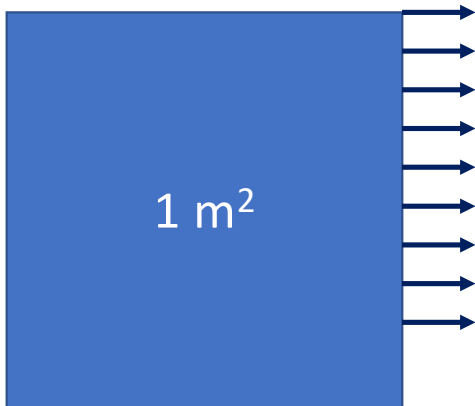


Fig. 3.13. Production hydrostatic rubber mold for spark plug blank being (a) filled with powder and (b) compressed. From reference 1.

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

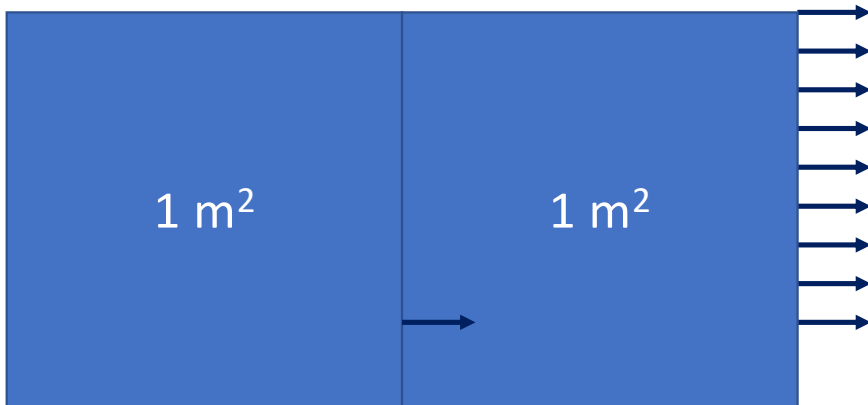
c'est l'énergie de surface ou d'interface  $\gamma$  (J/m<sup>2</sup>).

Notez que 1 J/m<sup>2</sup> = 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):



Les surfaces et interfaces sont des lieux d'énergie locale plus élevée car les liaisons atomiques  $\gamma$  sont généralement moins stables. Leur création est donc accompagnée d'un excédent d'énergie:  
c'est l'énergie de surface ou d'interface  $\gamma$  (J/m<sup>2</sup>).

Notez que 1 J/m<sup>2</sup> = 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):

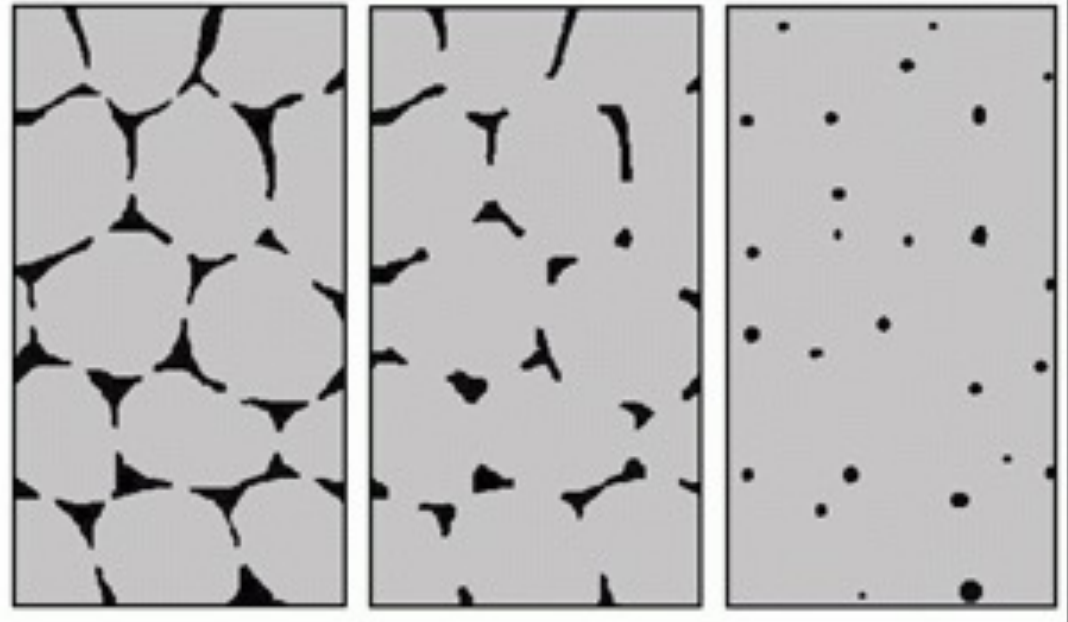


Il faut, pour créer 1 m<sup>2</sup> de surface, tirer sur 1 m avec une force  $F = \gamma$  (J/m<sup>2</sup>) =  $\gamma$  (N/m)

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



**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/>

## Chapitre 2 – Les Céramiques68

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

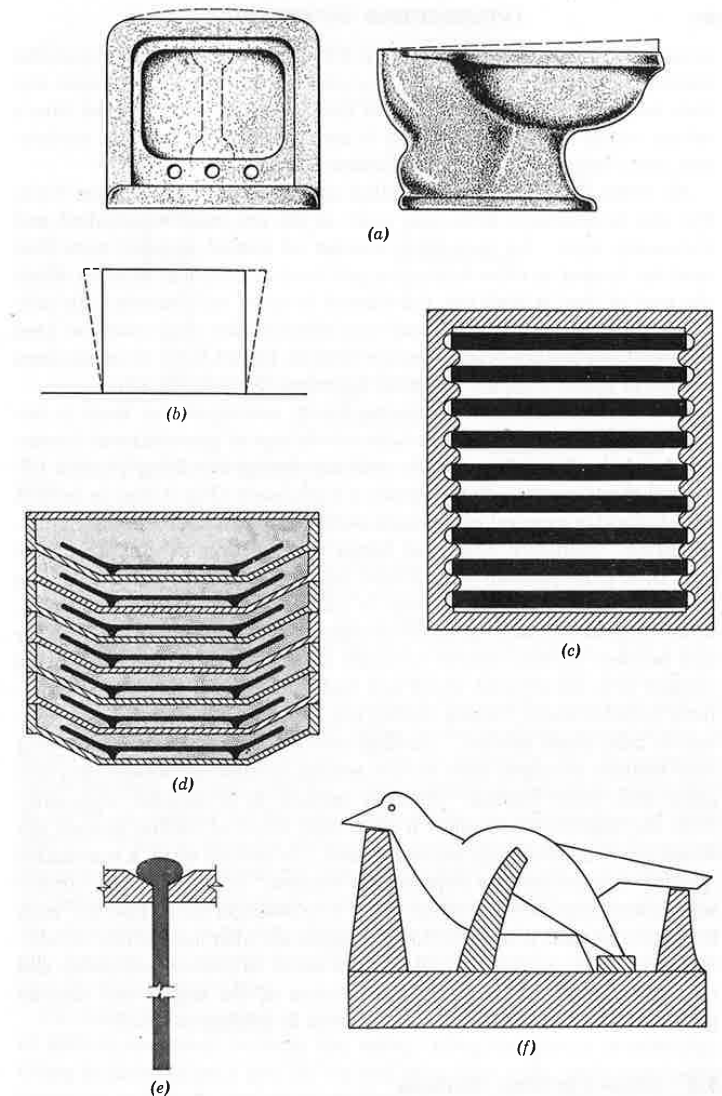
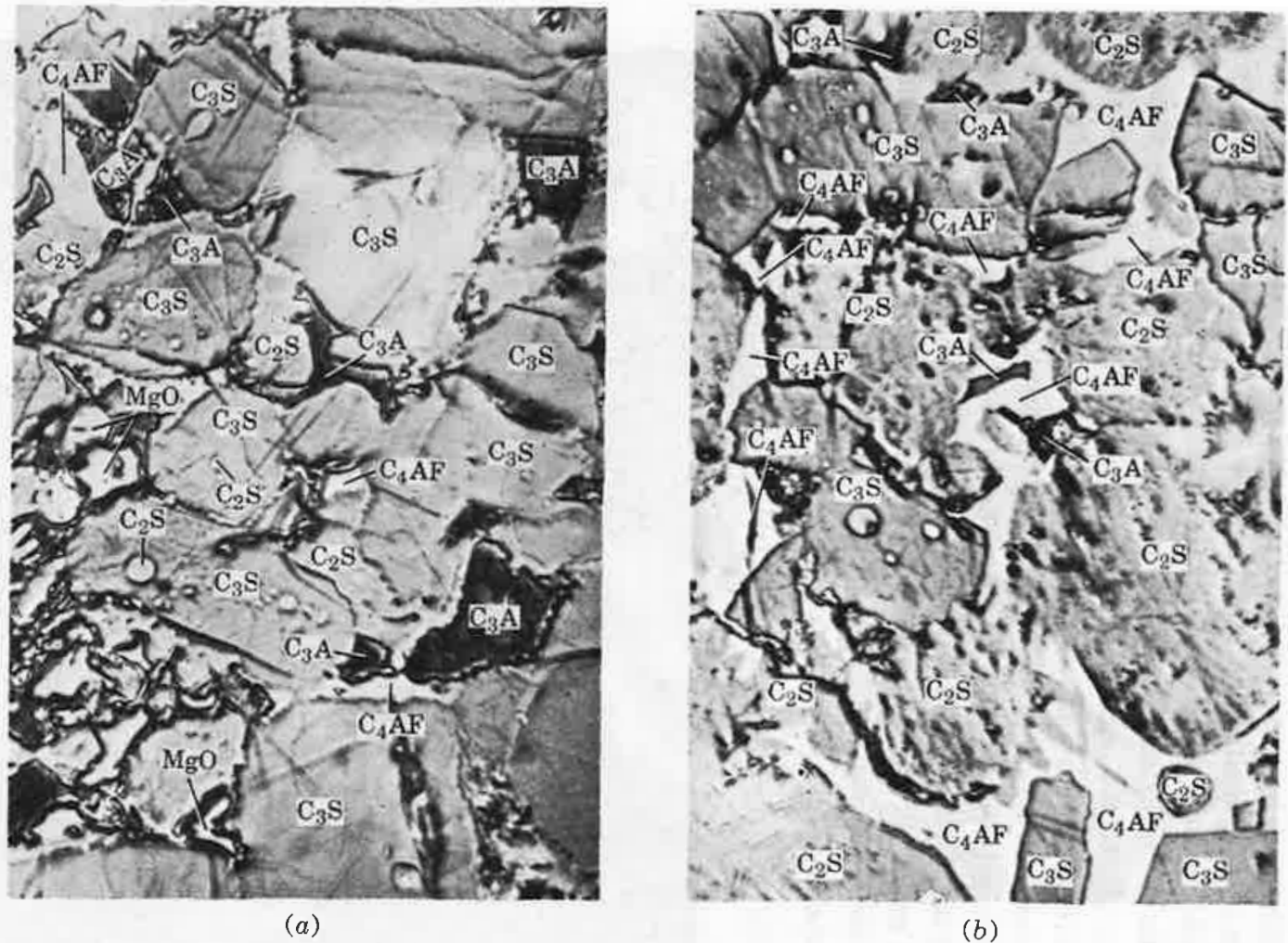


Fig. 3.23. Setting ware for firing: (a) settling to form square edge, (b) adjusting for setting friction, (c) tile setter, (d) saggars for plates, (e) suspended rod, (f) supported sculpture.

