

Verres et Céramiques

Anne Tanguy

Anne.Tanguy@univ-lyon1.fr

6 séances de cours

2 séances d'exposés + QCM

Introduction

Exemples. Histoire.

I. Définition et Classification

II. Synthèse, Mise en forme

III. Propriétés Mécaniques et Physiques

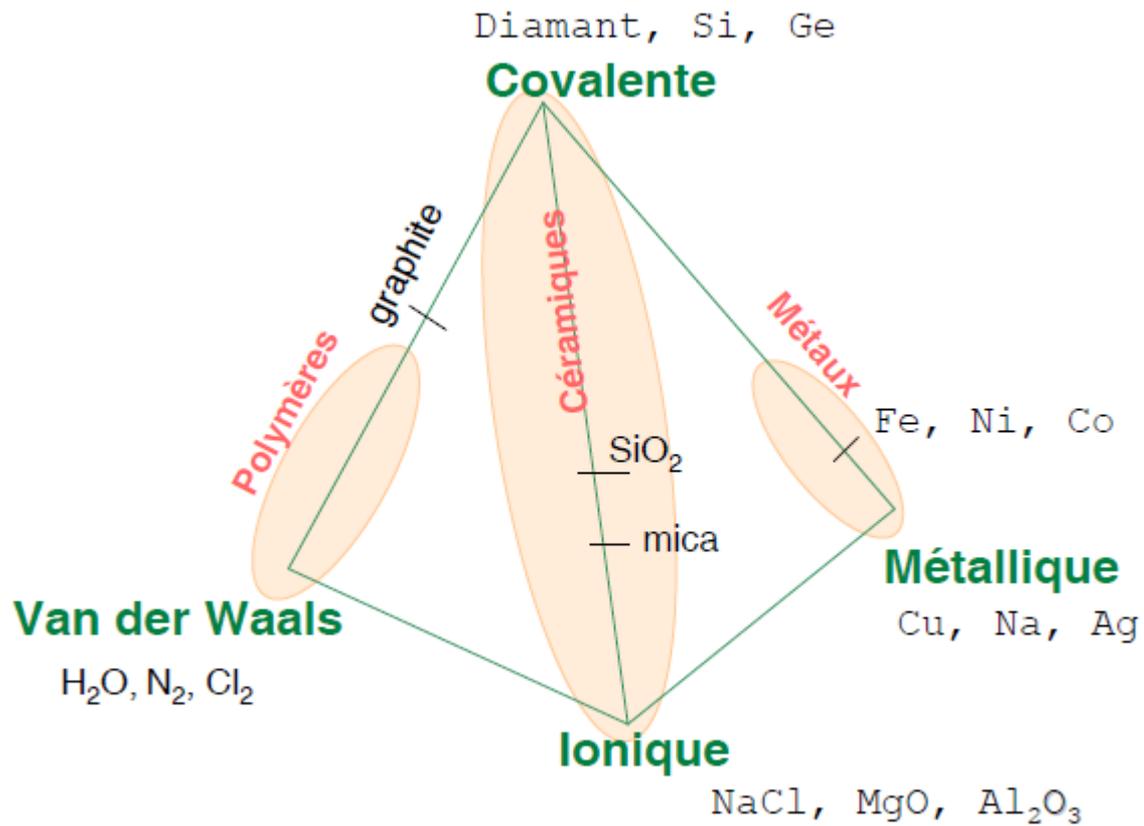
Introduction. Histoire. Exemples.

I. Définition, Classification.

Famille de céramiques	1 ^{ère} étape	2 ^{ème} étape	3 ^{ème} étape
Céramiques Traditionnelles & Techniques	Poudre	Mise en forme	Traitement T
Verres	Poudre	Traitement T	Mise en forme
Bétons / Ciments	Traitement T	Poudre	Mise en forme

<i>Céramiques</i>			<i>Exemples d'Applications</i>
Céramiques de grande diffusion	Céramiques hydratées	Ciment, Plâtre, Bétons,	Bâtiment
	Roches	Granites, marbre, Calcaires	Bâtiment
	Céramiques cuites	Brique, Poteries Porcelaines	Bâtiment, Isolation électrique, habitat
Céramiques dispersées	Fibres de renfort	Fibre de verre Fibre de carbone	Renfort dans les composites polymères
	Particules de renfort	Alumine, Carbure de Silicium, magnésie	Renfort dans les composites polymères et métalliques, ignifugeants
	Particules abrasives	Alumine, Carbure de Silicium, Sialons, carbure de tungstène, diamant...	Polissage, outils de coupe
Céramiques techniques massives		Alumine Nitrure de Silicium Carbure de Silicium Zircone	Pièces de fours à haute température Applications envisagées dans les moteurs
Verres		Verre de silice Verre de Silice	Fenêtres Equipement de la cuisine

Types	Caractéristiques générales	Exemples d'utilisation
Terres cuites	Porosité : 15 à 30 % Émaillées ou non Température de cuisson : 950 à 1050 °C	Briques. Tuiles. Conduits de fumée. Tuyaux de drainage. Revêtements de sols et de murs. Poteries.
Faïences	Porosité : 10 à 15 % Surface émaillée ; opaques Température de cuisson : 950 à 1200 °C	Équipements sanitaires. Vaisselle. Carreaux.
Grès	Porosité : 0,5 à 3 % Surface vitrifiée Température de cuisson : 1100 à 1300 °C	Carreaux de sols. Tuyaux. Appareils de chimie. Équipements sanitaires.
Porcelaines	Porosité : 0 à 2 % Surface vitrifiée ou non ; translucides Température de cuisson : 1100 à 1400 °C	Vaisselle. Appareils de chimie. Isolateurs électriques.



Ceramic	Melting Temp.	Density	Elastic Modulus	Typical Strength		Uses			
				T_m °C	ρ g/cm		E GPa (10^3 ksi)	σ_u , MPa (ksi)	
								Tension	Compression
Soda-lime glass	730 (soften)	2.48	74 (10.7)	≈ 50 (7)	1000 (145)	Windows, containers			
Type S glass (fibers)	970 (soften)	2.49	85.5 (12.4)	4480 (650)	—	Fibers in aerospace composites			
Zircon porcelain	1567	3.60	147 (21.3)	56 (8.1)	560 (81)	High-voltage electrical insulators			
Magnesia, MgO	2850	3.60	280 (40.6)	140 (20.3)	840 (122)	Refractory brick, wear parts			
Alumina, Al ₂ O ₃ (99.5% dense)	2050	3.89	372 (54)	262 (38)	2620 (380)	Spark plug insulators, cutting tool inserts, fibers for composites			
Zirconia, ZrO ₂	2570	5.80	210 (30.4)	147 (21.3)	2100 (304)	High temperature crucibles, refractory brick, engine parts			
Silicon carbide, SiC	2837	3.10	410 (60)	299 (42)	≈ 2000 (300)	Engine parts, abrasives, fibers for composites			
Boron carbide, B ₄ C	2350	2.51	308 (44.6)	—	2900 (420)	Bearings, armour, abrasives			
Silicon nitride, Si ₃ N ₄	1900	3.2	310 (45)	≈ 580 (80)	> 3500 (500)	Turbine blades, fibers for composites, cutting tool inserts			

PRINCIPALES APPLICATIONS DES CERAMIQUES

CERAMIQUES + METAL

Revêtements
Cylindres
Cermets

ABRASIFS

Meules de
Rectification
Poudres

NUCLEAIRE

Combustibles
Modérateurs
Séparateurs
Écrans
thermiques

TERRE CUITE

Tuiles de toit
Briques
Tuyaux

PORCELAINES

Poterie
Sanitaire
Tuiles

ELECTRO- CERAMIQUES

Diélectriques
Haute fréquence
Résistances
Condensateurs
Aimants
Piézos

VERRES

Conteneurs
Plat
Fibres
Optique

OPTIQUE

Lasers
Fenêtres IR
Pigments

REFRACTAIRES

Fours
Sidérurgie
Fabr. Verre
Creusets

INGENIERIE

Moteurs
Échangeurs
Thermiques
Blindages
Radomes
Outils de coupe

Exemples

Monocristal

Verre

Céramique

Cér. vitreuse

SiO_2



Quartz, améthyste...



Al_2O_3



Rubis, saphir,
topaze...

Verre d'alumine
(2004)



Alumine

Alumine vitreuse
(expérimental)



Céramique Jomon, -2500 (Japon)



Porcelaine Ming ~1500 (Chine)



Des briques de terre cuite

Meule carborundum (SiC)



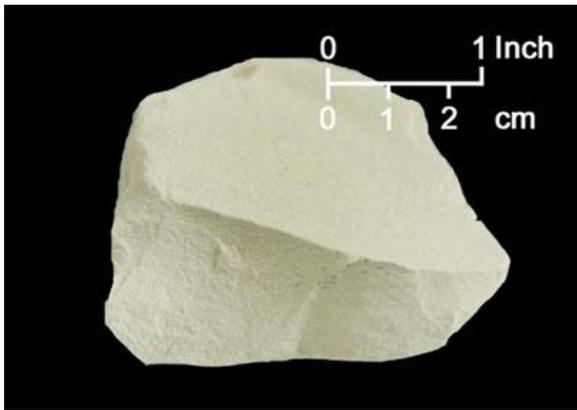
(simple collage des grains)

Filtre FAP
(IBIDEN DPF France)



Hexoloy (Saint Gobain)





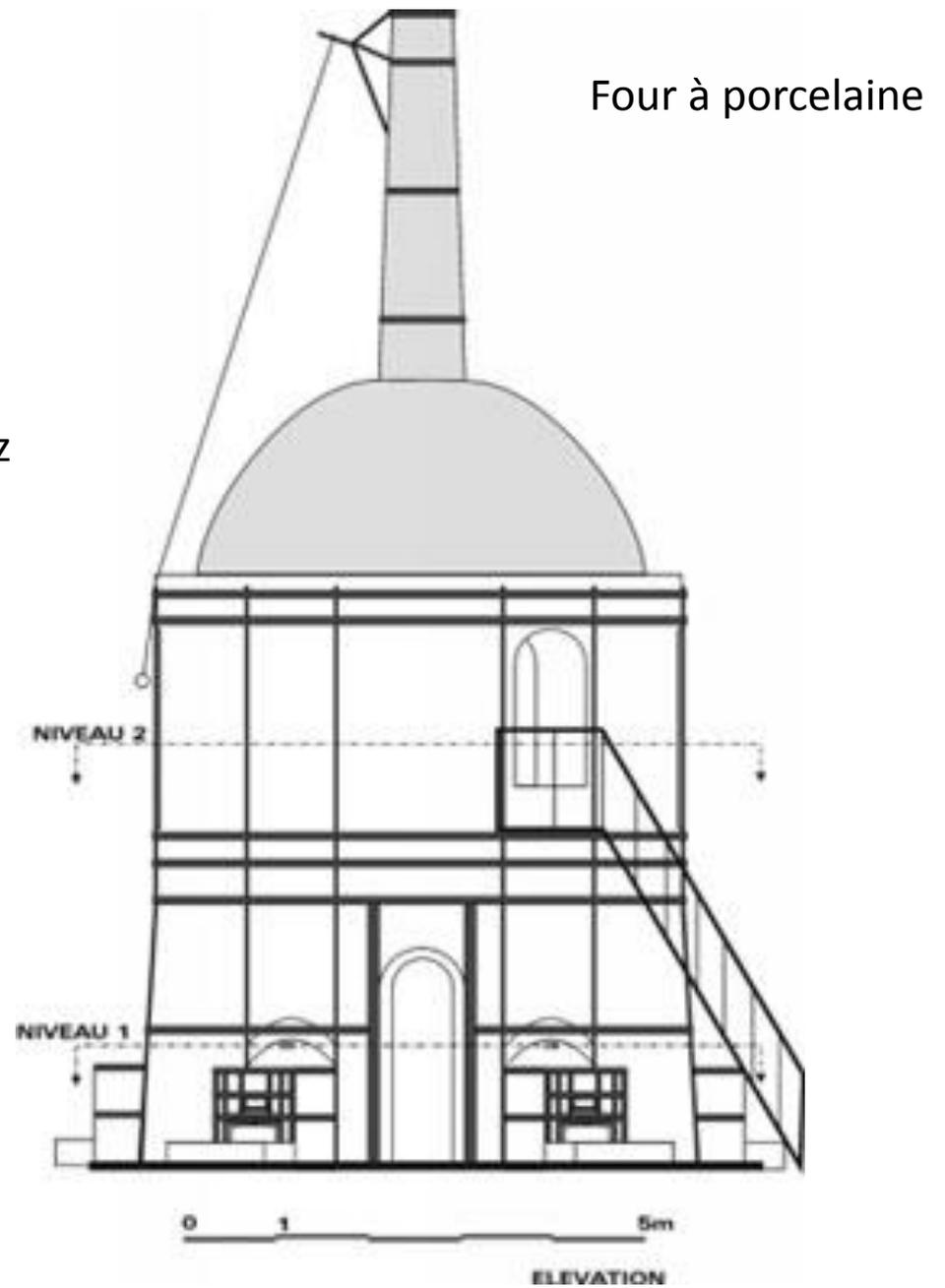
kaolin

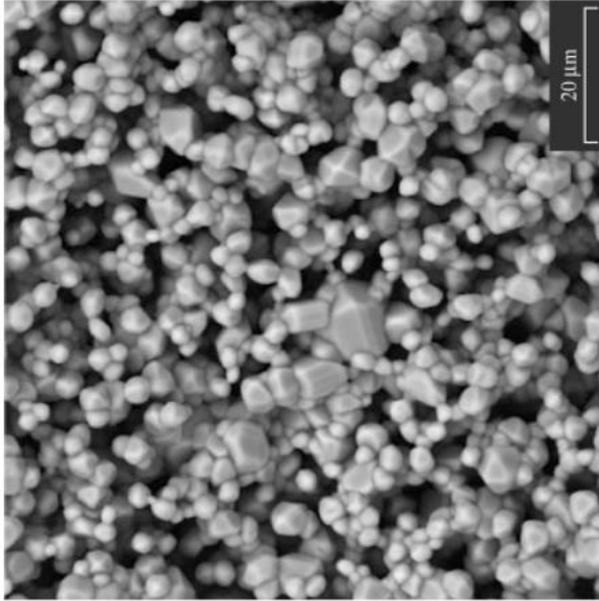


quartz



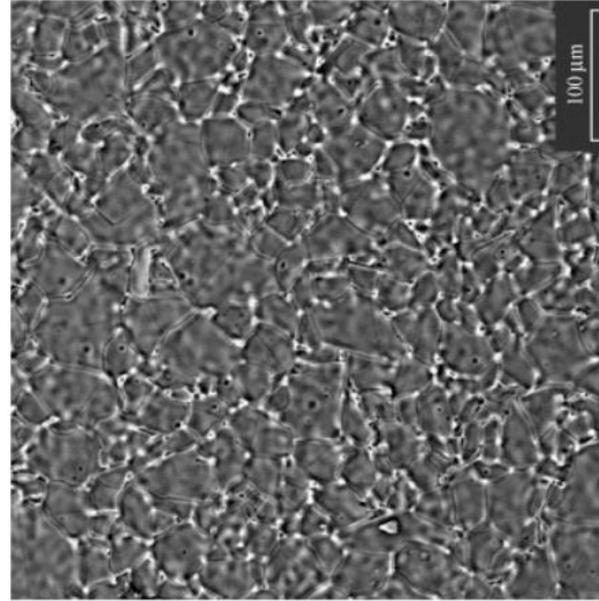
feldspath





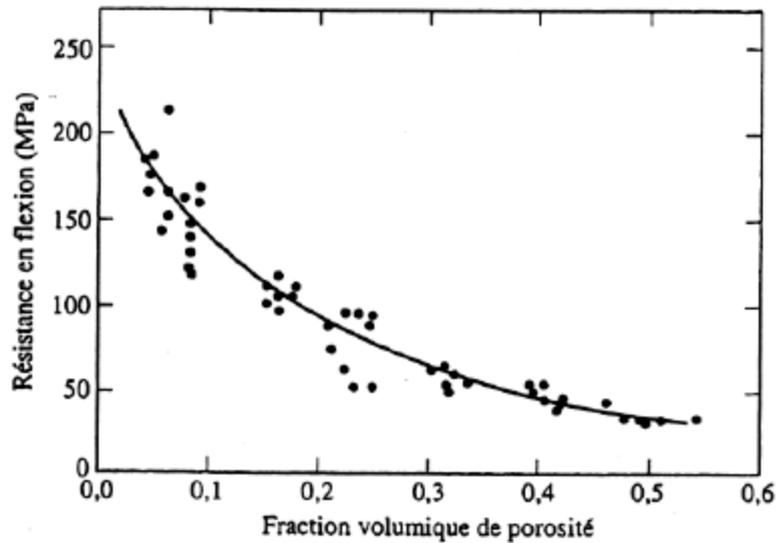
SnO₂ (porosité 40%)
Domaine électronique

(a)

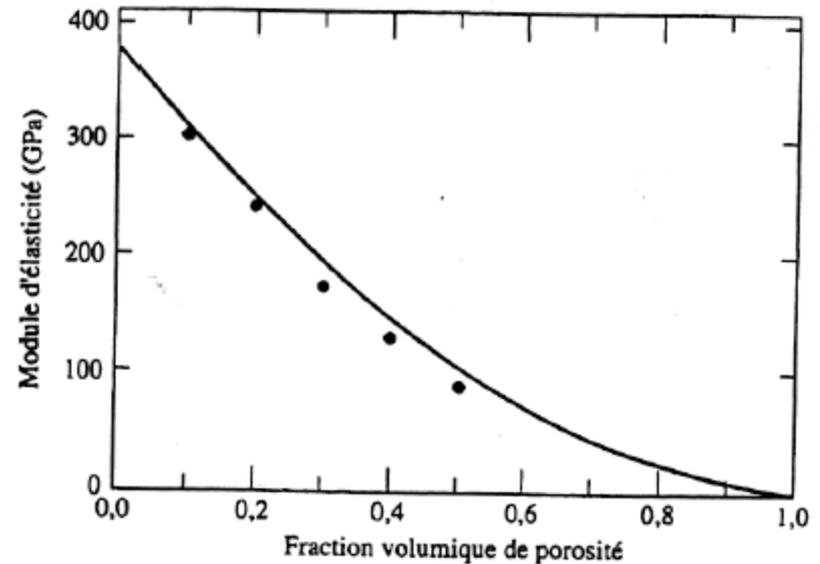


TiO₂ (porosité 3%)
Revêtements

Influence de la porosité



Couramment 20% de porosité.