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



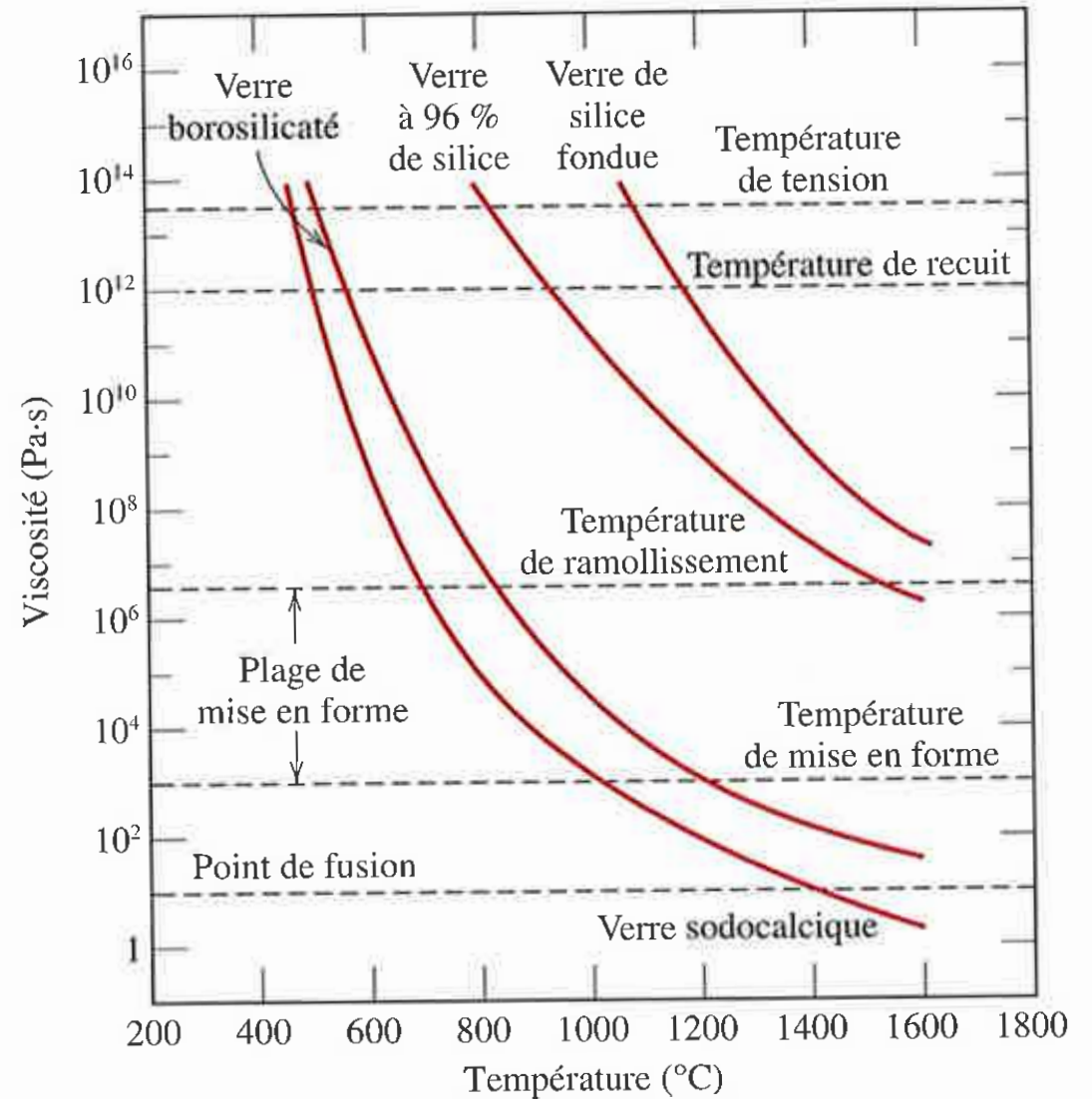
Source: W.D. Kingery, Introduction to Ceramics 1<sup>st</sup> Ed., Wiley, NY, 1960

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  $\text{C}_3\text{S}$ , dark gray phase  $\text{C}_3\text{A}$ , light gray phase  $\text{C}_2\text{S}$ , white phase mainly  $\text{C}_4\text{AF}$ ), 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  $\text{C}_3\text{S}$ , light gray  $\text{C}_2\text{S}$ , black  $\text{C}_3\text{A}$ , white  $\text{C}_4\text{AF}$ ). Courtesy Portland Cement Association.

## 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.

## 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.

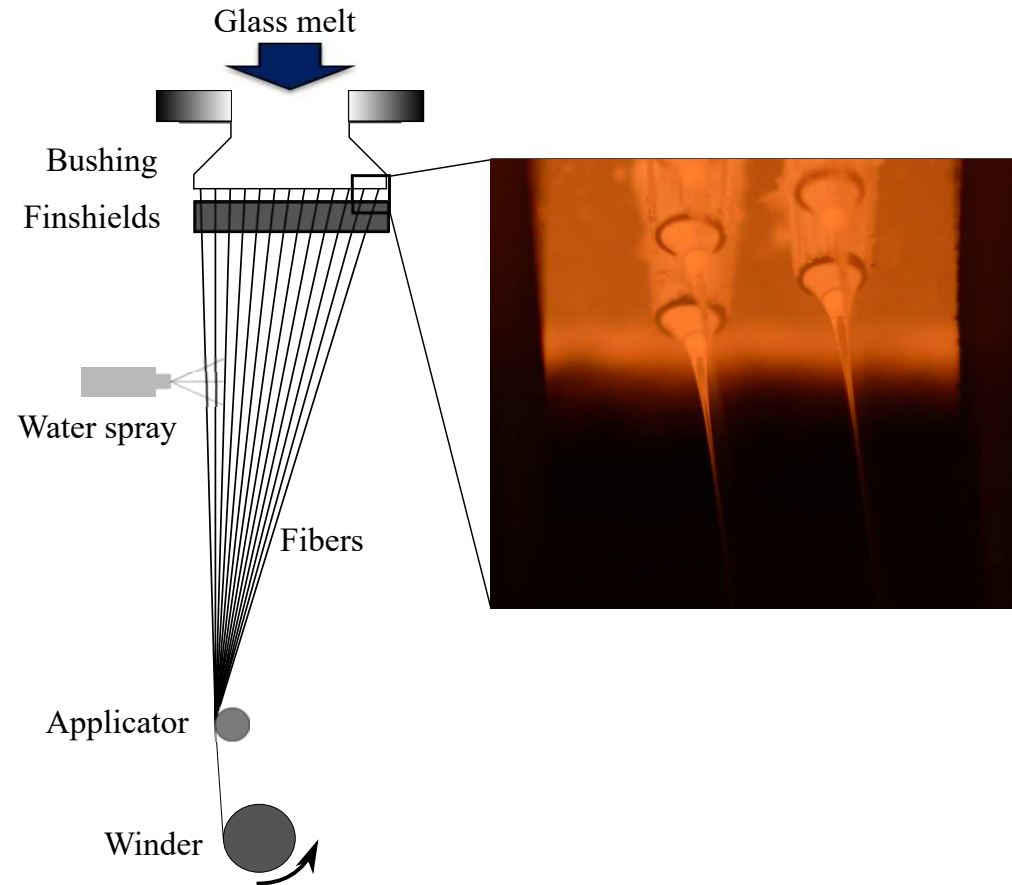


Figure 1.4: Overall schematic view of a bushing position (left) and detailed view of four tips and the corresponding forming fibers (right).

## 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/>

[aussi](#)

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

<https://www.youtube.com/watch?v=XxgIEeIBCfo>

Chapitre 2 – Les Céramiques72



Roberto Niederen

200  Glasi  
JAHRE Hergiswil  
1817 BIS 2017  
GLAS MIT CHARAKTER

Home

Glasi-WebShop

[Startseite](#) / [Vue et activité](#) / Soufflez votre propre boule de verre

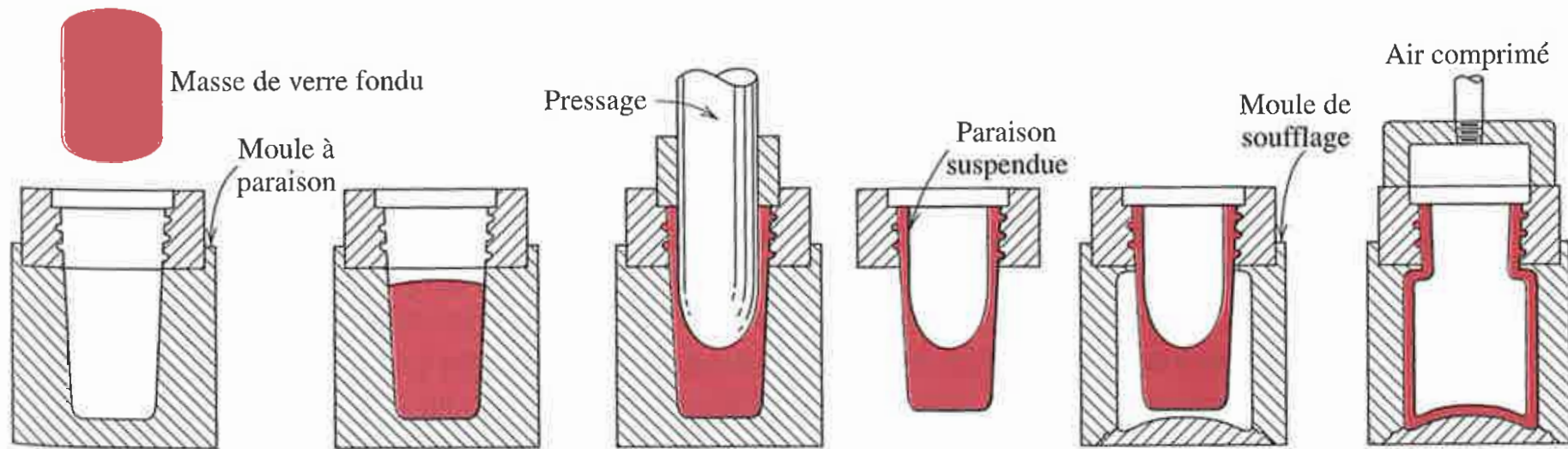
### Soufflez votre propre boule de verre



**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.

## 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.

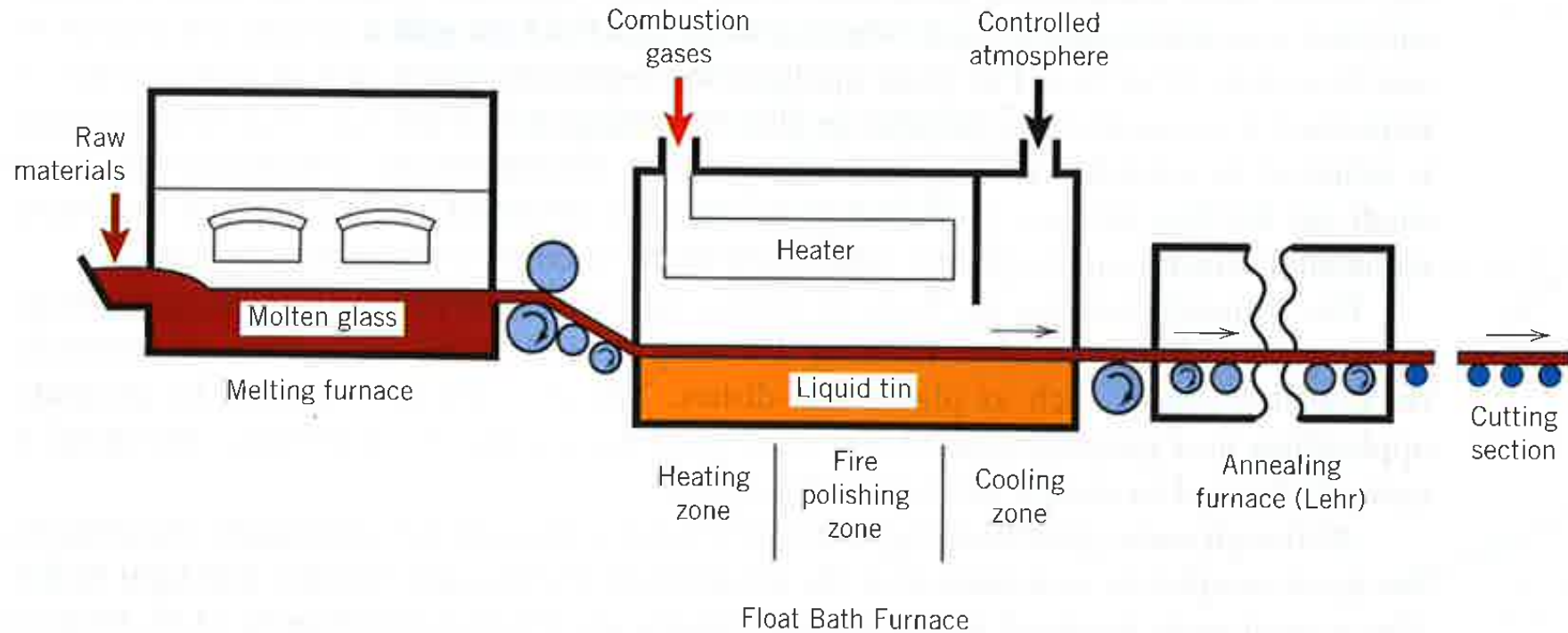
Aussi:

[https://www.youtube.com/watch?v=A\\_M8WBJMcM0](https://www.youtube.com/watch?v=A_M8WBJMcM0)

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

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

## 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>

## EPFL Les contraintes thermiques

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  $\alpha$  est le coefficient de dilatation thermique du solide, la contrainte  $\sigma$  sera:

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

(où le coefficient de Poisson  $\nu$  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.

## EPFL Les contraintes thermiques

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 ?

## EPFL Les contraintes thermiques

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

$E$  : 74 GPa

$\nu \approx 0.25$

$\alpha$  :  $8.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

$(T_1 - T_2)$  : 200K

Et donc on a

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

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).

## EPFL Les contraintes thermiques

*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  $\Delta T$  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 rompt 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 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.

## EPFL Les contraintes thermiques

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 accommoder 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.

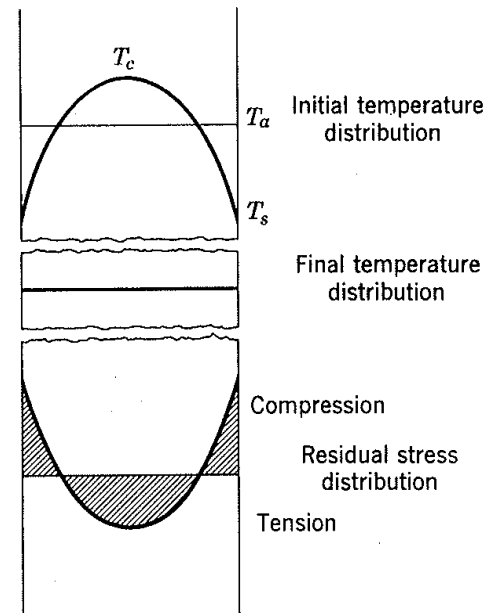


Fig. 18.6. Initial temperature distribution, final temperature distribution, and resulting residual stresses in tempered glass.

## EPFL Les contraintes thermiques

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:

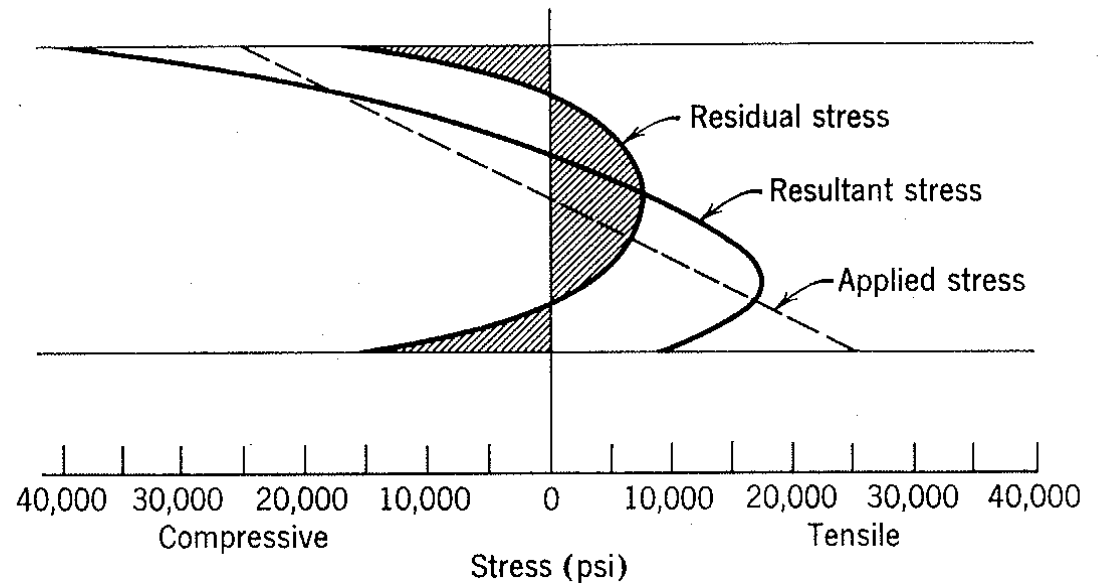


Fig. 18.7. Residual stress, applied stress, and resultant stress distribution for transverse loading of a tempered glass plate.