Exemples de Céramiques.

Silicates

Porcelaine

- Mélange de quartz, feldspath et kaolin
- Produits artistiques, arts de la table...
- Isolation électrique
- 450 MPa en compression, 50 en traction



Tyco Electronics



Laure Salignac

Une fibre céramique à la une des médias... l'amiante*

* du grec « amiantos » incorruptible

L'amiante est une fibre de silicate

Il existe 6 variétés d'amiante :

- Chrysotile (serpentine)(silicate de magnésium hydraté)

*98% de la production mondiale, sa structure cristalline a la forme du serpent d'où son nom
fibre assez souple, elle est assez facilement détruite par l'organisme et offre moins de danger que les autres fibres.*



Crocidolite (amphibole)(silicate de fer et de sodium)

amiante « bleu »

fibres solides et raides

Amosite (amphibole)(silicate de fer et de magnésium)

amiante « brun »



Il existe trois autres variétés d'amphiboles, mais sans applications pratiques :

anthophyllite, trémolite, actinolite

Autres

- Silicate d'aluminium (argiles) :
Briques, tuiles, carreaux, éviers...
- Stéatite, talc : MgO-SiO_2
- Mullite $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$
 $T < 1725^\circ\text{C}$: réfractaire



Lavabo
(bainetspa)



Pièces pour fonderie à base de mullite
(Dyson Precision Ceramics)

Céramiques Techniques

les différentes céramiques techniques

Oxydes

réfractaires et abrasifs : Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO
céramique pour l'électronique : ferrite (MFe_2O_4)
céramiques pour le nucléaire : UO_2 , PuO_2 , ThO_2
céramiques pour l'optique : verres non silicatés, LiNbO_3 , PbZT
membranes : zéolithes
biocéramiques : Al_2O_3

Nitrides et oxynitrides

céramiques réfractaires : N_4Si_3 et les SIALON

Carbures

abrasifs : SiC , TiC , B_4C

Borures

réfractaires : TiB_2 , ZrB_2

Composites céramiques :

matrice céramique avec fibres ou dispersion de céramiques, métaux ou polymères

vitrocéramiques :

dévitrification contrôlée de matériaux vitreux (LiO_2 , SiO_2 ...)

Oxydes

Alumine

- Al_2O_3
 - Résistance 2500 MPa
 - Dureté 1600 Hv
 - Tf 2000°C
-
- Isolateurs, support d'éléments chauffants, abrasifs...



Oxyde de zirconium

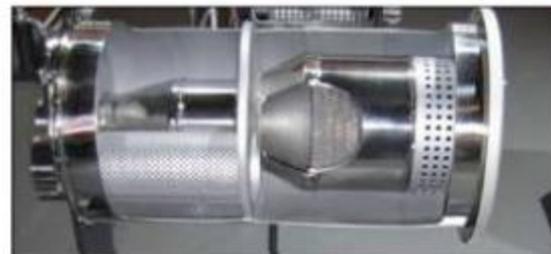
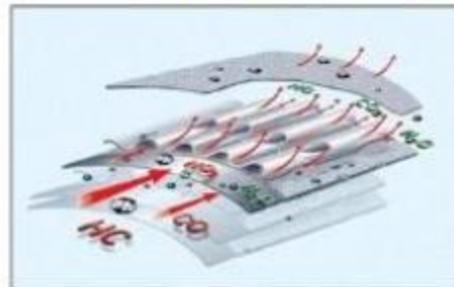
- ZrO_2
- monocristal : zirconne 
- $T_f = 2700^\circ C$
- Dureté élevée 1700 Hv
- Céramiques dentaires, filtres, pièces d'usure : vannes «céramique» 



Titanate d'aluminium

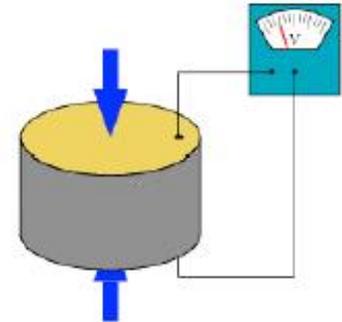
- Al_2TiO_5 et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_2$
- Résistance au choc thermique
- Résistance aux métaux fondus
- $T < 1000^\circ$

ex. : filtres à particules de diesel



PZT (titano-zirconate de plomb)

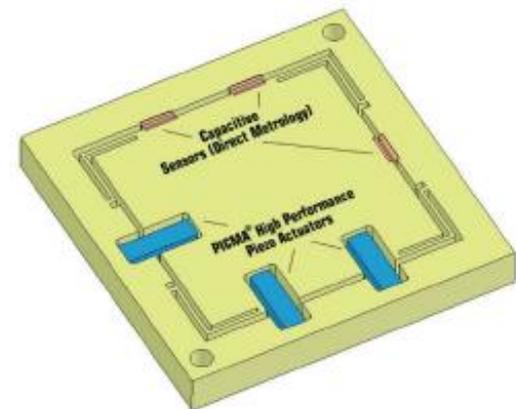
- Céramiques piézoélectriques
- Conversion tension - déformation



Haut parleur d'aigus (tweeter)



Capteur de pression



Platine piézo
(précision 0,1 nm)

Autres

- Magnésie MgO
Très résistant à la température :
 $T < 2000^{\circ}C$
 $T_f = 3073^{\circ}C$
Dans les briques réfractaires



en poudre

- UO_2 : combustible nucléaire



Combustible nucléaire :
pastilles d' UO_2
(empilées dans des tubes de
zirconium)

Carbures (Cermets)

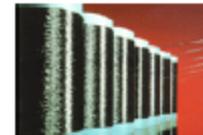
Carbure de tungstène WC

- WC : *CerMet* (métal céramique)
- $T_f = 2870^\circ\text{C}$
- Dureté 2400 Hv
- Remplace l'acier pour les outils de coupe (progressivement depuis ~1940)
- Grande résistance à l'usure
- Très dense ($\rho = 15.600 \text{ kg/m}^3$)



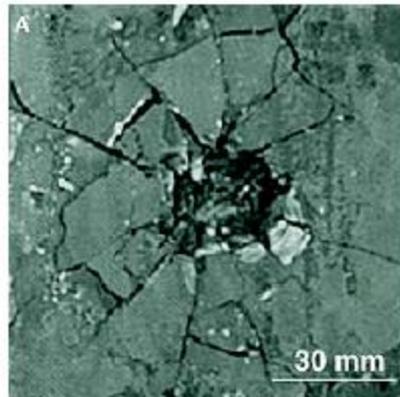
Carbure de silicium

- SiC, n'existe pas dans la nature
- Carborundum (abrasif)
- Semi-conducteur
- $T_f = 3000^\circ\text{C}$
- Très dur : 2500 Hv
- Fibres de SiC (*Nicalon*)



Carbure de bore

- B_4C
- Deuxième matériau le plus dur : 3200 Hv
- Densité 2520
- $T_f = 2450\text{ }^\circ\text{C}$
- Buses de sableuses, blindages militaires, outils de coupe (revêtements)



Diamant



- C. En feuillets : graphite, cristallin : diamant.
- Monocristal (synthétique ou naturel).
Matériau le plus dur. $T_f = 3550^\circ\text{C}$.
Le plus conducteur de la chaleur.

- Polycristal
Dur, mais $T < 1000^\circ\text{C}$



Fraise avec lames
PCD



Couche de diamant
polycristallin (EPFL)

Nitrides (Cermets)

Sialon

- nitrure de silicium, nitrure d'aluminium et oxyde d'aluminium
- grande tenue à la chaleur $T > 1000^{\circ}\text{C}$
- fibres
- 1800 Hv



NTK Cutting tools

Nitrure de silicium

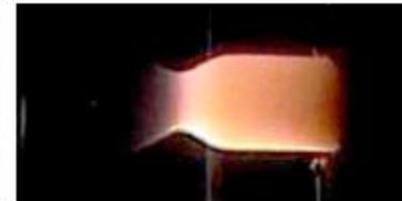
- Si_3N_4
- Dur 1500 Hv
- Résistant aux chocs
- Billes de roulements céramique



Roulement acier/
céramique (ssbearings)



Roulement céramique
(lily-bearing)



Booster (Wikipedia)

Nitrure de bore

- BN
- Structure graphitique 400 Hv, lubrifiant
- Structure diamant (cubique). ?? Hv, juste sous le diamant



Saint Gobain

II. Synthèse et Mise en Forme

A) Céramiques Traditionnelles et Techniques

- a) Matières Premières
- b) Mise en Forme
- c) Frittage et traitements thermiques
- d) Microstructure

B) Verres

- a) Matières Premières
- b) Transition Vitreuse
- c) Procédés de mise en Forme
- d) Microstructure

C) Bétons, Ciments.

- a) Matières Premières
- b) Préparation du Ciment
- c) Durcissement chimique

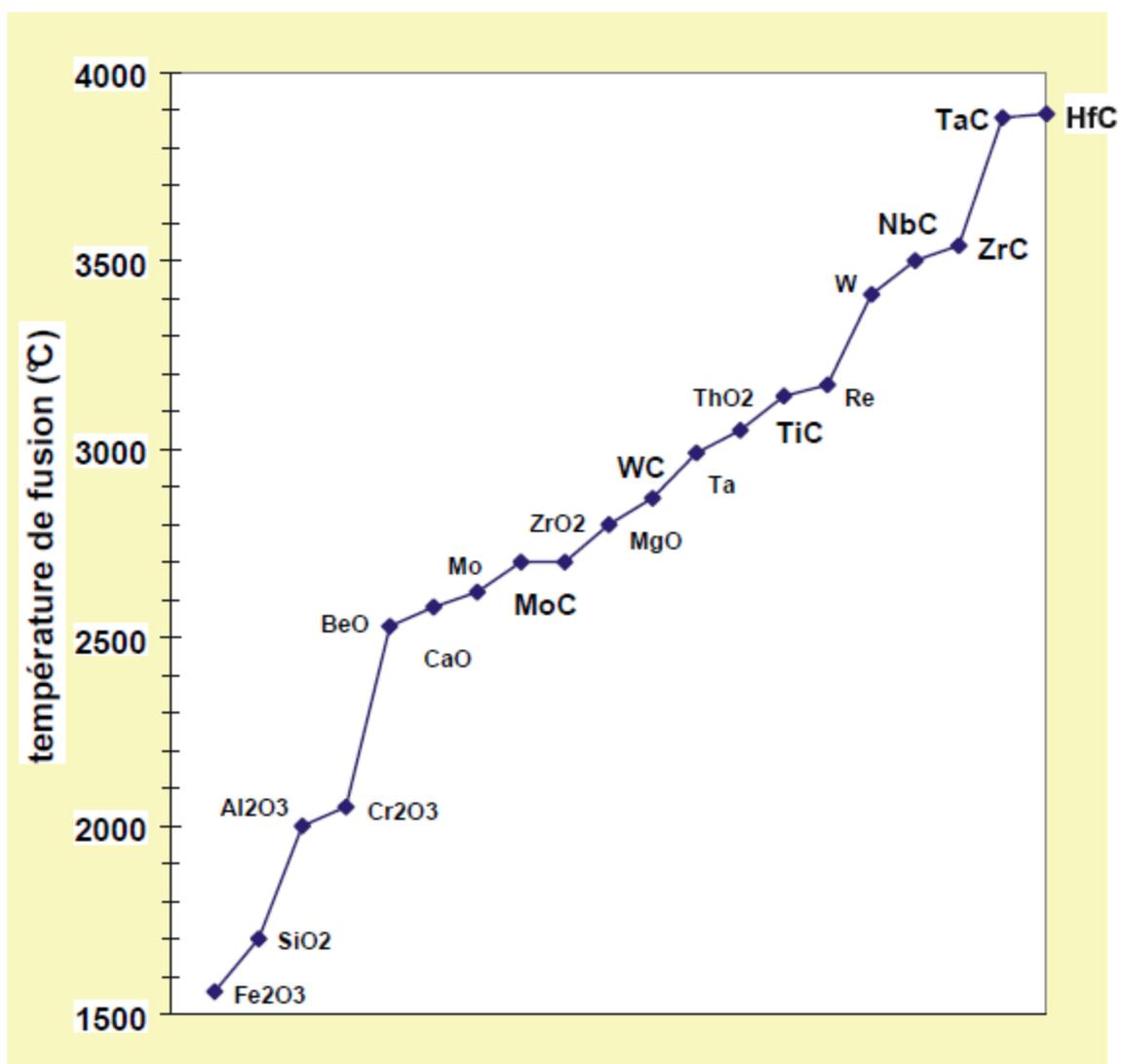
II. Synthèse et Mise en Forme

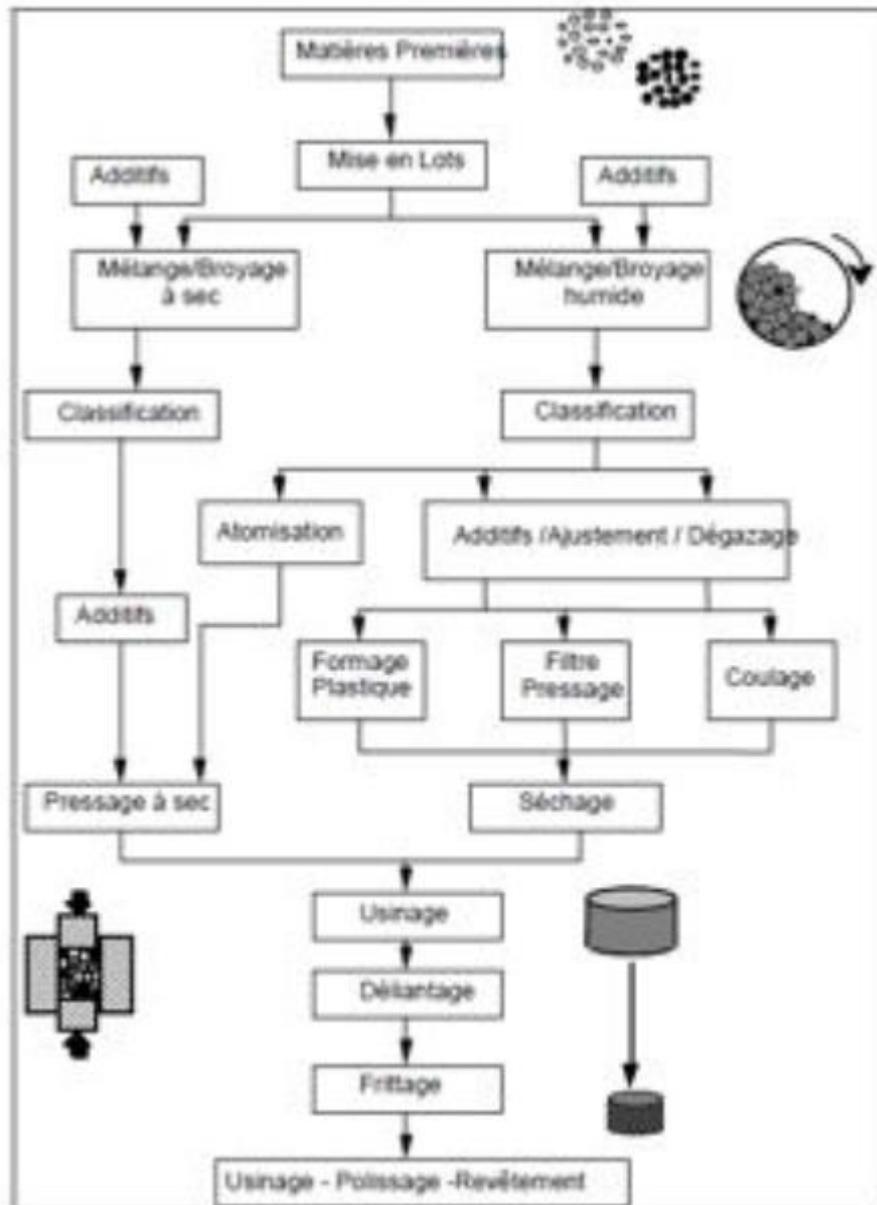
A) Céramiques Traditionnelles et Techniques

Principe

- Cristaux Al_2O_3 , Si_3N_4 , ZrO_2 ...
T° de fusion $> 2000^\circ\text{C}$ → pas de moulage
- Pas de déformations plastiques à froid,
un peu à chaud
- Mais processus de diffusion à chaud : le
frittage (~soudage des grains)
- Auparavant : mise en forme d'un
«vert» (~sable mouillé)

Température de fusion de quelques céramiques (oxydes et carbures)
comparaison avec celles de quelques métaux réfractaires





Cycle d'élaboration d'une pièce céramique

Elaboration des céramiques

1) Obtention des poudres :

obtenir des particules de $1\mu\text{m}$ de diamètre

- broyage
- précipitation à partir d'une solution
- évaporation
- évaporation sous vide

2) Compactage et mise en forme (avec liant organique)

3) Chamottage : élimination des liants ($T > 1000^\circ\text{C}$)

4) Frittage : cycle thermique pour densifier le matériau et réduire la porosité

5) Habillage, métallisation...

Du fait de la structure en poudre fine (0,1 à $1\mu\text{m}$) ou ultra-fine (1 à 100 nm) chaque particule a peu d'atomes (1000 à 100.000) et les effets de surfaces auront une grande importance sur les propriétés mécaniques...

De même la porosité inévitable doit être réduite : au delà de 10% la céramique est inutilisable...

a) Matières Premières

Matières premières

- Extraction minière



Mine de Mullite (Kyanite Mill. Corp.)

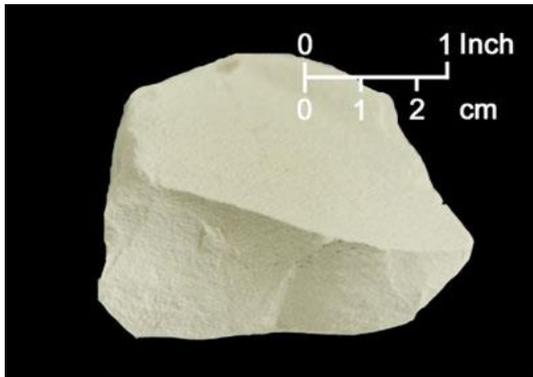
- Broyage



Broyeur à marteaux (doc. Aubema)

- Mélange et dosage des éléments

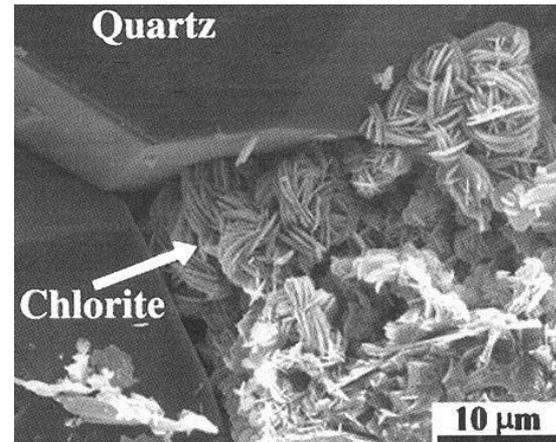
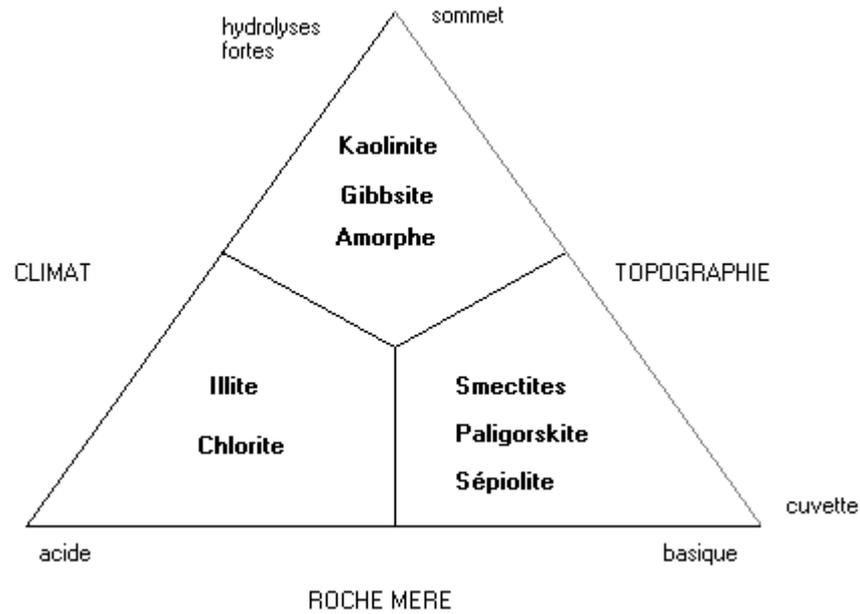
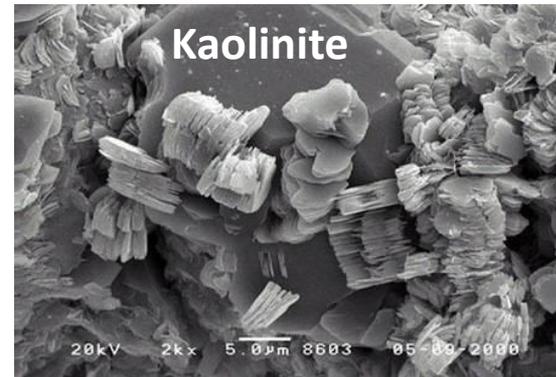
Argiles

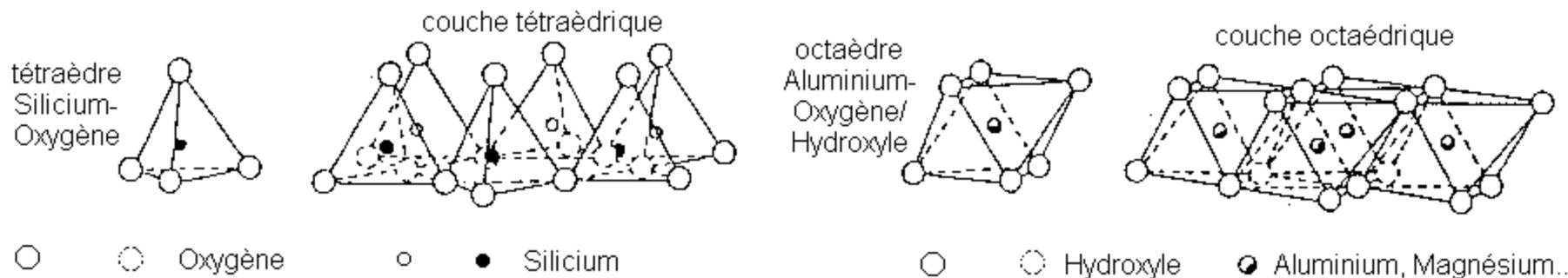


Kaolin (roche argileuse)

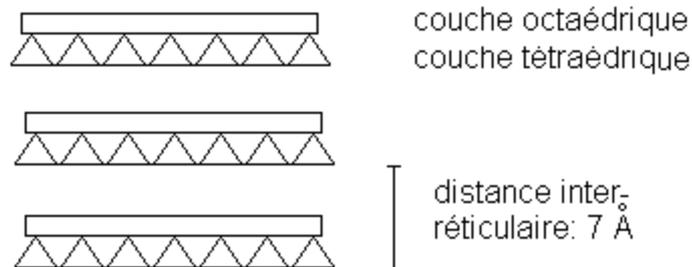


Kaolinite (minéral argileux)

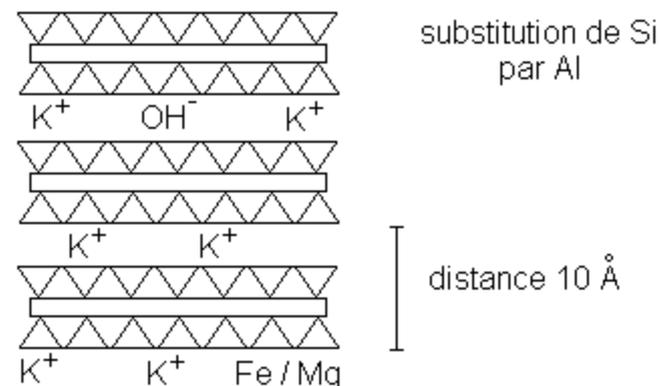




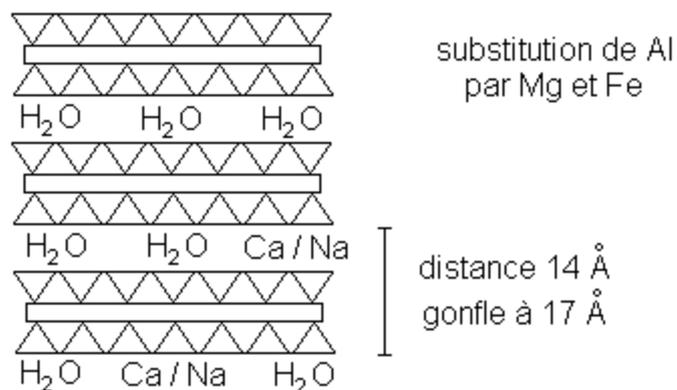
KAOLINITE $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O$



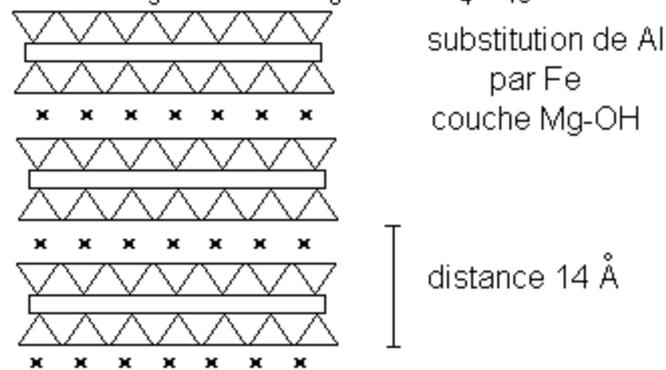
ILLITE $K Al_2(OH)_2 \cdot (Al Si_3(O, OH)_{10})$

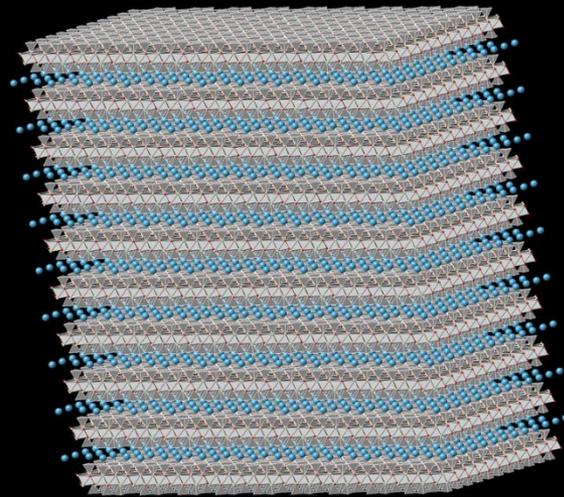
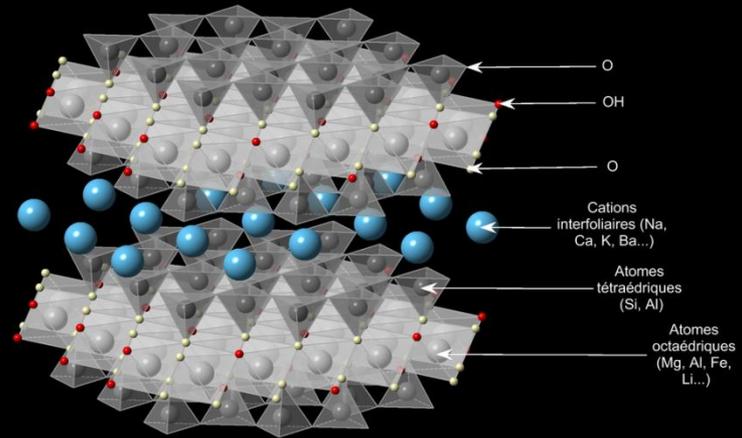


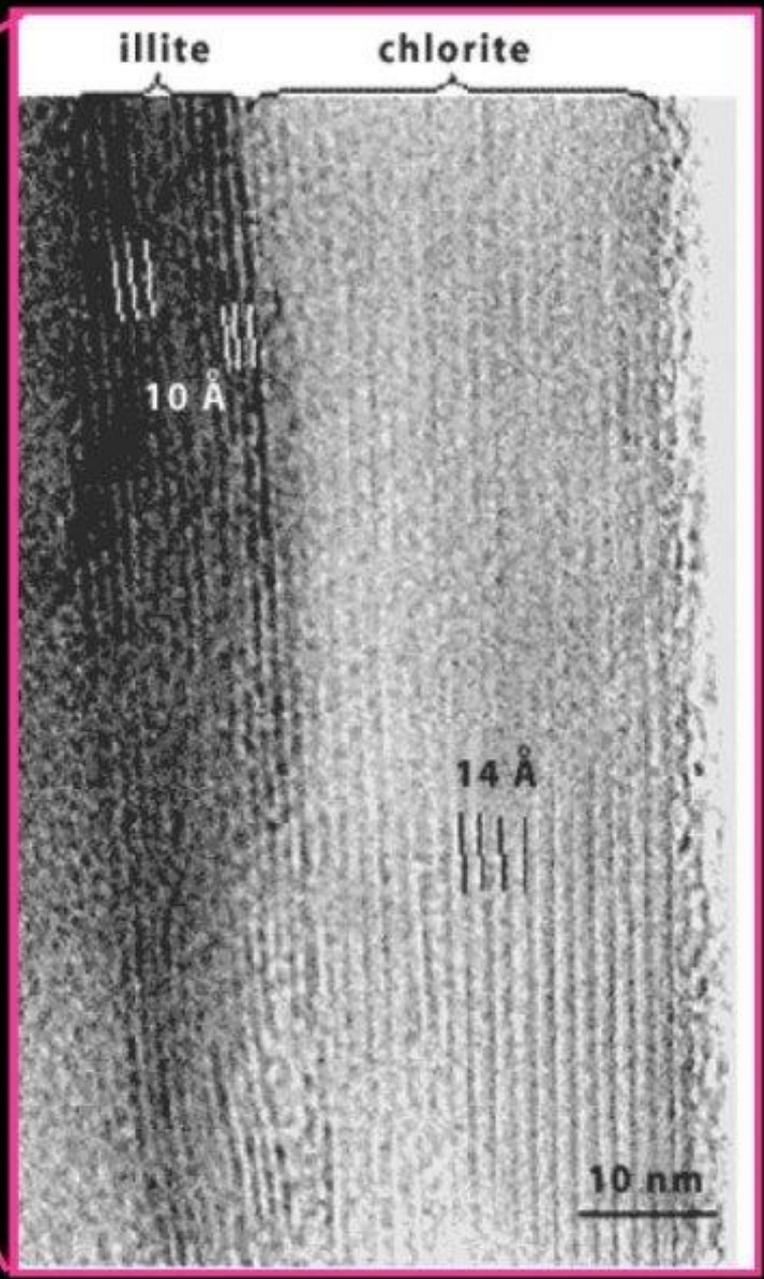
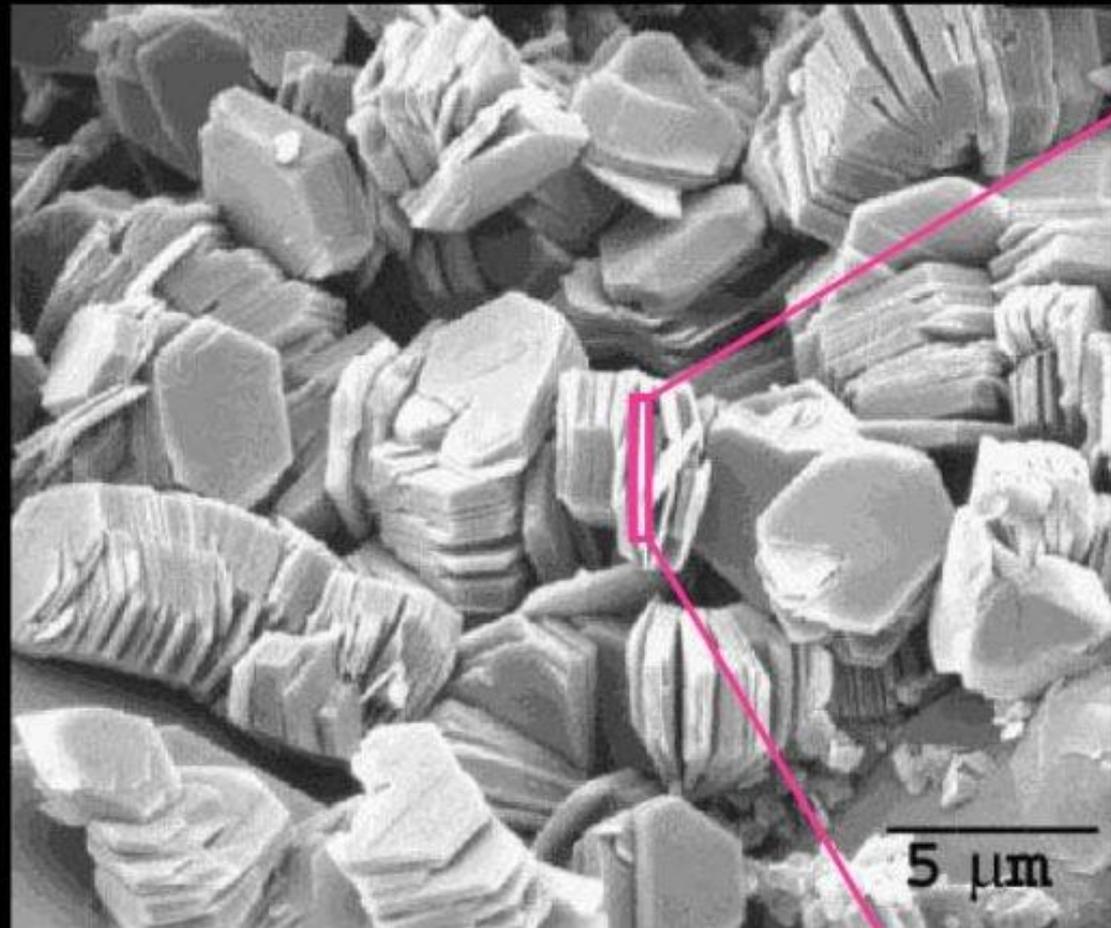
SMECTITES $2 Al_2O_3 \cdot 8 SiO_2 \cdot 2 H_2O \cdot n H_2O$
(Montmorillonite) $(Mg, Ca) O \cdot Al_2O_3 \cdot 5 SiO_2 \cdot n H_2O$