<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  $\text{Na}^+$ ) par un autre ion plus gros (exemple  $\text{K}^+$ ) ou un ion ( $\text{Mg}^{++}$ ) par deux ions de même charge ( $2 \text{Li}^+$ ). 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

## Rappel: la mécanique de la rupture

Souvenez-vous que la rupture est amorcée quand

$$K = \sigma Y \sqrt{\pi a}$$

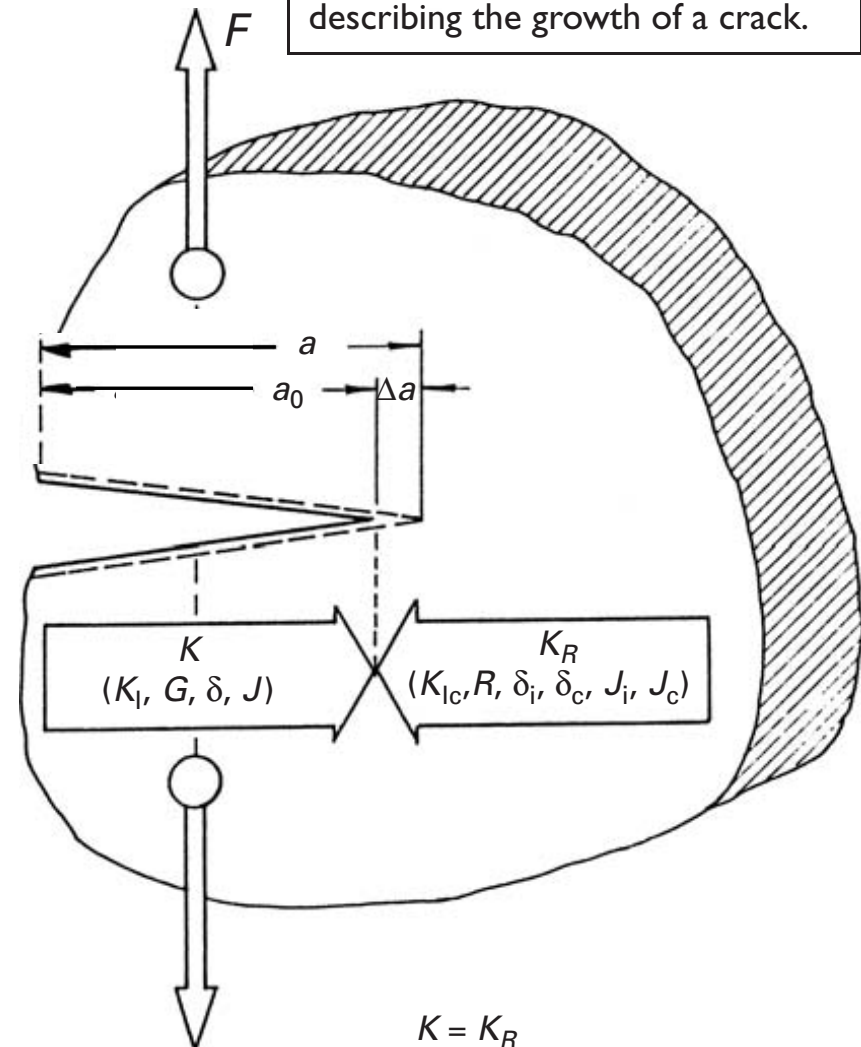
où  $Y$  est fonction de la géométrie et (faiblement mais quand même souvent) de  $a$

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.

**Fig. 7.26** Different parameters describing the growth of a crack.

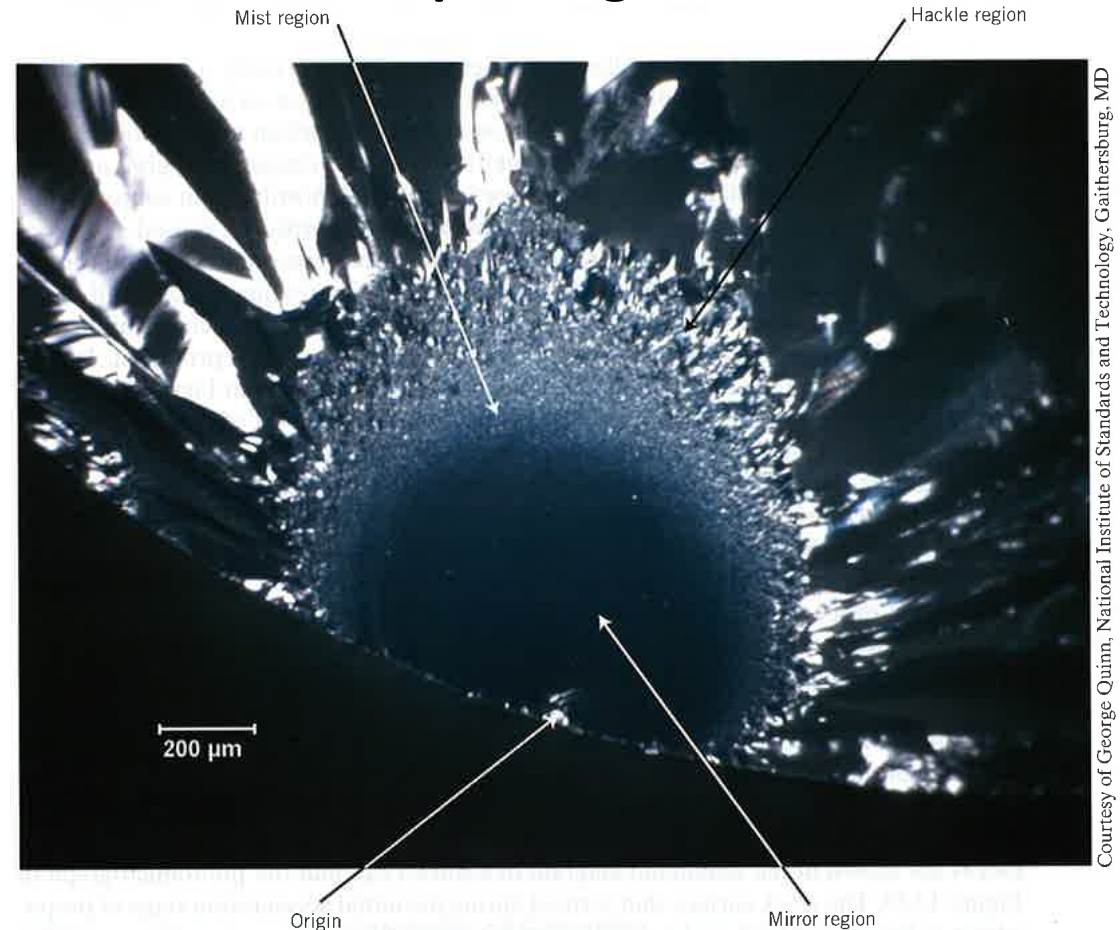


## Faciès de rupture classique d'une céramique fragile

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 (= *failure analysis*).

Source: W.D. Callister Jr. & David G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering*, Global Edition based on 10<sup>th</sup> 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  $\sigma$ , la formation d'une microfissure.

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

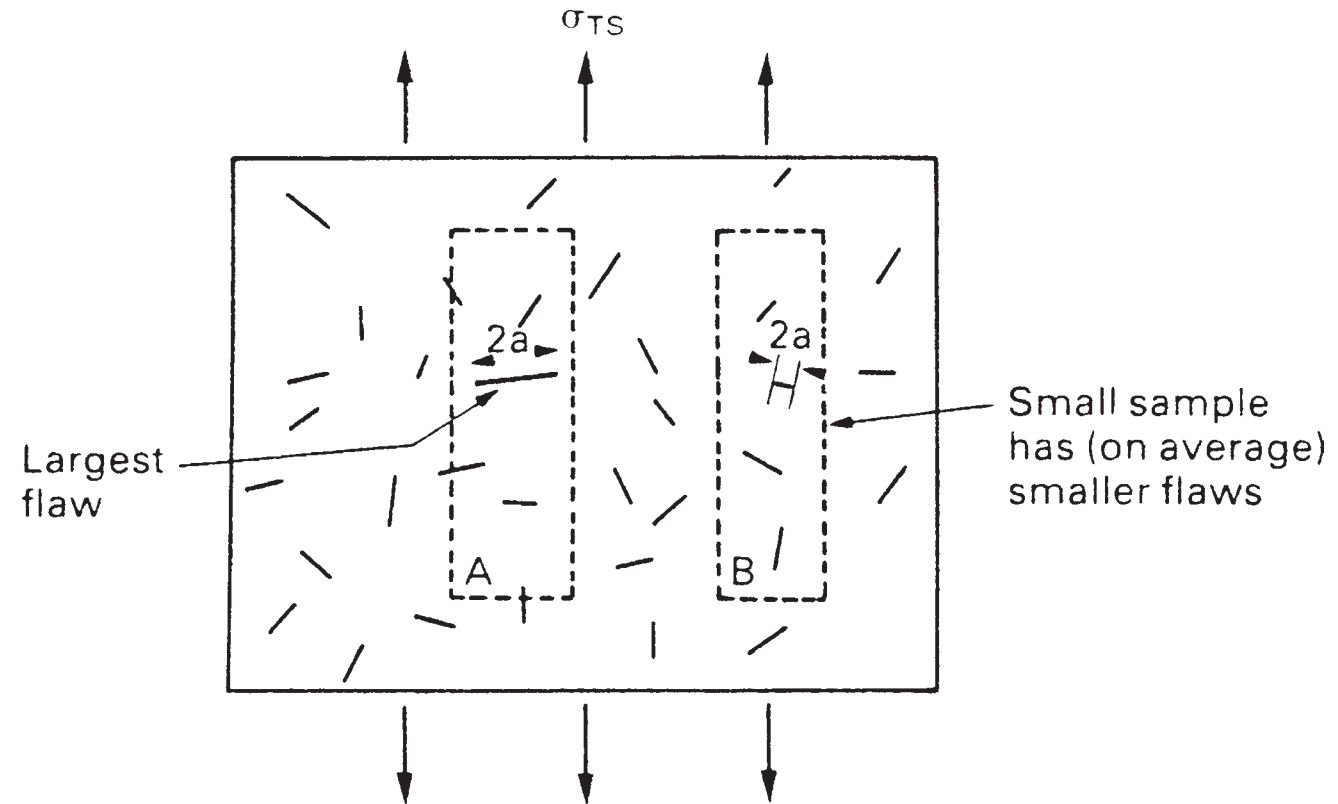
$$K = \sigma Y \sqrt{\pi a} . \text{ De ce fait sa résistance mécanique sera } \sigma = \frac{K}{Y \sqrt{\pi a}}$$

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 statistiquement 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