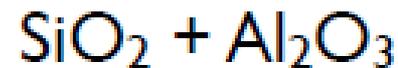
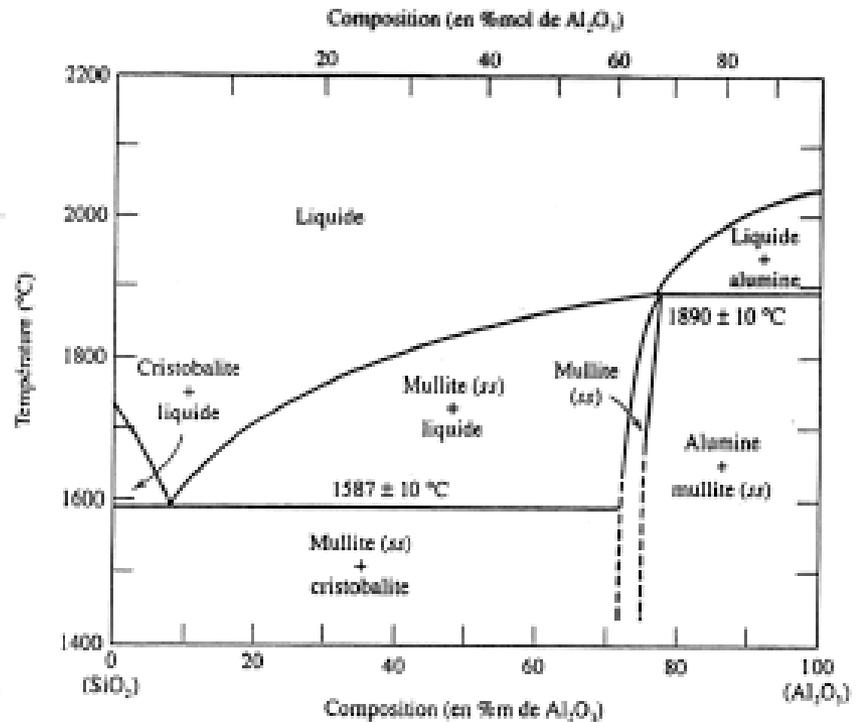
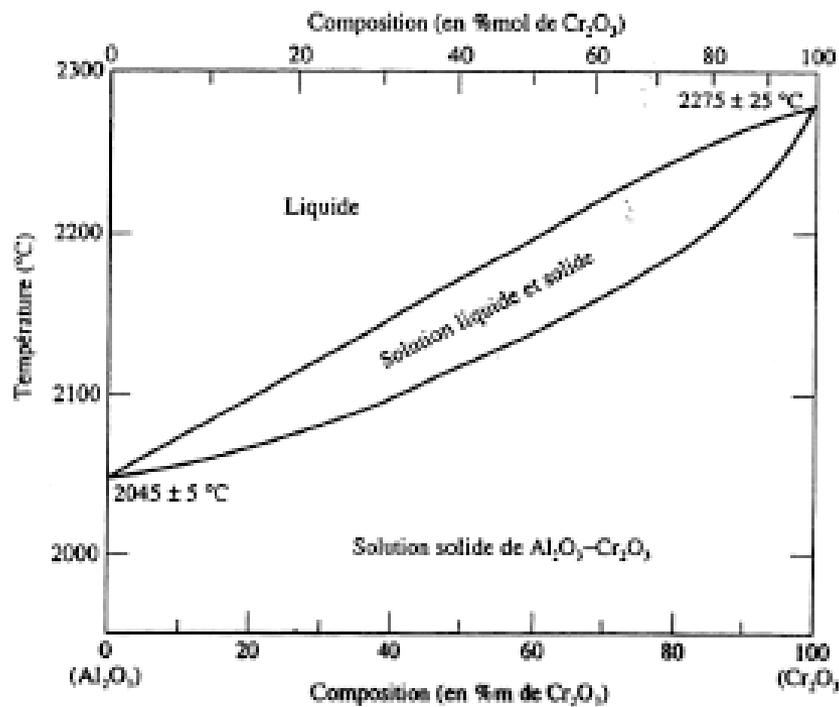
CHLORITE $Mg_5(Al, Fe)(OH)_8(Al, Si)_4 O_{10}$







Céramiques biphasées



Ex. Silicate

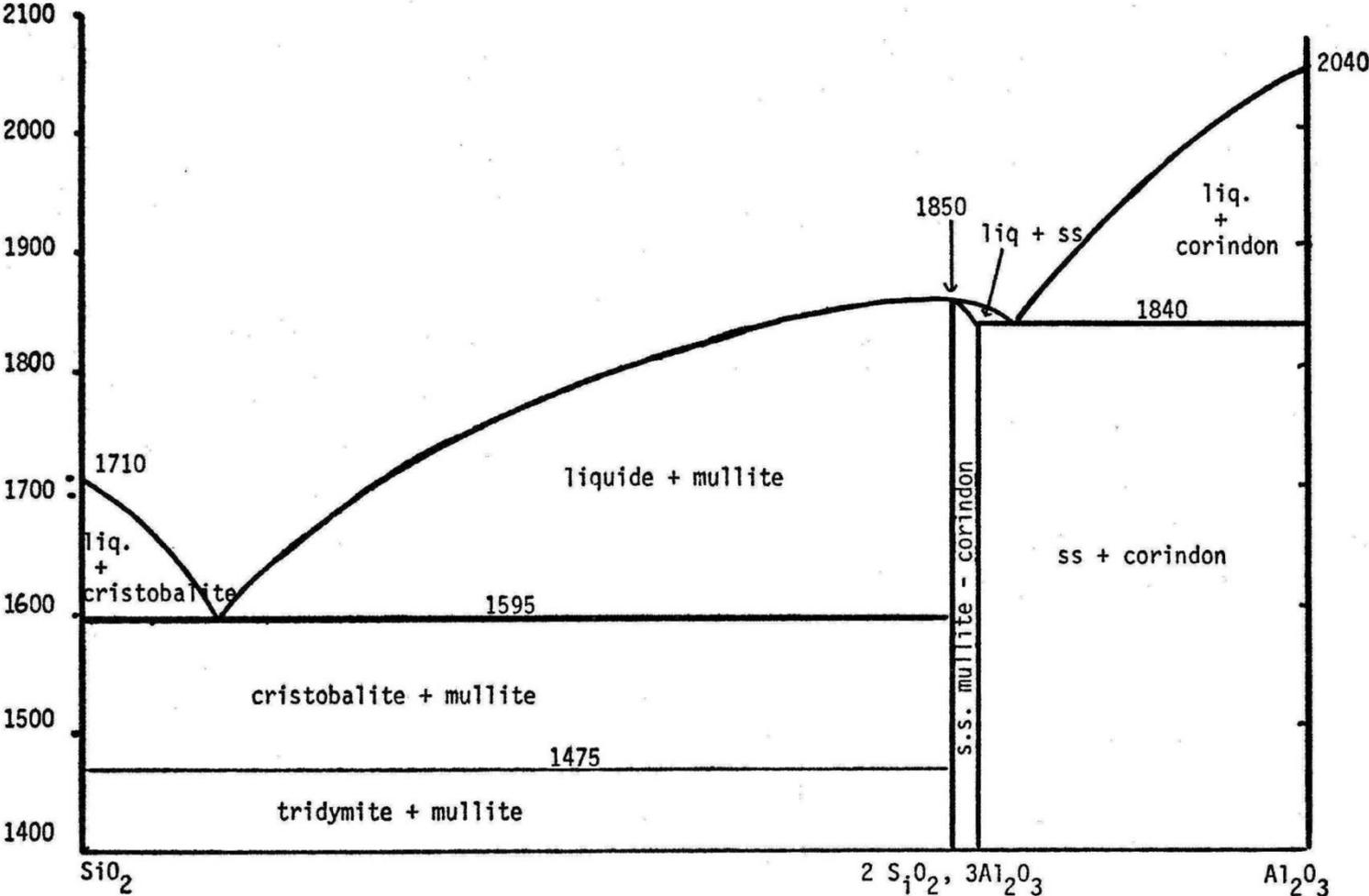
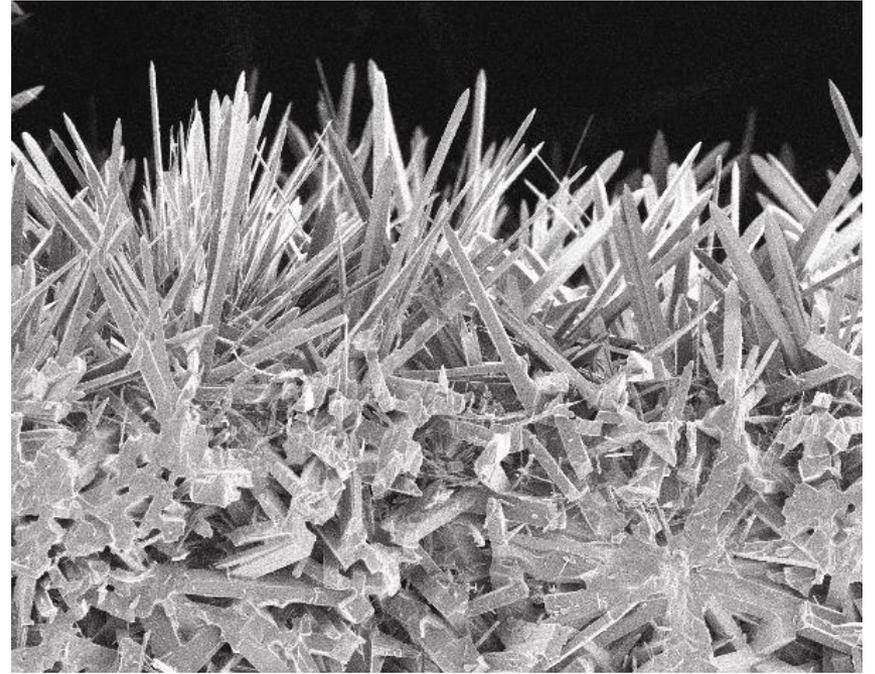
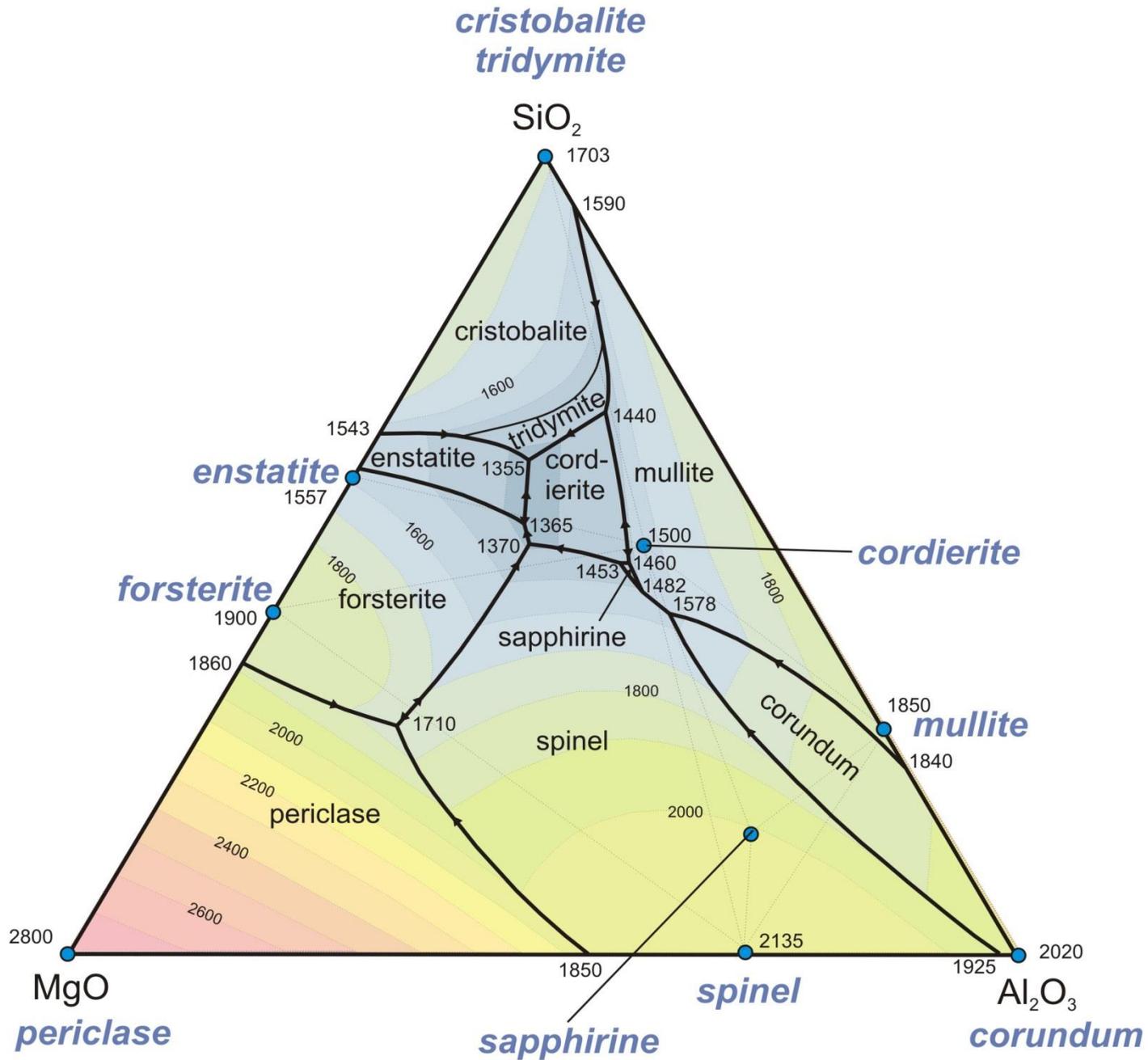


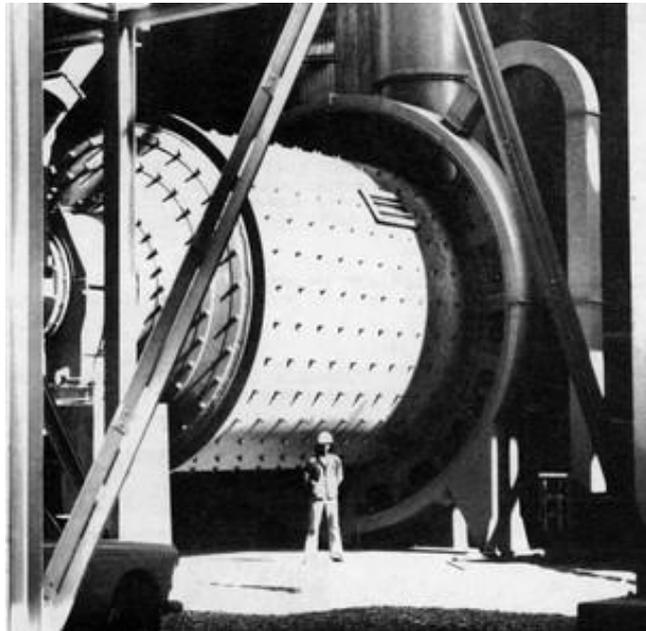
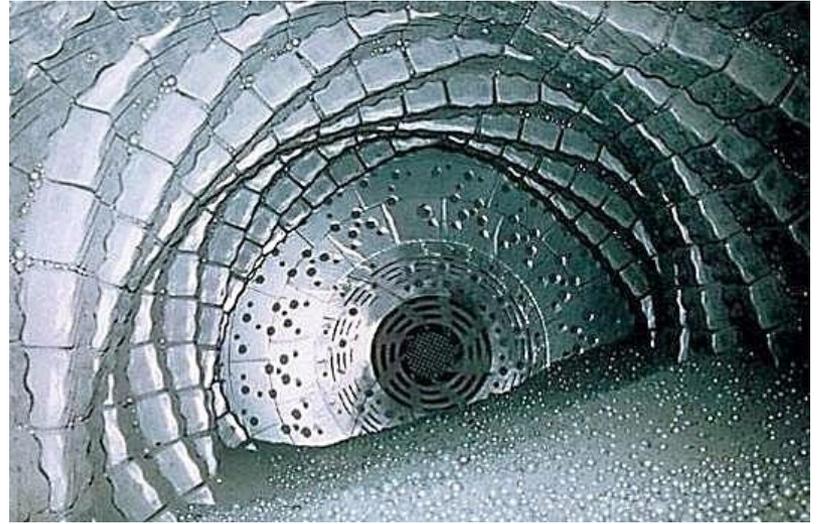
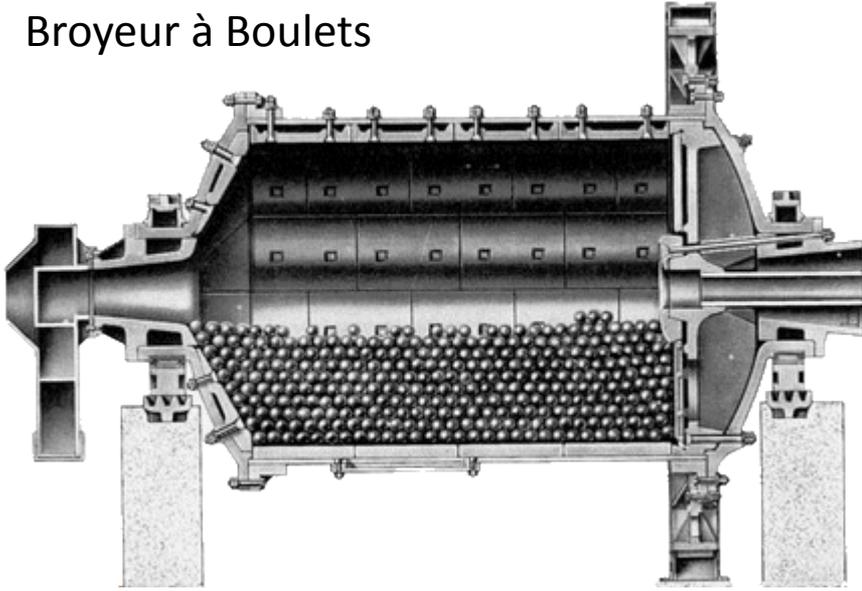
Fig. A.2



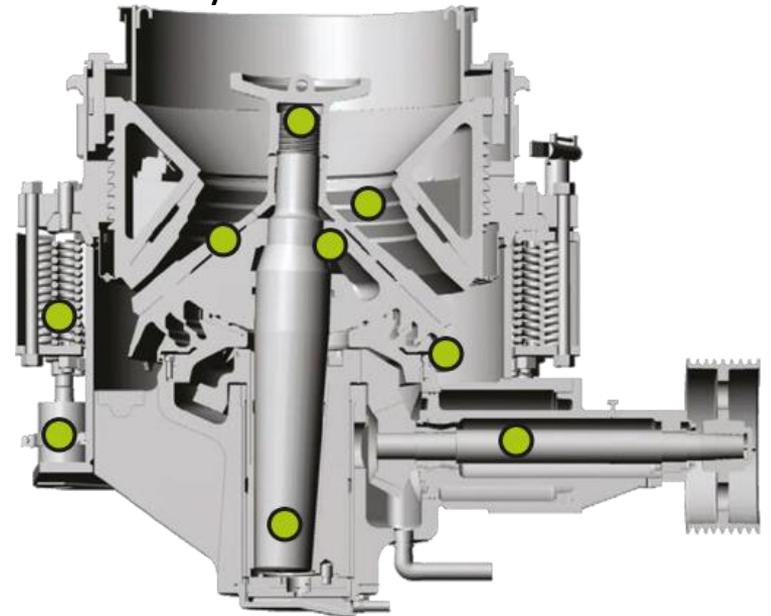
Mullite



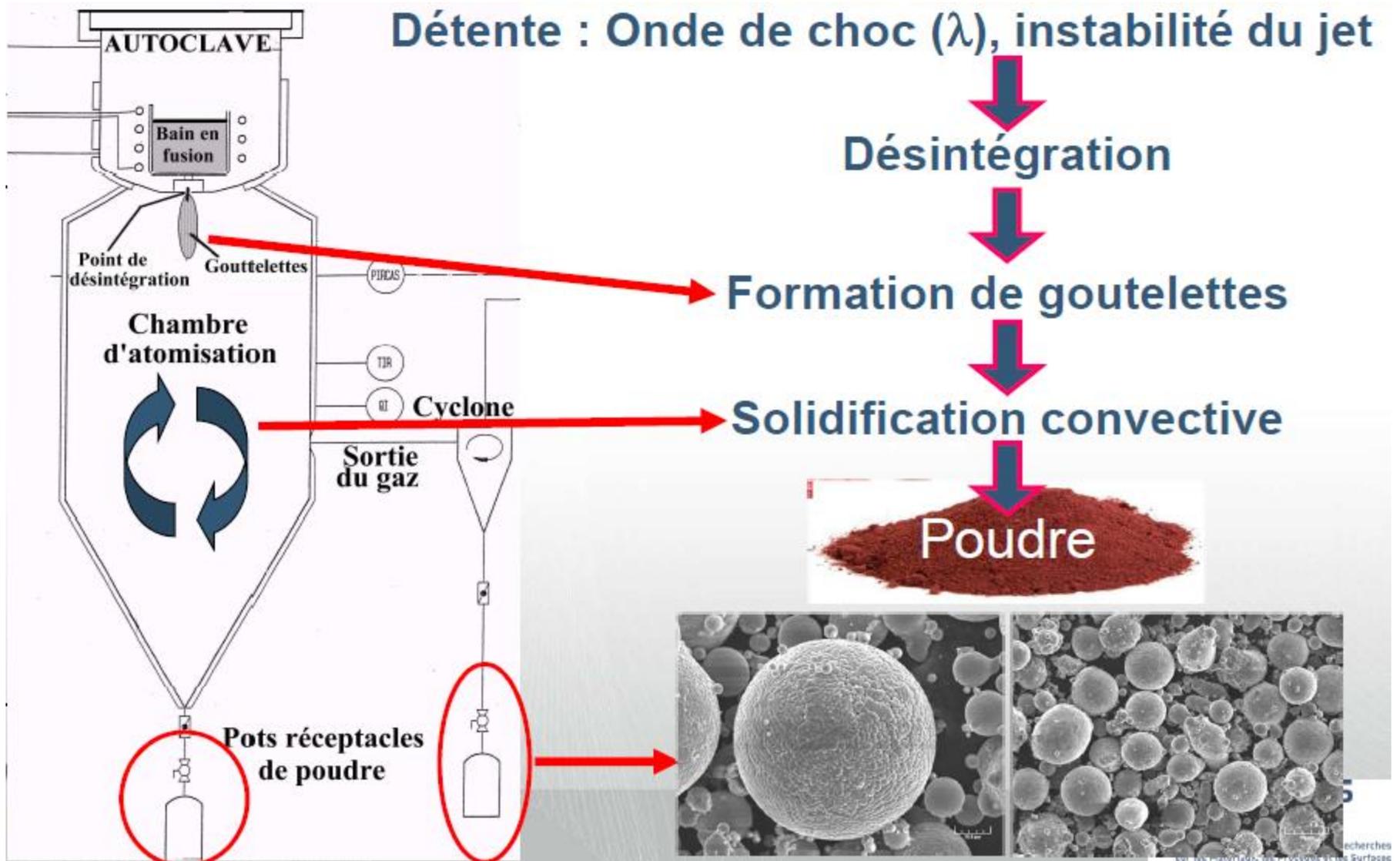
Broyeur à Boulets



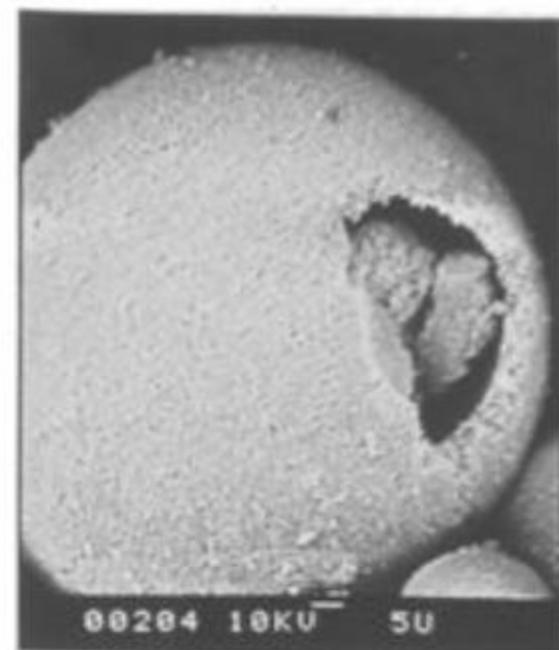
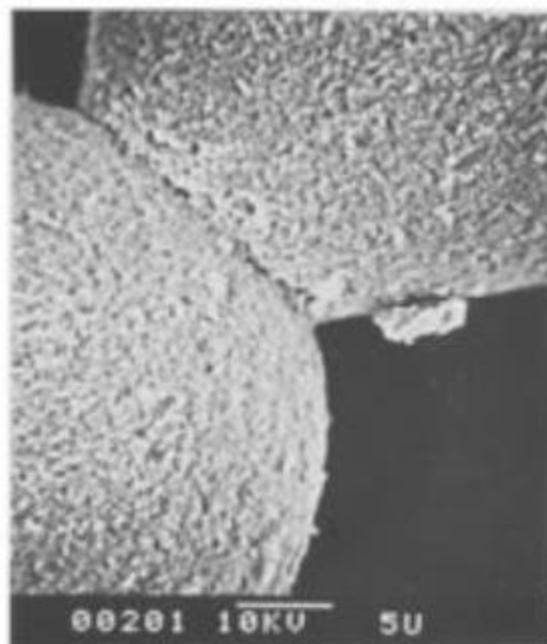
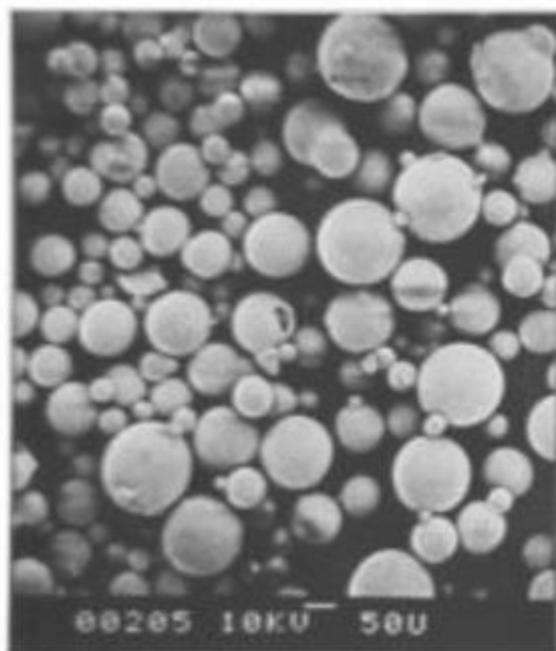
Broyeur à Cônes



Fabrication de poudres par atomisation:



Atomisation des poudres



b) Mise en Forme

Sur pâte liquide:

Coulage de Barbotine liquide (slip casting): à ciel ouvert ou entre 2 plâtres

Couchage = Coulage en bande (tape casting)

Sur pâte plastique:

Extrusion (extrusion)

Injection (injection molding)

Pressage (isostatic pressing)

Calibrage « roller »

Sur pâte granulée:

Pressage dans un moule rigide (unidirectionnel)

Pressage dans un moule souple (isostatique)

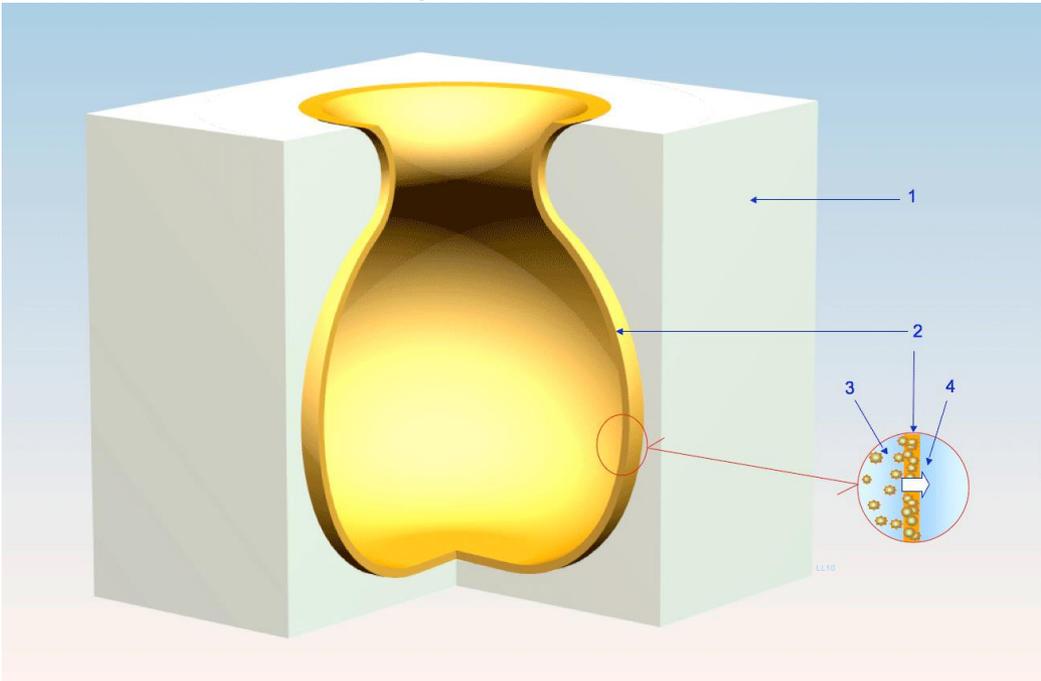
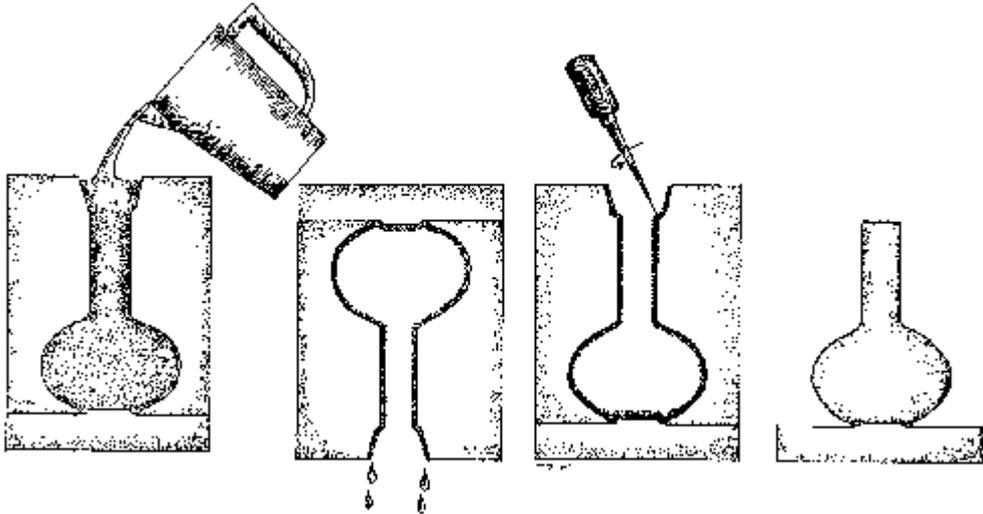
Procédés sans compaction

- Traditionnel, artistique, formes complexes
- Coulée à froid d'un *vert*, puis cuisson.
- Caractéristiques mécaniques faibles



Exemple : procédé d'obtention du *vert* dans un moule en plâtre

Slip casting



Tape casting

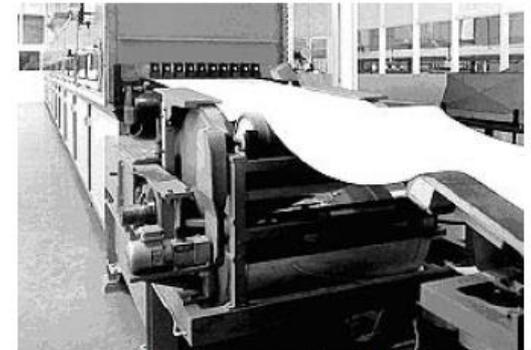
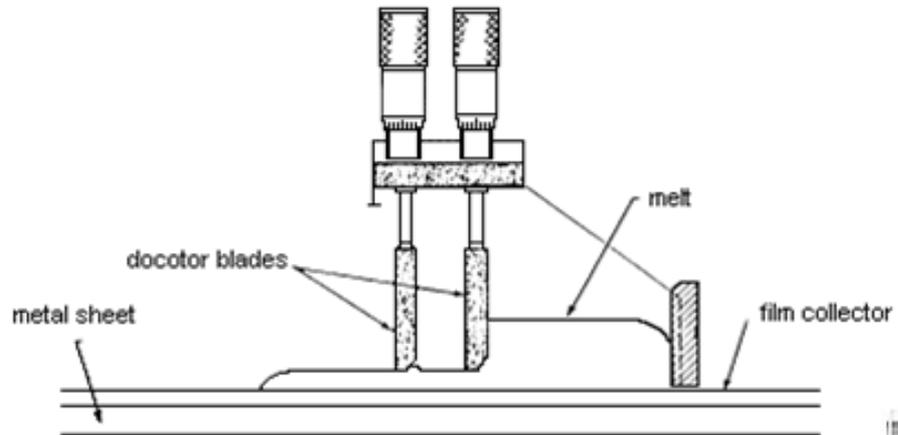
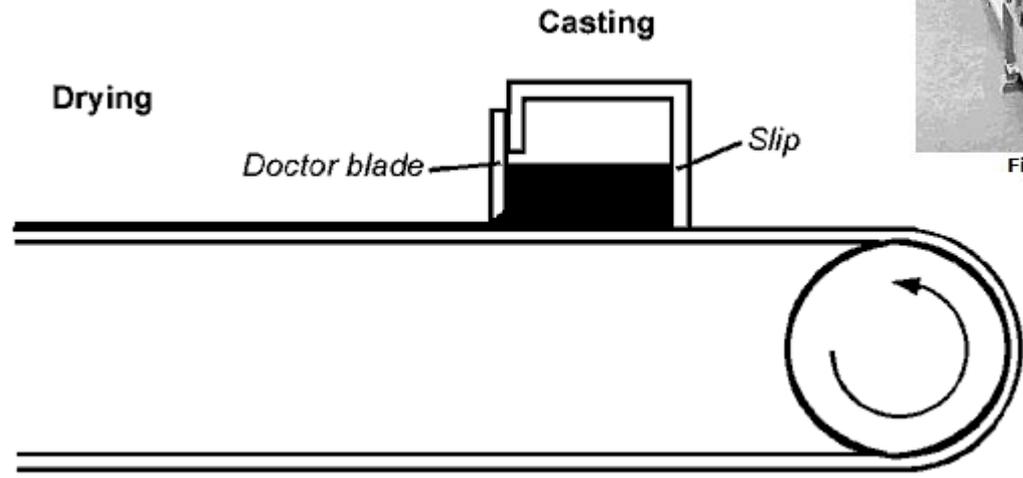