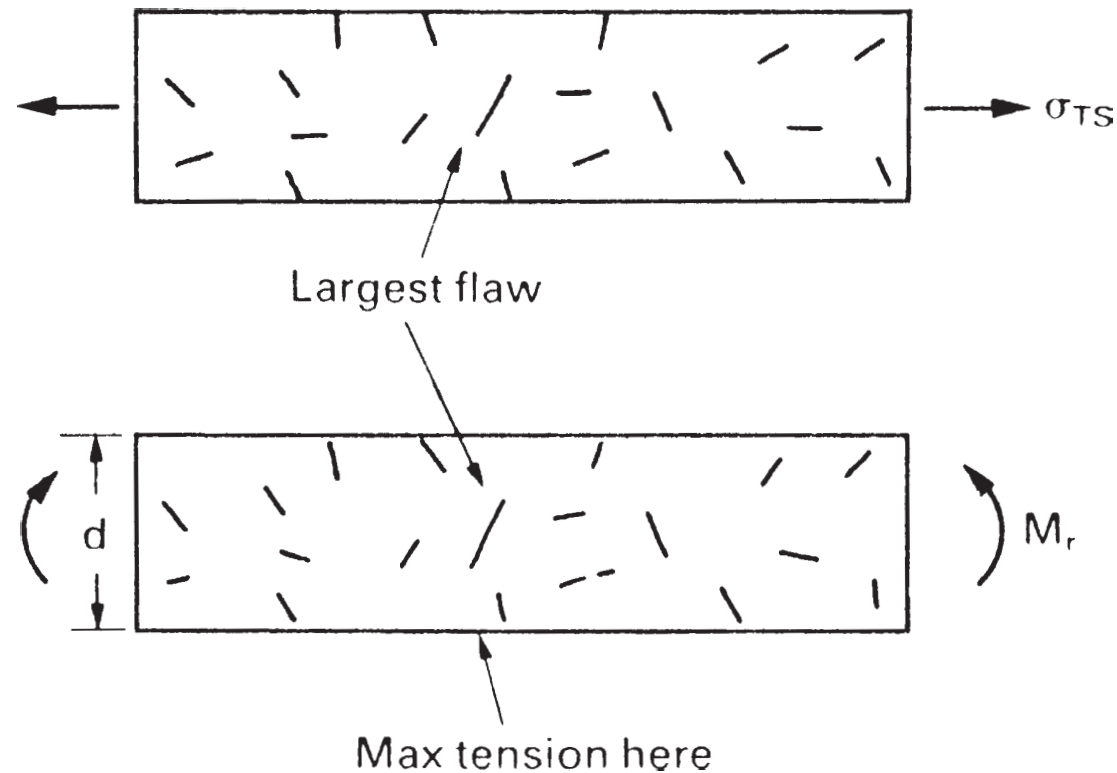
La contrainte à rupture dépend alors du volume du matériau, car plus son volume est grand, plus grande sera la probabilité de trouver un défaut de taille élevée:



**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.

## 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

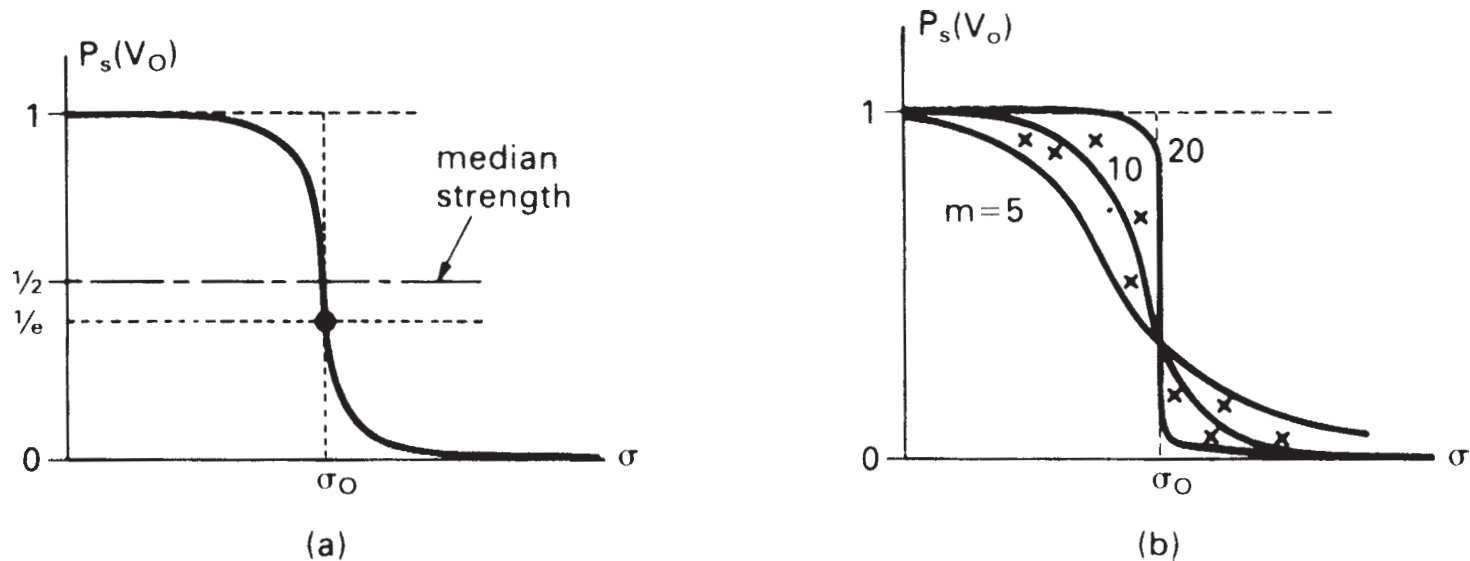


**Fig. 18.2.** Ceramics appear to be stronger in bending than in tension because the largest flaw may not be near the surface.

## 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.

## Notion de base : la statistique de Weibull

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

$$\sigma = \frac{K_c}{Y\sqrt{\pi a}} \quad (6-59.2)$$

au défaut ayant la plus grande valeur de  $Y\sqrt{\pi a}$  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  $\sigma$  uniforme sur cette union de deux volumes, la probabilité  $S(V, \sigma)$  qu'elle survive à la contrainte  $\sigma$  est le produit des probabilités de survie 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  $V_1, V_2, \dots, V_N$ , on pourra de même écrire:

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

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

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

## Notion de base : la statistique de Weibull

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 mais en remplaçant les volumes par des surfaces peut être répété pour conclure, de façon analogue, que:

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

où  $A$  est l'aire totale de la pièce considérée et  $\Psi$  une fonction de  $\sigma$ .

## Notion de base : la statistique de Weibull

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

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

où  $K$  est une constante et  $\sigma_u$  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  $\sigma_u = 0$ , 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).

## Notion de base : la statistique de Weibull

Il est fréquent de séparer  $K$ , dont l'unité est le  $\text{MPa}^{-m} \cdot \text{m}^{-3}$ , en deux paramètres, à savoir (i) une contrainte de référence  $\sigma_0$  placée sous l'exposant et la contrainte et (ii) un volume de référence  $V_0$  placé sous  $V$ , chacun de  $\sigma$  et  $V$  étant ainsi adimensionalisé séparément. On écrit alors, pour une contrainte appliquée  $\sigma$  uniforme sur une pièce de volume  $V$ , la loi de Weibull à deux paramètres comme suit :

$$\ln [S_{(\sigma,V)}] = -\frac{V}{V_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m \quad \text{ou} \quad S_{(\sigma,V)} = e^{-\frac{V}{V_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m}.$$

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'une, à savoir  $K = [V_0 (\sigma_0)^m]^{-1}$ .  $V_0$  et  $\sigma_0$  donc viennent par paire pour un matériau donné.

De même pour des défauts de surface on écrit généralement :

$$\ln[S_{(\sigma,A)}] = -\frac{A}{A_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m \quad \text{ou} \quad S_{(\sigma,A)} = e^{-\frac{A}{A_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m}$$

où  $A_0$  est une aire de référence. Ici aussi il y a une seule «vraie» constante:  $[A_0 (\sigma_0)^m]$ .

## 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:

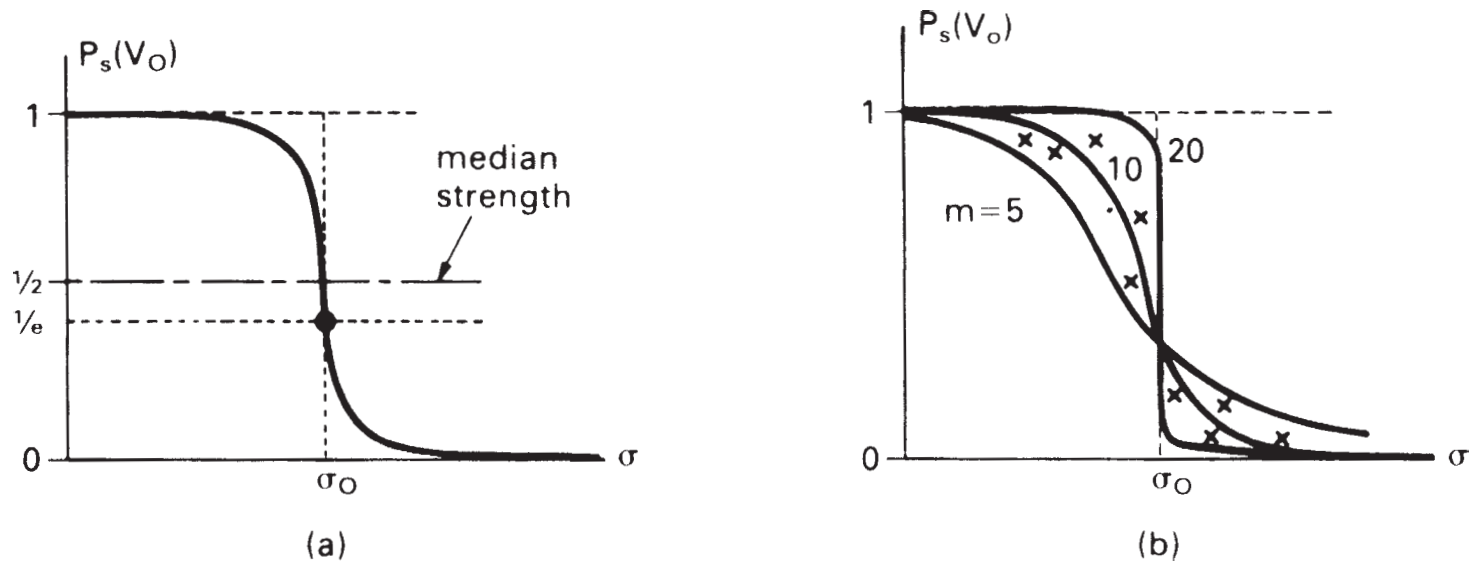
$$F_{(\sigma,V)} = 1 - S_{(\sigma,V)} = 1 - e^{-\frac{V}{V_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m}$$

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

$$F_{(\sigma,A)} = 1 - S_{(\sigma,A)} = 1 - e^{-\frac{A}{A_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m}$$

## Notion de base: la résistance mécanique statistique

Notez que  $\frac{V}{V_0} \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m = 1$  ne correspond pas à  $F = S = \frac{1}{2}$  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.