Figure 58: Tape casting machine



Extrusion

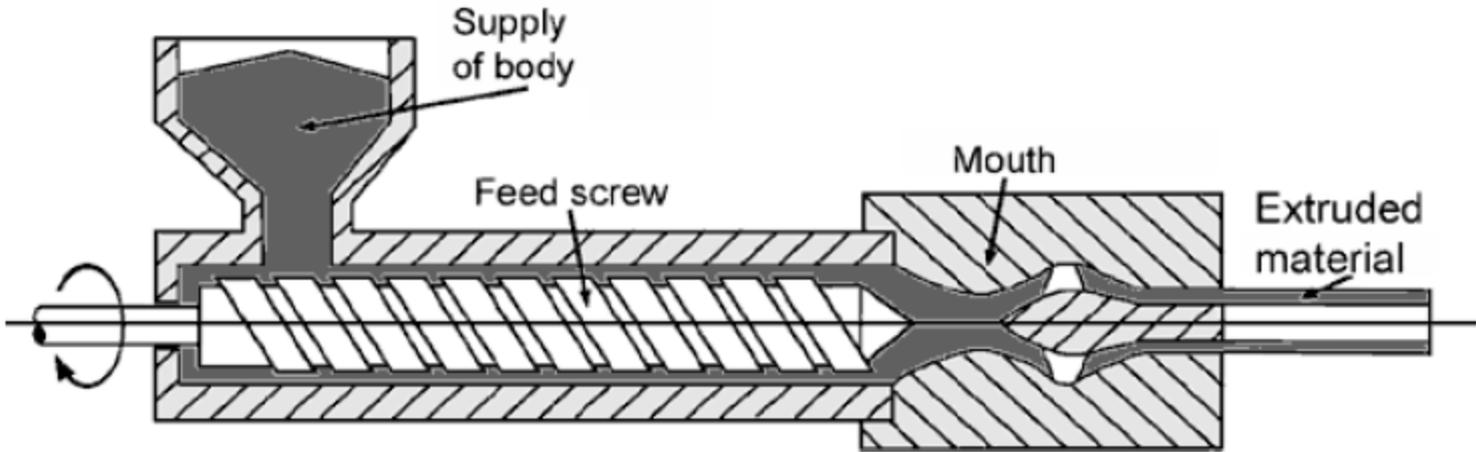
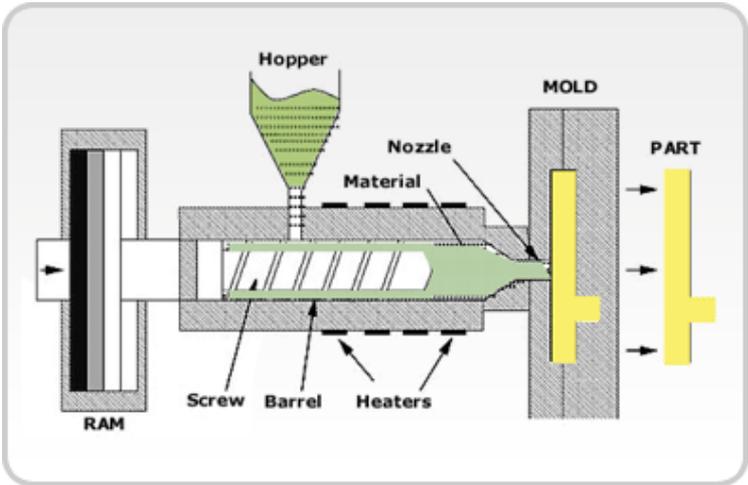
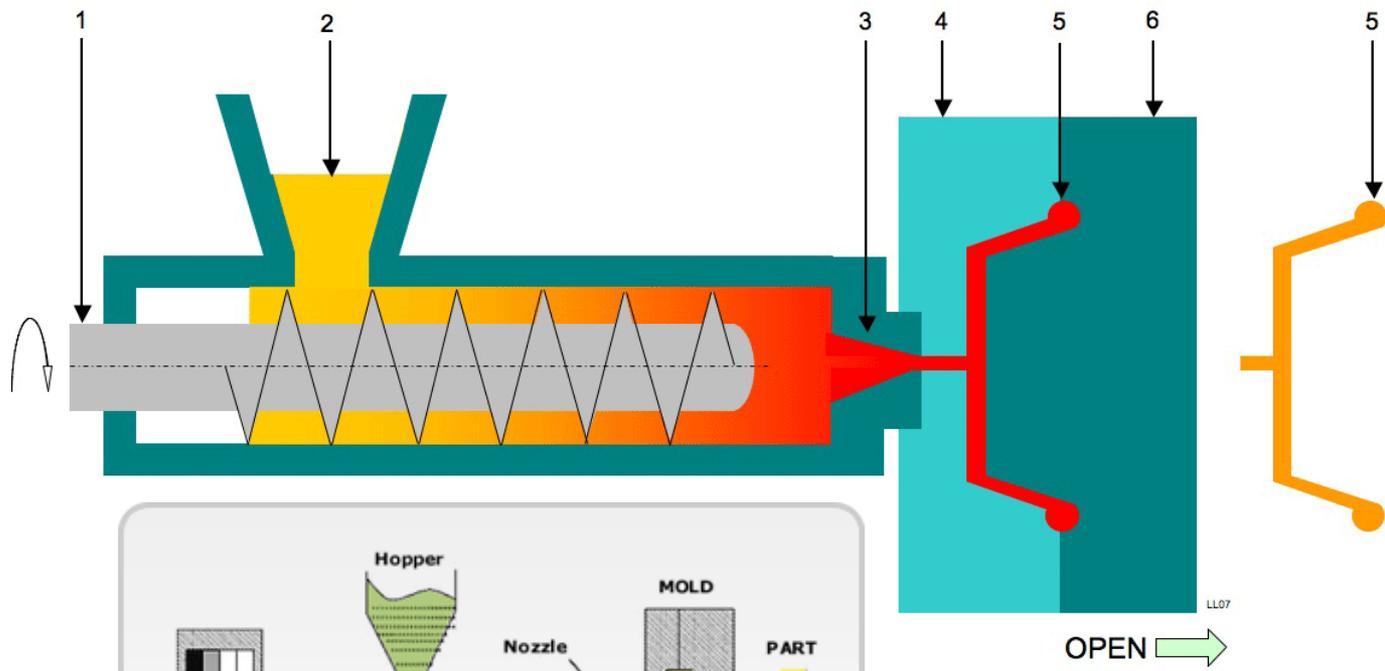


Figure 56: Extrusion

Injection Moulding



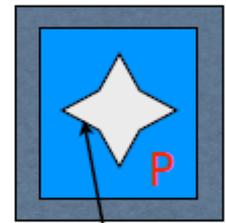
Procédés avec compaction

- Céramiques techniques
- Compactions uniaxiales, triaxiales...
- Moulage (après mélange avec de l'eau ou un polymère fusible pour fluidifier)

- Extrusion

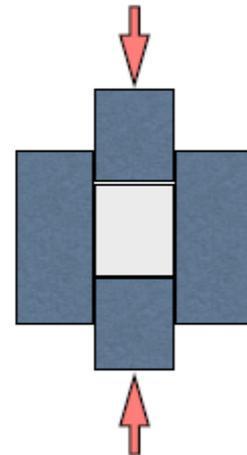


Tubes en céramique extrudée (Haldenwanger)



Moule flexible (polyuréthane)

Triaxiale



Uniaxiale

1 à 10 kbars



Figure 53: Dry pressing

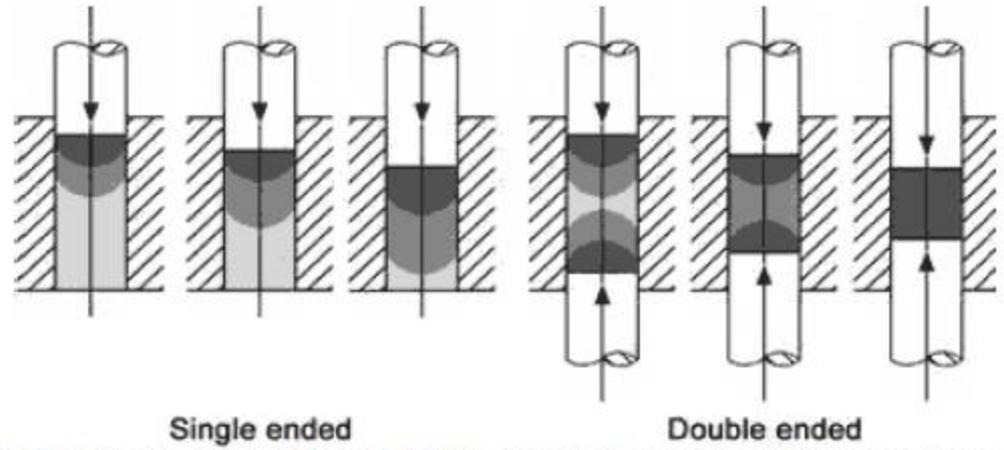


Figure 54: Single axis dry pressing, single and double ended, with regions of different compression (grey levels)

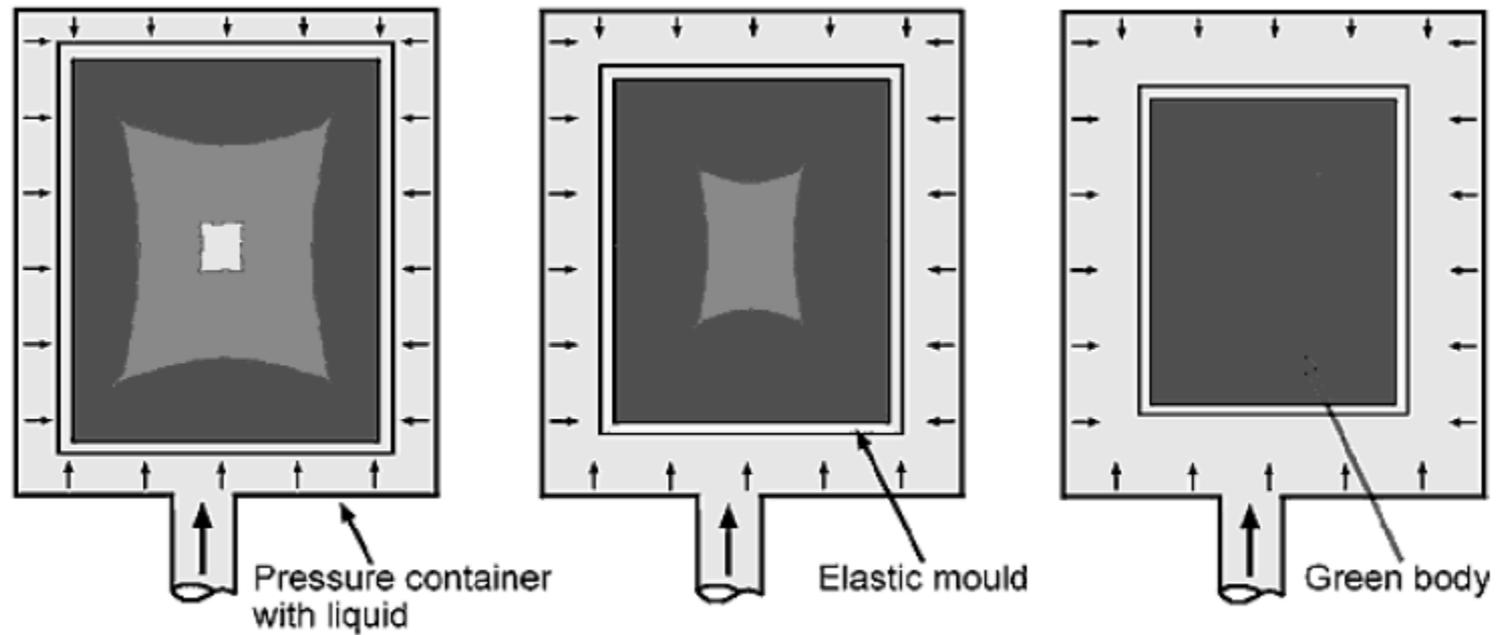
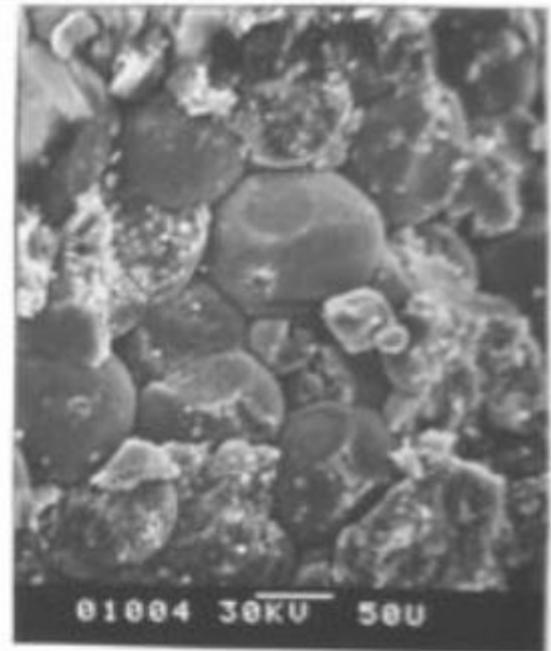
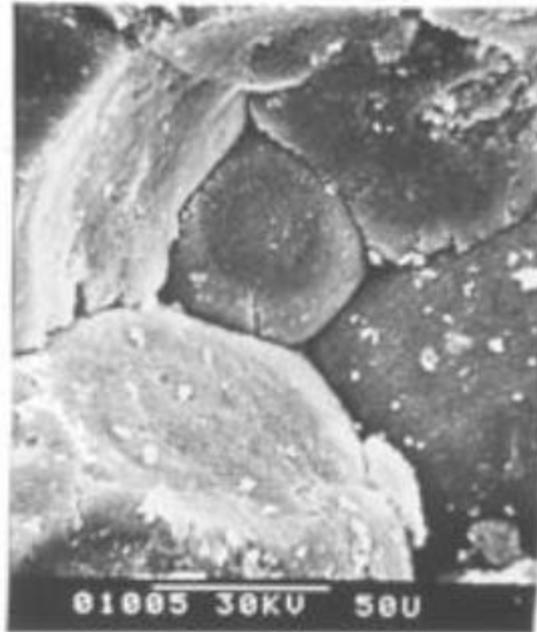
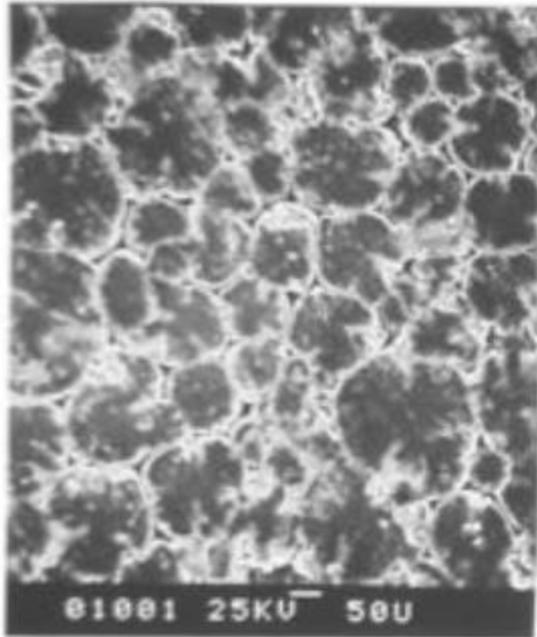


Figure 55: Isostatic pressing with regions of different compression (grey levels)

Compression



Compaction à chaud

- Le frittage se fait en même temps que la compaction, à chaud
- Ex. SiC : 2000 °C
Abrasif : *carborundum* (meules)
Céramique : ex. filtre à particules *diesel (FAP)*

Meule carborundum



(simple collage des grains)

Filtre FAP
(IBIDEN DPF France)



Hexoloy (Saint Gobain)

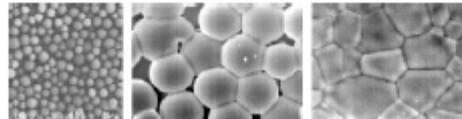


Forming process	<i>Advantageously</i> permits	<i>Disadvantageously</i> associated with
Slip casting	<ul style="list-style-type: none"> Complex geometries (thin walls, asymmetric) Low material consumption 	<ul style="list-style-type: none"> Complex rheology Rough surfaces Difficult mould manufacture Limited form tolerance High dimensional tolerance
Pressure casting (in comparison to slip casting)	<ul style="list-style-type: none"> Fast build up of the body Very low drying shrinkage Good dimensional accuracy No necessity to dry forms Low space requirement 	<ul style="list-style-type: none"> Expensive tools Large lot sizes are necessary Problematic organic solvents
Tape casting	<ul style="list-style-type: none"> Continuous production Thin layers Good dimensional accuracy High manufacturing capacity 	<ul style="list-style-type: none"> Limited part geometries Drying is necessary
Injection moulding	<ul style="list-style-type: none"> Complex geometries Close tolerances Good reproducibility High surface quality Accurate contours High lot sizes 	<ul style="list-style-type: none"> Expensive tools High die wear Limited part size Expensive debinding Noticeable density gradients
Extrusion	<ul style="list-style-type: none"> Continuous production High manufacturing capacity High part lengths Economical manufacture 	<ul style="list-style-type: none"> Distinct textures Drying is necessary
Dry pressing	<ul style="list-style-type: none"> Process can be automated Good reproducibility Good dimensional accuracy Limited drying Economically large lot sizes 	<ul style="list-style-type: none"> Limitations in the part geometries Density gradients possible Expensive moulding tools Expensive powder preparation
Wet pressing/ moist pressing (in comparison to dry pressing)	<ul style="list-style-type: none"> Complex part geometries Uniform density distribution 	<ul style="list-style-type: none"> Drying is necessary Lower compaction Higher tolerances
Isostatic pressing	<ul style="list-style-type: none"> High density without textures No density gradients 	<ul style="list-style-type: none"> Low cycle times