## Notion de base : la statistique de Weibull

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  $\sigma$ , 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  $\Delta V$  au sein de  $V$  est l'exponentielle de la somme des exposants correspondants. Celle-ci devient, pour  $\Delta V$  infiniment petit, l'exponentielle, non de la somme mais, de l'intégrale de  $\sigma dV$  :

$$S_{(\sigma,V)} = \prod_{i=1}^N S_{(\sigma_i, V_i)} = e^{-\sum_{i=1}^N \left[ \frac{V_i}{V_0} \left( \frac{\sigma_i}{\sigma_0} \right)^m \right]} =_{(N \rightarrow \infty)} e^{-\int_V \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \frac{dV}{V_0}}$$

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 proportionnellement 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, proportionnelle à la contrainte maximale,  $\sigma_{\max}$ , du champ de contrainte au sein de la pièce (elle même proportionnelle à la contrainte ou charge appliquée, selon), élevée à la puissance  $m$ . De là on peut écrire la statistique de Weibull ainsi:

$$S_{(\sigma,V)} = e^{-\int_V \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m \frac{dV}{V_0}} = e^{-k_m \frac{V}{V_0} \left(\frac{\sigma_{\max}}{\sigma_0}\right)^m}$$

où  $k_m$  est une constante adimensionnelle 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 extrêmes (outer span).

## Notion de base : la statistique de Weibull

Notez que la probabilité de rupture diminuant avec la valeur de la contrainte appliquée et  $\sigma_{\max}$  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  $\sigma_{\max}$ , 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 :

$$S(\sigma, A) = e^{-\int_A \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m \frac{dA}{A_0}} = e^{-k_m \frac{A}{A_0} \left(\frac{\sigma_{\max}}{\sigma_0}\right)^m}$$

## Notion de base : la statistique de Weibull

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  $\sigma_{\max}$  du matériau menés sur  $N$  échantillons identiques. Puis on classe les  $N$  valeurs mesurées par ordre de  $\sigma_{\max}$  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 :

$$F_x(X) = P(x \leq X),$$

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  $X+\Delta X$ , est de

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

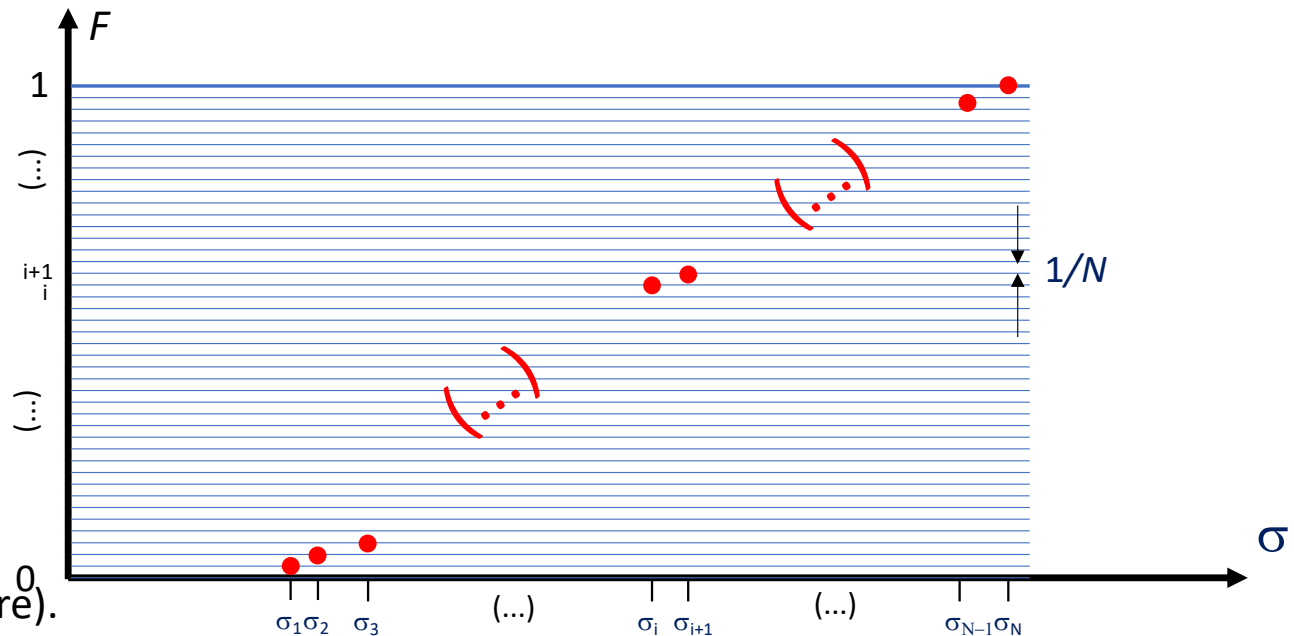
La fonction de *distribution de la probabilité* (continue)  $f_x(X)$ , qui est souvent utilisée en probabilité, est la dérivée de la distribution de probabilité cumulative:  $f_x(X) = dF_x(X)/dX$ .

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

## 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  $\sigma_i$ . Rangeons-les par ordre de contrainte à rupture croissante:  $\sigma_1 \leq \sigma_2 \leq \dots \leq \sigma_i \leq \sigma_{i+1} \leq \dots \leq \sigma_{N-1} \leq \sigma_N$ . Assignons, du fait que  $N$  est grand\*, une probabilité  $1/N$  à chaque mesure; la probabilité que la contrainte à rupture  $\sigma$  soit inférieure ou égale à  $\sigma_i$  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  $\sigma$ .

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).



## Notion de base : la statistique de Weibull

Si la statistique de Weibull :

$$S_{(\sigma,V)} = e^{-\int_V \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m \frac{dV}{V_0}} = e^{-k_m \frac{V}{V_0} \left(\frac{\sigma_{\max}}{\sigma_0}\right)^m}$$

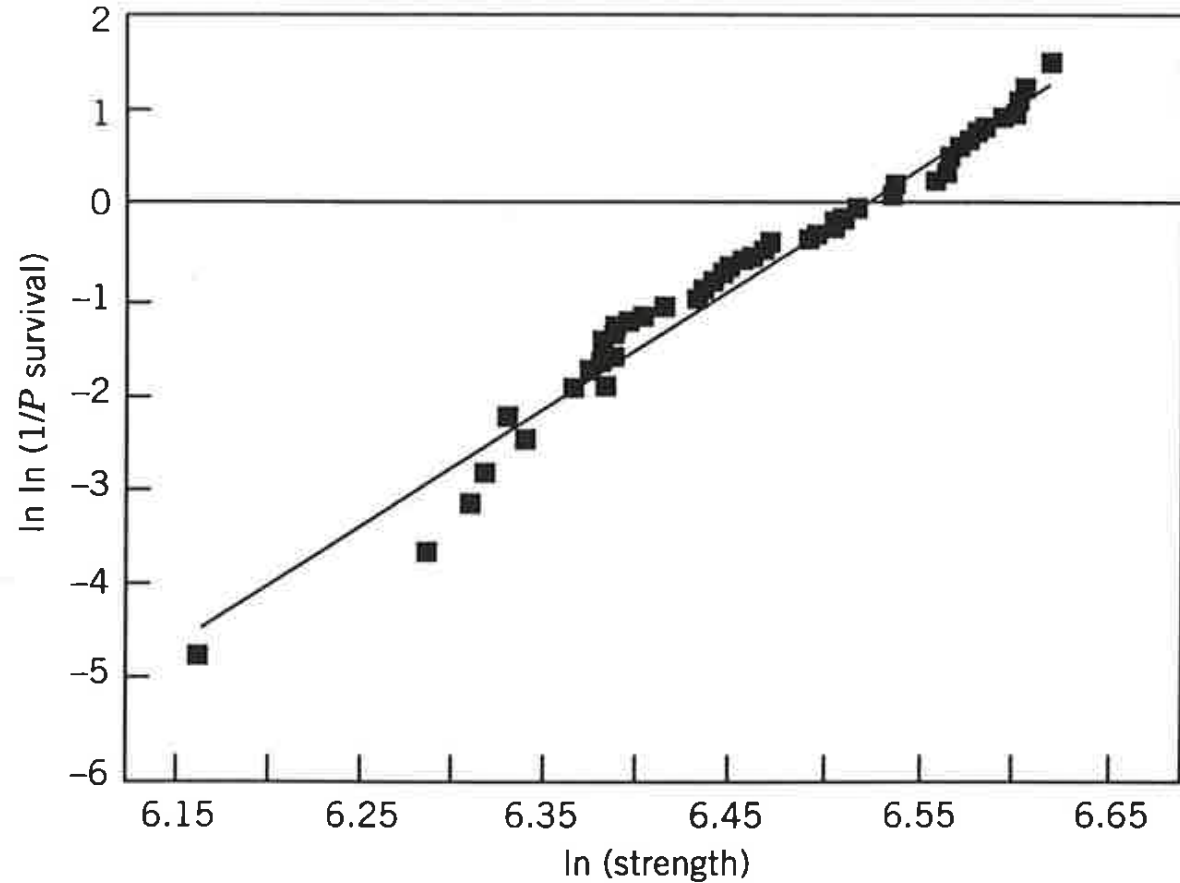
est obéie, quand on fait un graphe de  $\ln(\ln(1/S))$  en fonction de  $\ln(\sigma_{\max})$  on obtient une droite de pente  $m$ . Son intersection avec l'axe des ordonnées ( $\ln(\ln(1/S))$  à  $\ln(\sigma_{\max}) = 0$ ) est  $-m \ln(\sigma_0) + \ln(k_m V/V_0)$ .

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  $m \ln(\sigma_0) + \ln(k_m A/A_0)$ .

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

## Notion de base : la statistique de Weibull

Un exemple :



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

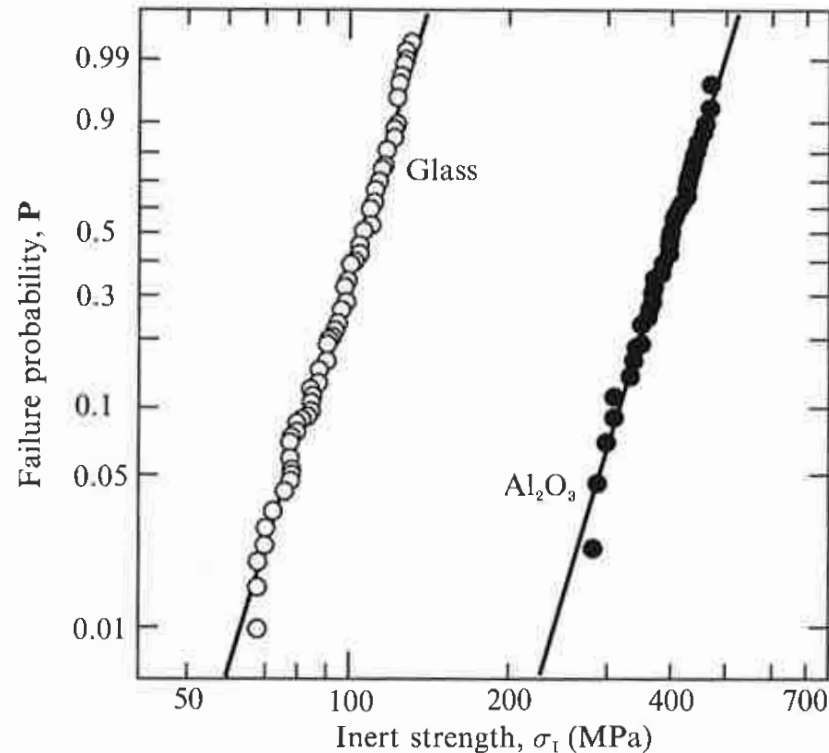
## Notion de base : la statistique de Weibull

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  $F$  ( $F \ll 1$ )

$$-\ln S = k_m \frac{V}{V_0} \left( \frac{\sigma_{\max}}{\sigma_0} \right)^m = -\ln(1-F) \approx F$$

ce qui simplifie souvent le calcul, notamment en conception (car on y veut  $F \ll 1$ ).



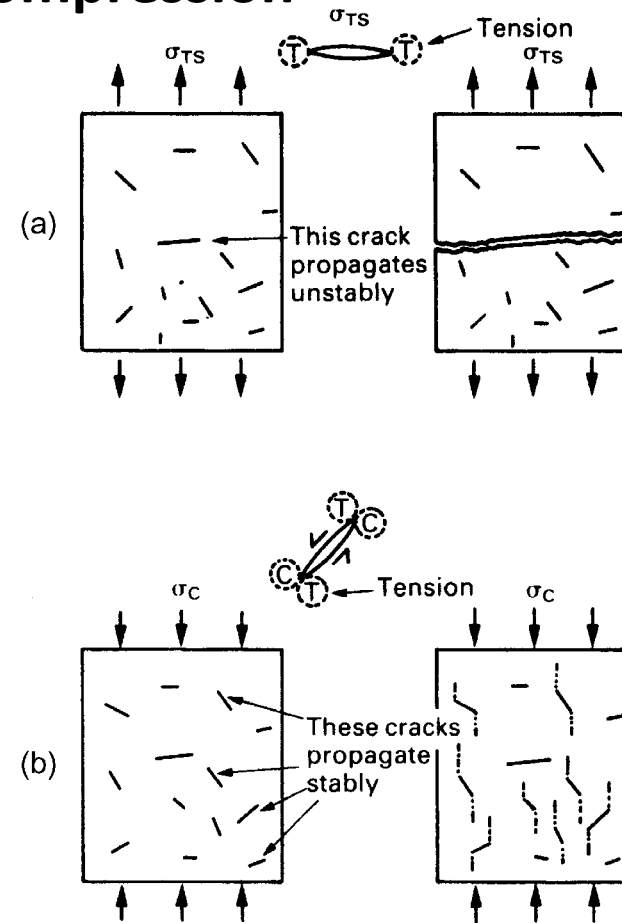
Source: B. Lawn, *Fracture of Brittle Solids*, Second Edition, Cambridge University Press, Cambridge UK, 1993

Fig. 10.2. Weibull diagram for soda-lime glass and a vitreous-bonded polycrystalline alumina (10  $\mu\text{m}$  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.)

## 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.

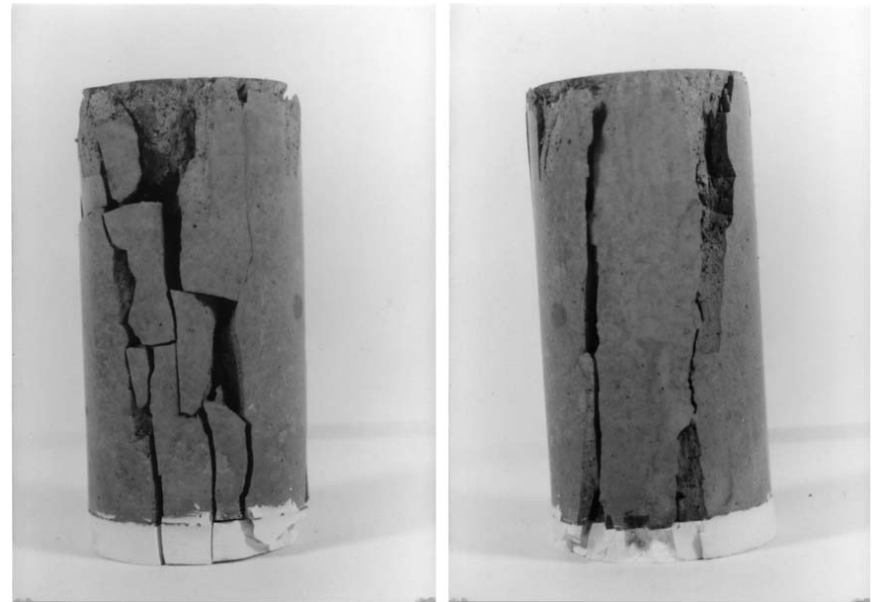
## EPFL Comportement des céramiques en compression

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  $C \approx 15$ .



(a)

## EPFL Fissures et défauts

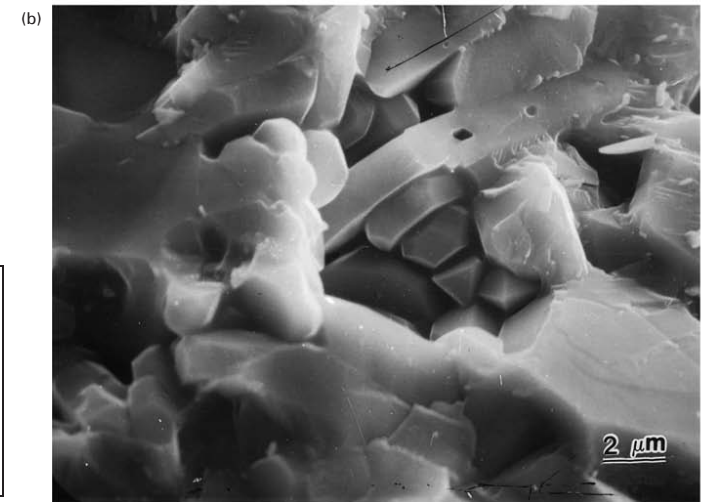
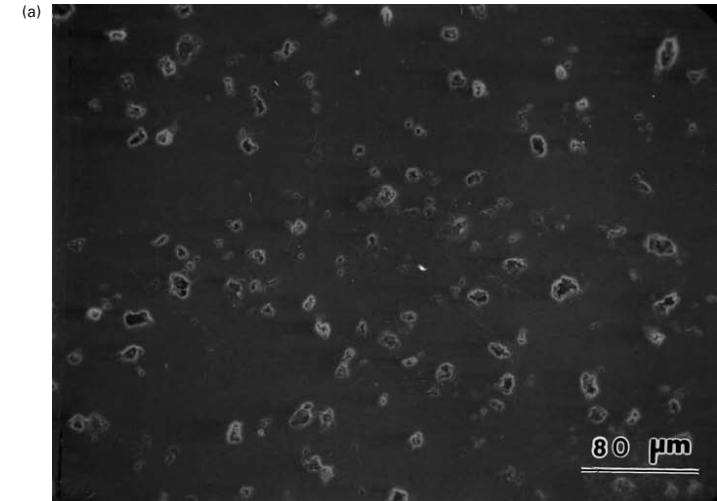


Fig. 9.10. Spontaneous microcracking associated with thermal expansion anisotropy stresses in alumina. Initiation occurs at tensile grain facets, arrest at compressive facets. Note small pores within individual grains. Transmitted light. Width of field 125  $\mu\text{m}$ . (Courtesy P. Chantikul & S.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