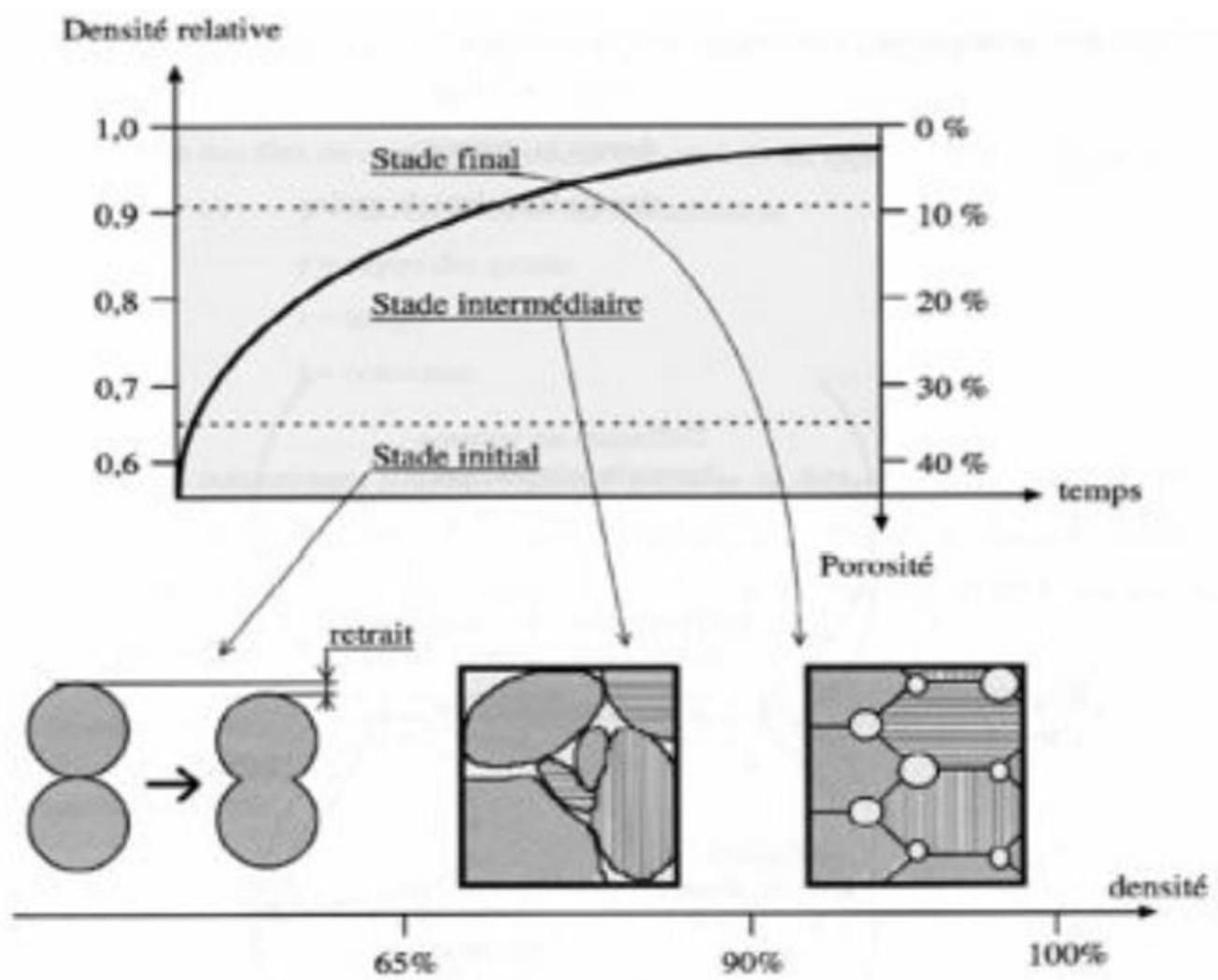
c) Frittage

Frittage

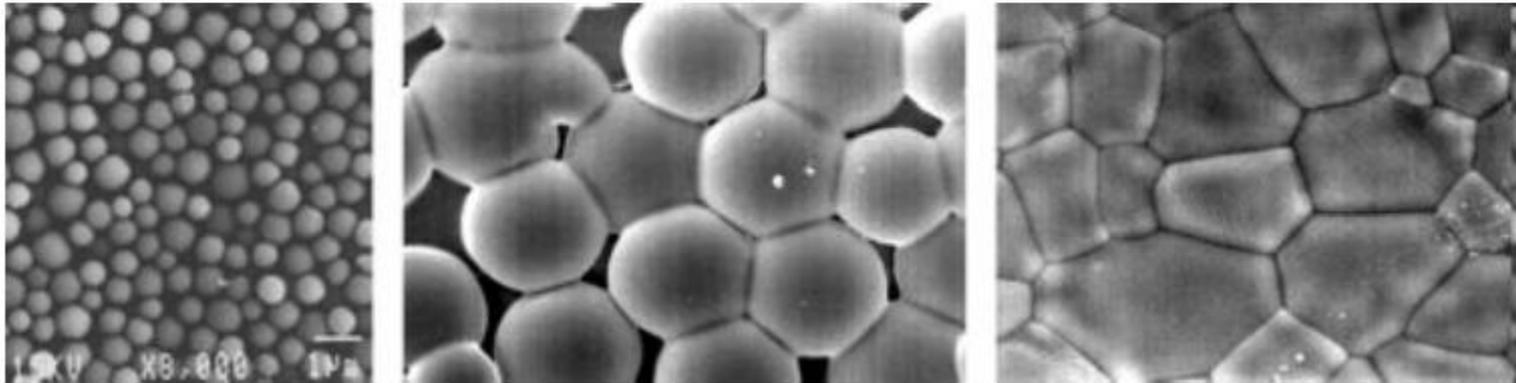
- On chauffe à $T < T_{\text{fusion}}$, (1000-2000°C)
- Par *diffusion*, les grains se soudent entre eux
- La structure est donc **polycristalline**
- Les **joint de grains** sont des zones fragiles
- La disparition des vides entraîne un *retrait*



frittage d'une céramique (microscope électronique)



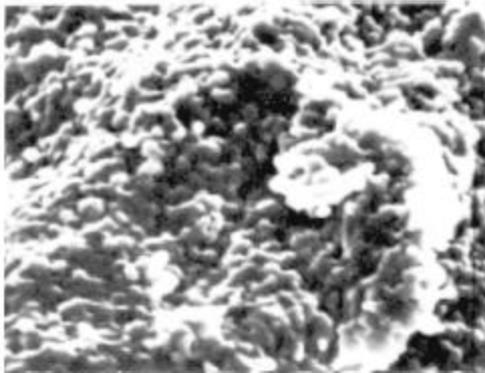
Étapes intermédiaires du frittage Céramique dense (ZrO₂)



<http://hydre.auteuil.cnrs-dir.fr/dae/competences/cnrs/consultation/desc.asp?poleID=16>

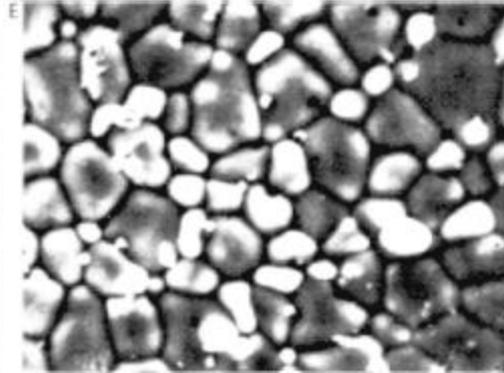
Frittage des céramiques :

frittage d'un oxyde de cérium (CeO_2)



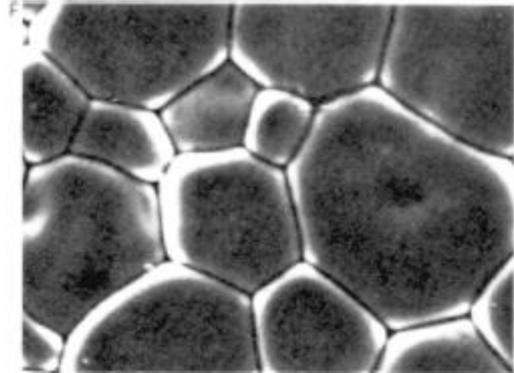
1 μm

*poudre agglomérée,
grains très fins*



1 μm

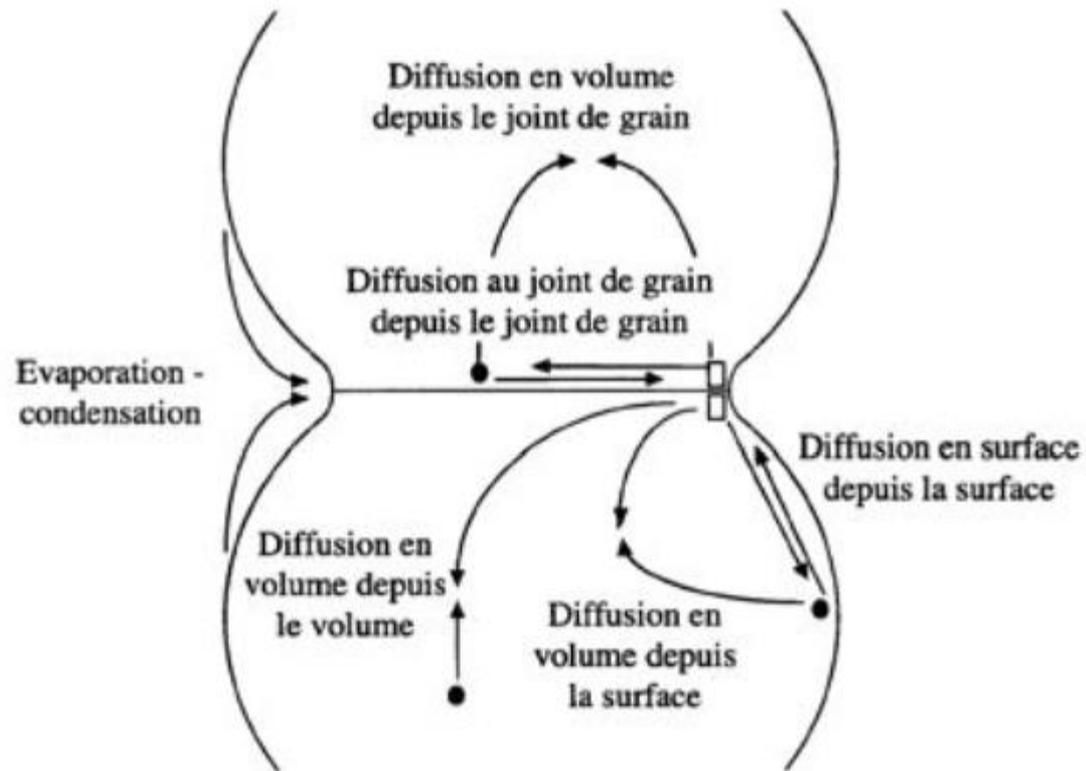
bonne densification



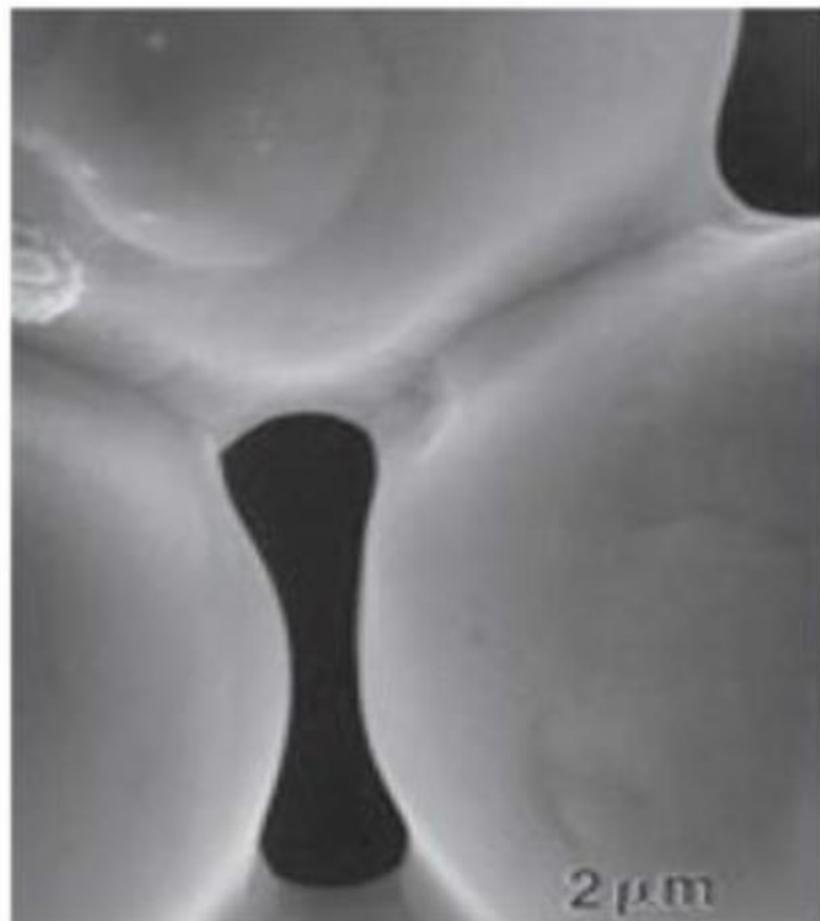
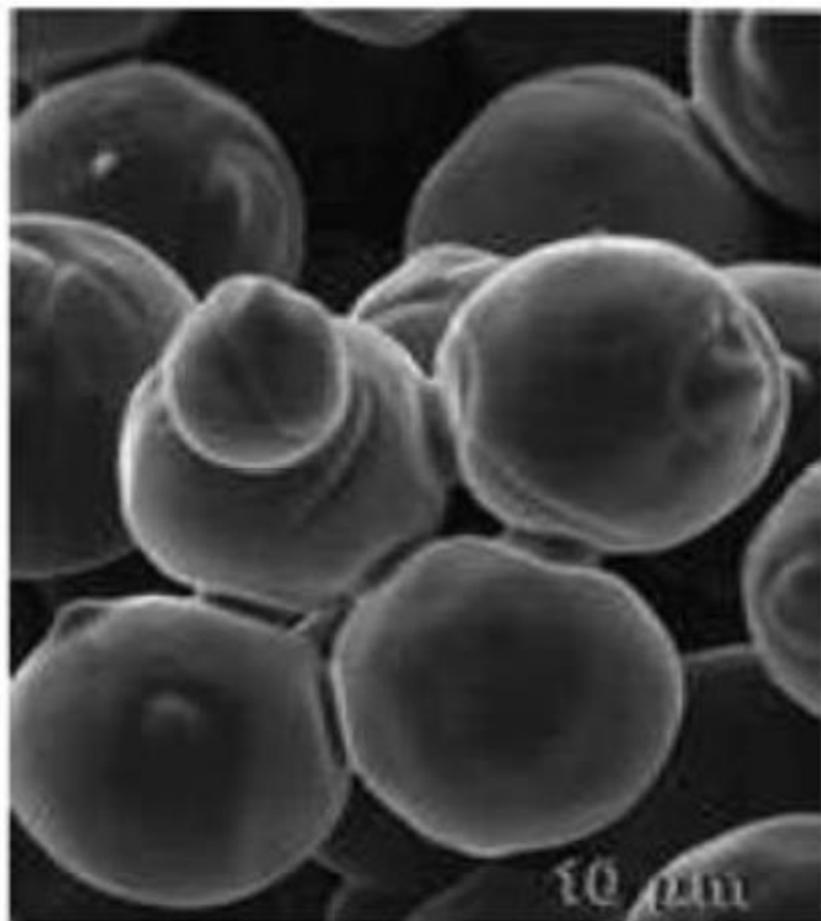
2,5 μm

*densification terminée
gros grains*

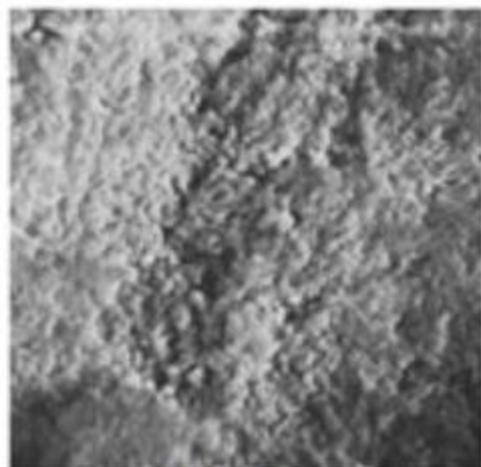
temps



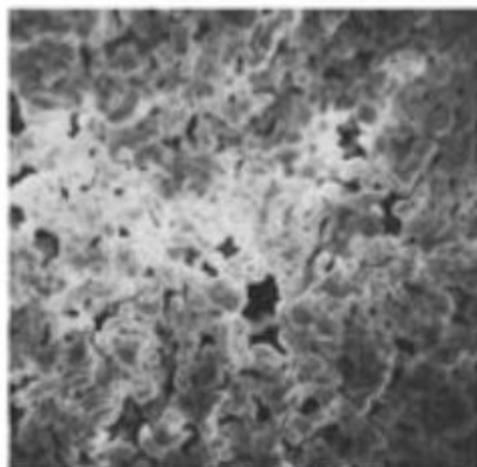
- —→ Diffusion d'atomes
- —→ Diffusion de lacunes



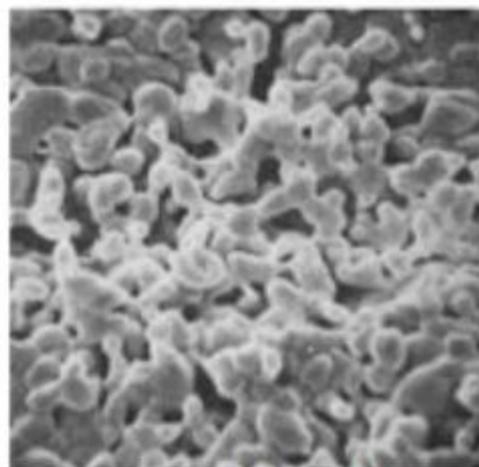
frittage alumine (Al_2O_3)
(x 5000)