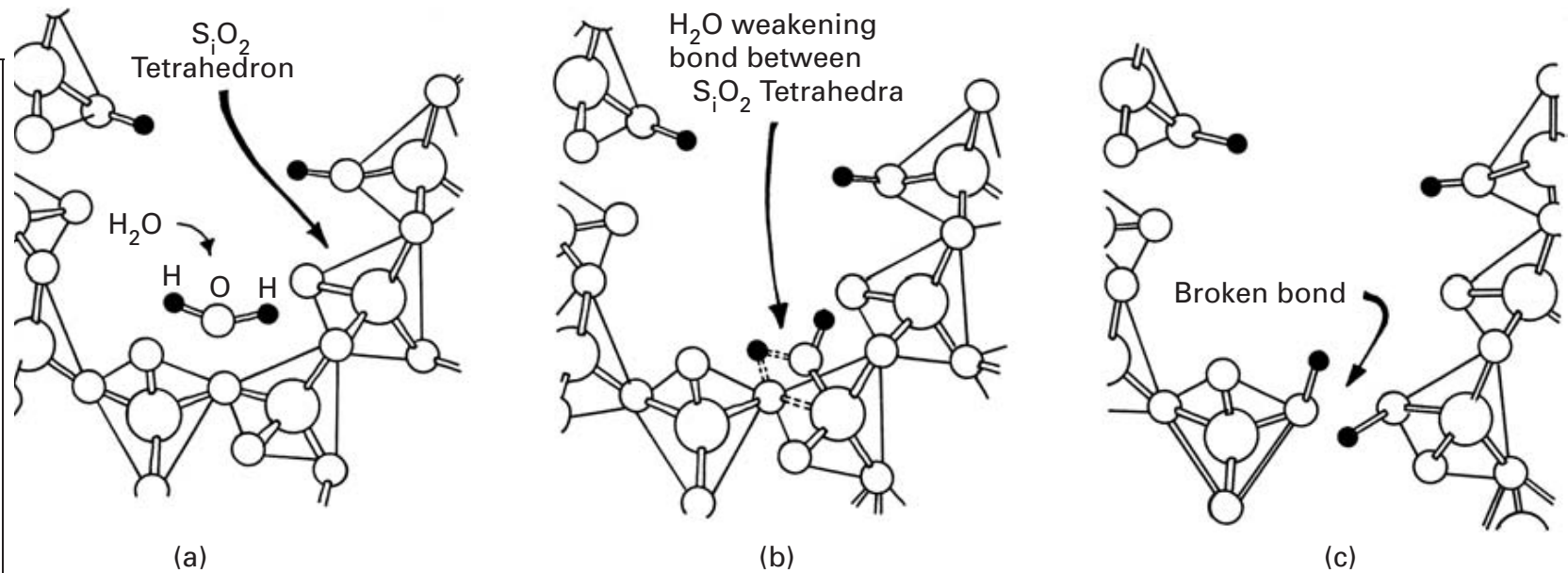
**Fig. 8.31** Voids in AD85 alumina. (a) Scanning electron micrograph of sectioned surface at low magnification. (b) Enlarged view of one void. These voids are larger than the grains.



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

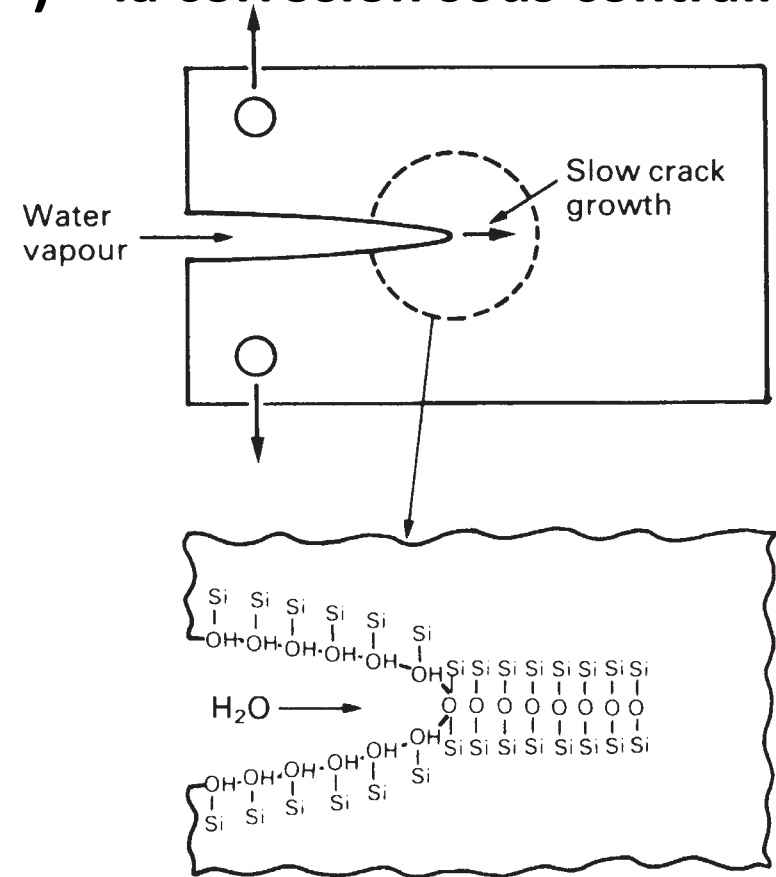
Les oxides peuvent voir leurs liaisons atomiques rompues par des molécules présentes dans leur environnement. L'eau est à cet égard particulièrement néfaste pour la silice.

**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.)



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

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.

## **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:

$$\frac{da}{dt} = (K)^n F(P_{\text{H}_2\text{O}}) e^{\left(-\frac{Q}{RT}\right)} \text{ avec } K = Y\sigma\sqrt{\pi a}$$

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

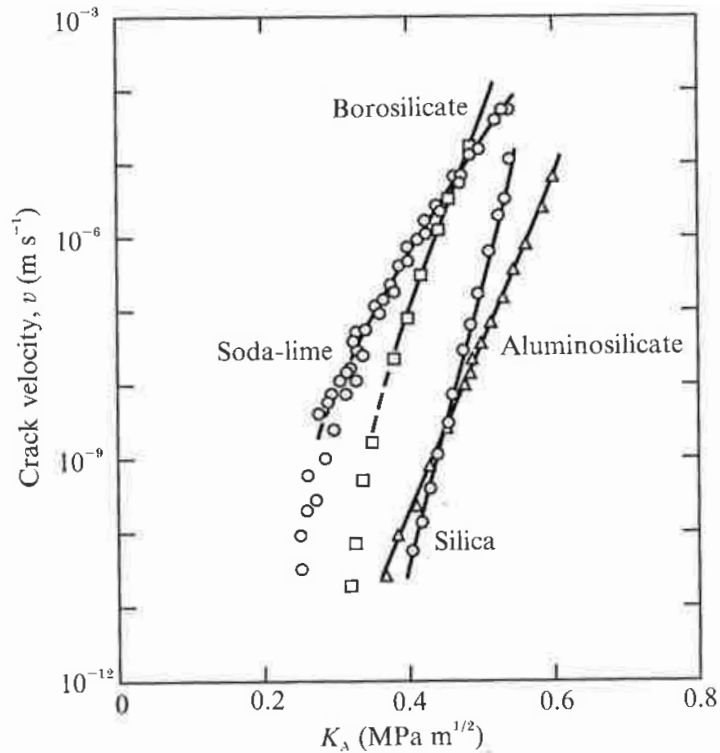


Fig. 5.11. Crack velocity curves for different silicate glasses in water. DCB data (constant load). (After Wiederhorn, S. M. & Bolz, L. H. (1970) *J. Amer. Ceram. Soc.* 53 543.)

(DCB = Double Cantilever Beam)

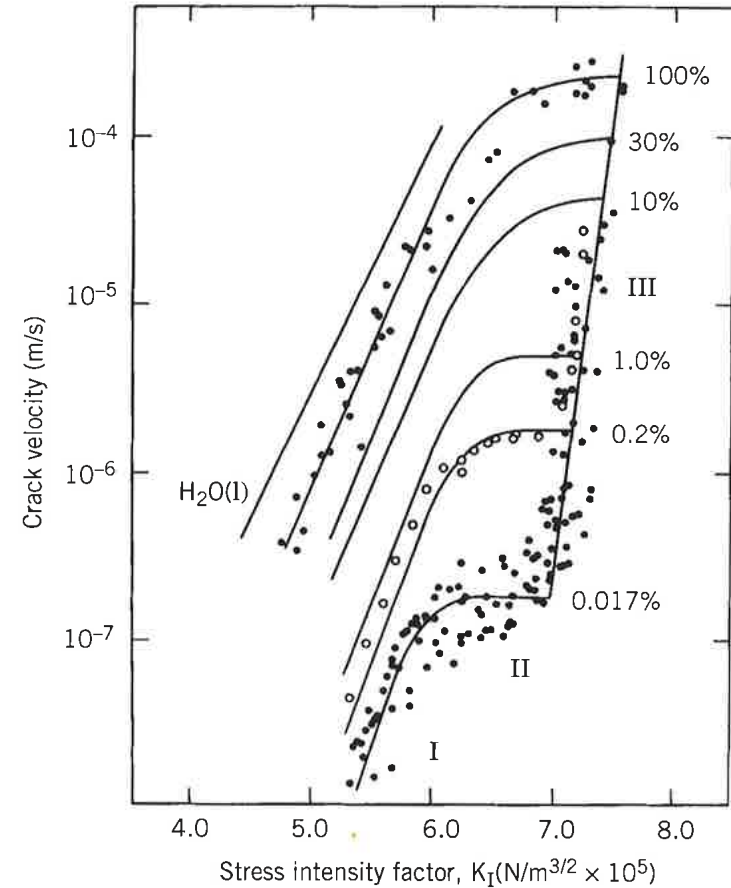


Figure 8.1 Crack velocity in soda-lime-silica glass as a function of stress intensity factor in nitrogen at various values of relative humidity (From S. M. Wiederhorn, “Influence of Water Vapor on Crack Propagation in Soda-Lime Glass,” *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 50, 407–414, 1967. Reprinted by permission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

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

$$\left( \frac{\sigma}{\sigma_{TS}} \right)^n = \frac{t(test)}{t}$$

- 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 généralement un 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 = verre borosilicaté

Gravel = gravier

Portland cement = ciment de Portland

Concrete = béton

Cement = ciment

Glaze = émail ou glaçure ou enduit

Green body = céramique verte

Rocksalt 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.