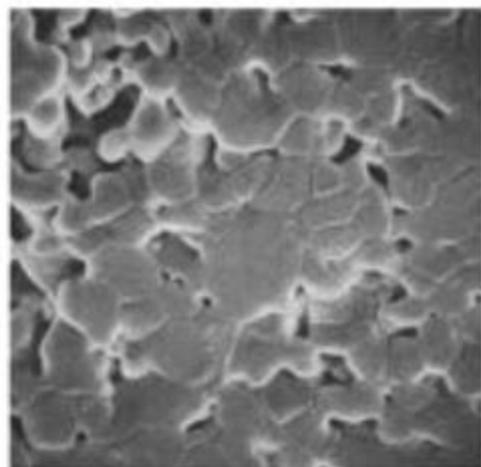
pastille avant frittage



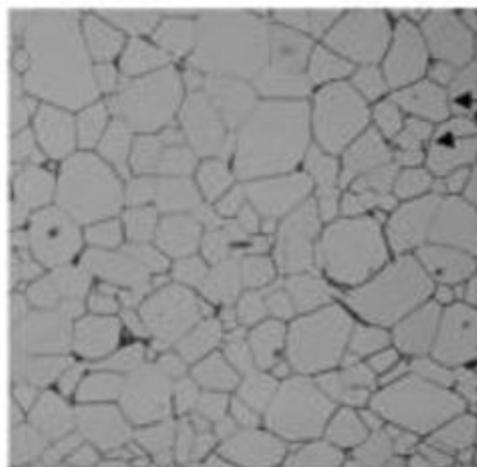
1700°C - 1 min



1700°C - 2 1/2 min



1700°C - 6 min



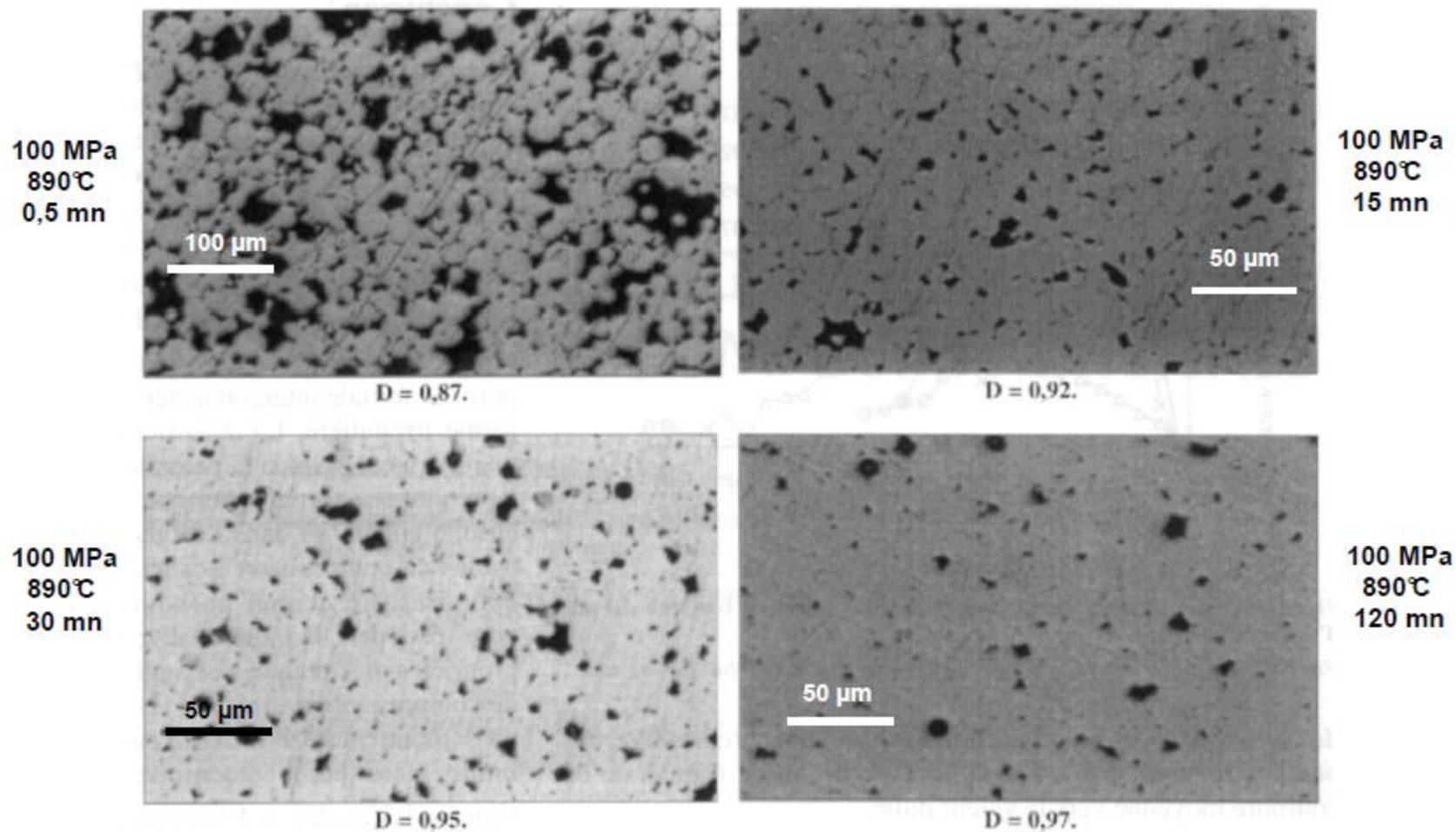
pastille après frittage

→ joints de grains

→ porosité résiduelle

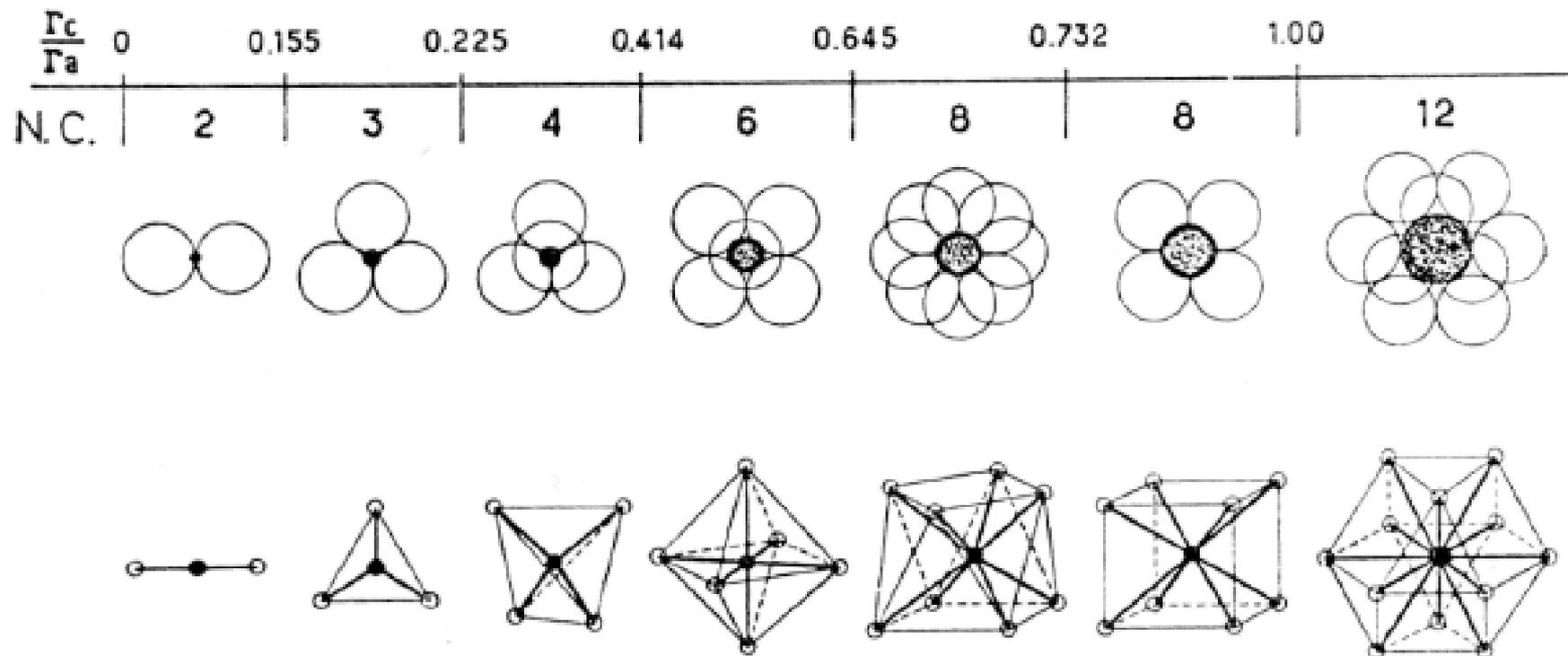
Porosité des céramiques

la densification est fonction de la pression, de la température et de la durée du palier



150 MPa - 990°C - 60mn \longrightarrow D=1

d) Microstructure

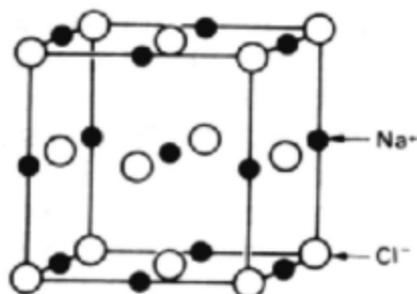


Domaines de stabilité des polyèdres de coordination en fonction de la taille respective des cations et anions.

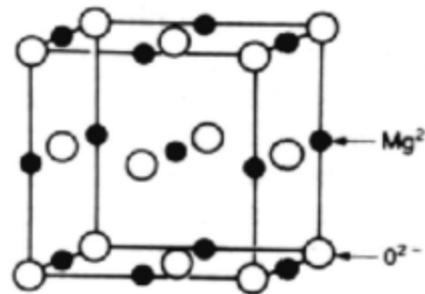
Structure des céramiques

- Structure électronique : structure de bande d'isolants
- Structure cristallographique :

- structures ioniques :

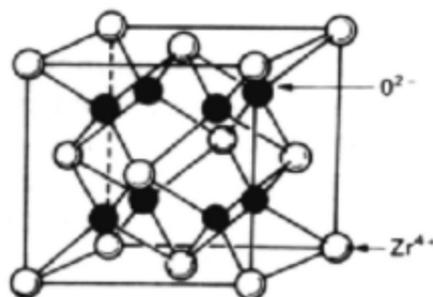


NaCl

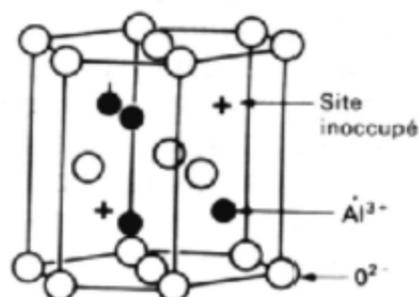


MgO

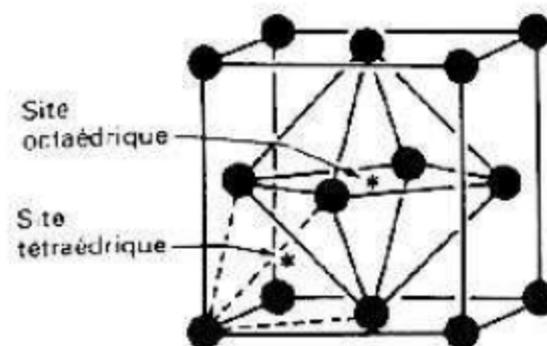
Empilements denses (HC ou CFC) d'oxygène avec les ions métalliques dans les sites interstitiels (octa ou tétraédriques)



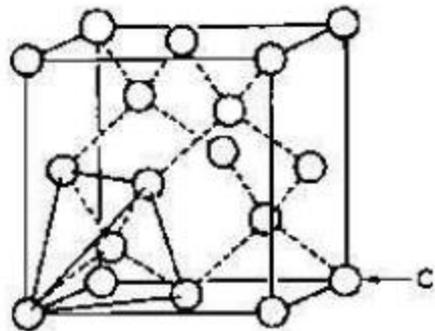
Zircone
ZrO₂



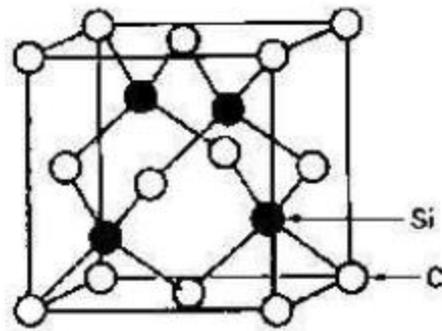
Al₂O₃



- structures covalentes :

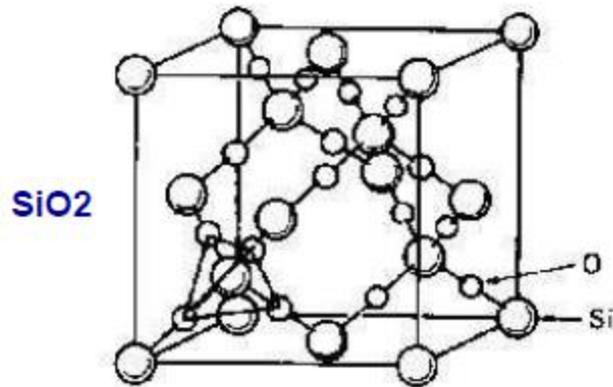


diamant

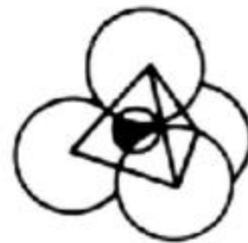


SiC

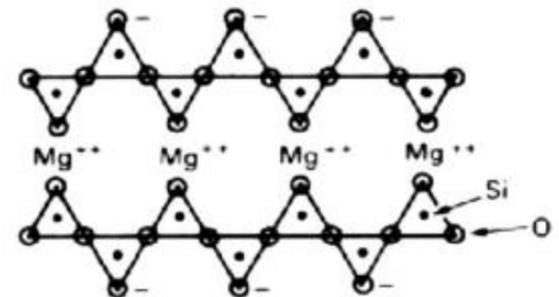
Structure extrêmement dure



SiO₂



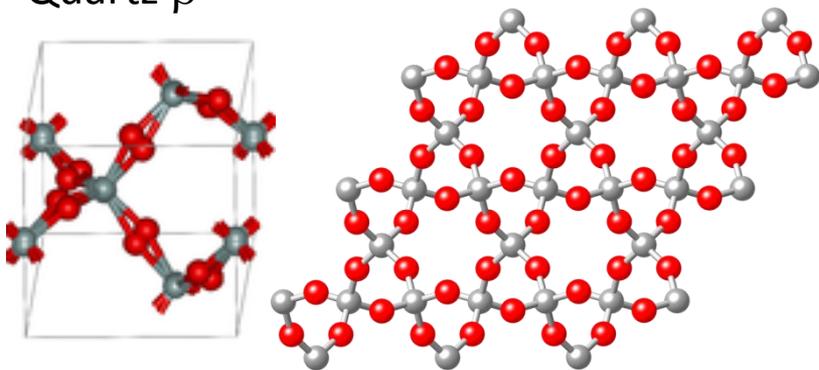
Monomère SiO₄



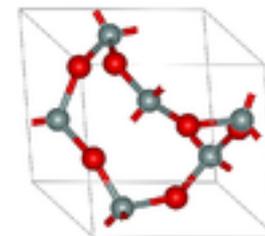
Silicates en chaînes (Enstatite, MgSiO₃)

structure cubique diamant avec un tétraèdre SiO₄ sur chaque site du diamant

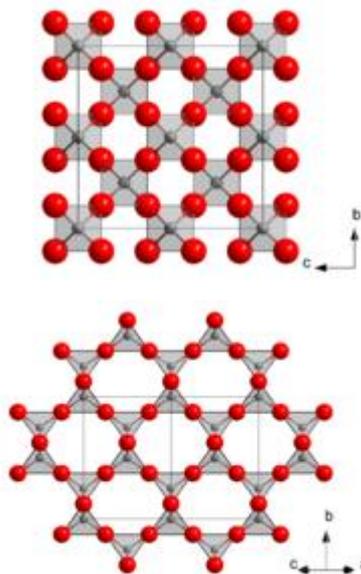
Quartz β



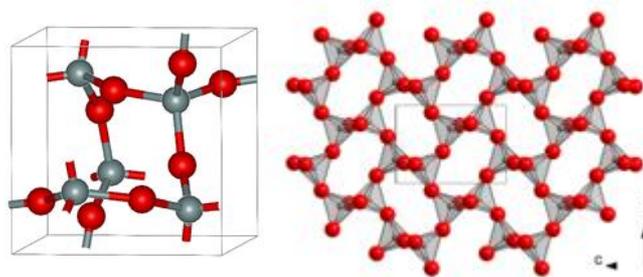
Quartz α



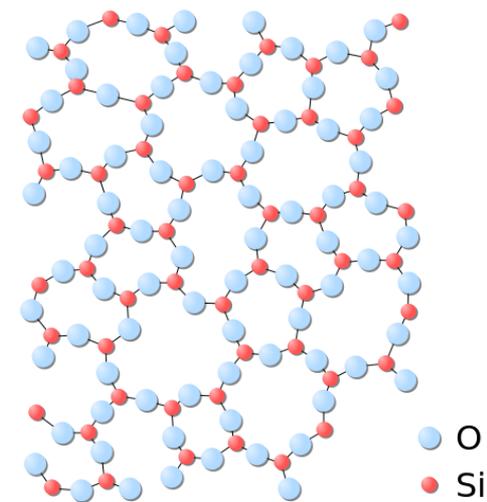
Cristobalite β



Cristobalite α



Silice vitreuse



II. Synthèse et Mise en Forme

B)

Les verres

Base : silice SiO_2 (70% de la croûte terrestre...) et chaux CaO

Verre ordinaire sodo-calcique	Verre boro-silicaté
70% SiO_2 + 10% CaO + 15% Na_2O	80% SiO_2 + 15% B_2O_3 + 5% Na_2O
Vitres, bouteilles	Alimentaire ou chimique : Pyrex [®]

Na_2O est l'agent fondant (800° au lieu de 1650°)
Mais aussi Al_2O_3 (fibres) K_2O et PbO (cristal)...

Matière de base : la silice SiO_2

Verre sodo-calcique

70 à 73% SiO_2 – 8 à 13% CaO

13 à 16% Na_2O

(0,2 à 2% Al_2O_3 – 0,02 à 2,5 Fe_2O_3
0 à 4% MgO)

Vitres, bouteilles etc...
élaboration et mise en forme facile

Verre borosilicaté

80% SiO_2 - 15% B_2O_3 - 5% Na_2O

Pyrex, usage alimentaire et chimique
bonne résistance à la température
faible coefficient de dilatation
bonne tenue au choc thermique
plus difficile à travailler

-Cristal au plomb :

55 à 60% SiO_2
10 à 12% Na_2O ou K_2O
24 à 30% PbO

-Verre d'optique :

40 à 70% SiO_2
0 à 2% Al_2O_3
8 à 15% Na_2O
3 à 12% CaO
0 à 2% MgO
10 à 70% PbO
5 à 15% B_2O_3

→ Découvert au XVII^e siècle en Angleterre

« cristal au plomb » : 24% PbO
« cristal supérieur » : 30% PbO

*l'oxyde de plomb procure limpidité,
sonorité, densité et éclat...*

Baccarat (1764)
Cristallerie d'Arques
St Louis (1586)

TABLE 1: Commercial oxide glass compositions.

Glass family (application)	Oxide, mass %									
	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	B ₂ O ₃	BaO	PbO	K ₂ O	ZnO
<i>Vitreous silica</i> (Furnace tubes, Si melting crucibles)	100									
<i>Soda-lime silicate:</i>										
Window	72.0	14.2	10.0	0.6	2.5		trace		0.6	
Container	74.0	15.3	5.4	1.0	3.7				0.6	
Bulb and tube	73.3	16.0	5.2	1.3	3.5					
Tableware	74.0	18.0	7.5	0.5						
<i>Sodium borosilicate:</i>										
Chemical glassware	81.0	4.5		2.0		12.0				
Waste immobilisation	43–53	6–24	0–14	3–19	0–5.3	8–17	misc.	misc.	misc.	misc.
<i>Lead-alkali silicate:</i>										
Lead “crystal”	59.0	2.0		0.4				25.0	12.0	1.5
Television funnel	54.0	6.0	3.0	2.0	2.0			23.0	8.0	
<i>Aluminosilicate:</i>										
Halogen lamp	57.0	0.01	10.0	16.0	7.0	4.0	6.0		trace	
Fibreglass “E”	52.9		17.4	14.5	4.4	9.2			1.0	
<i>Optical (crown)</i>	68.9	8.8				10.1	2.8		8.4	1.0

Fibres de verre



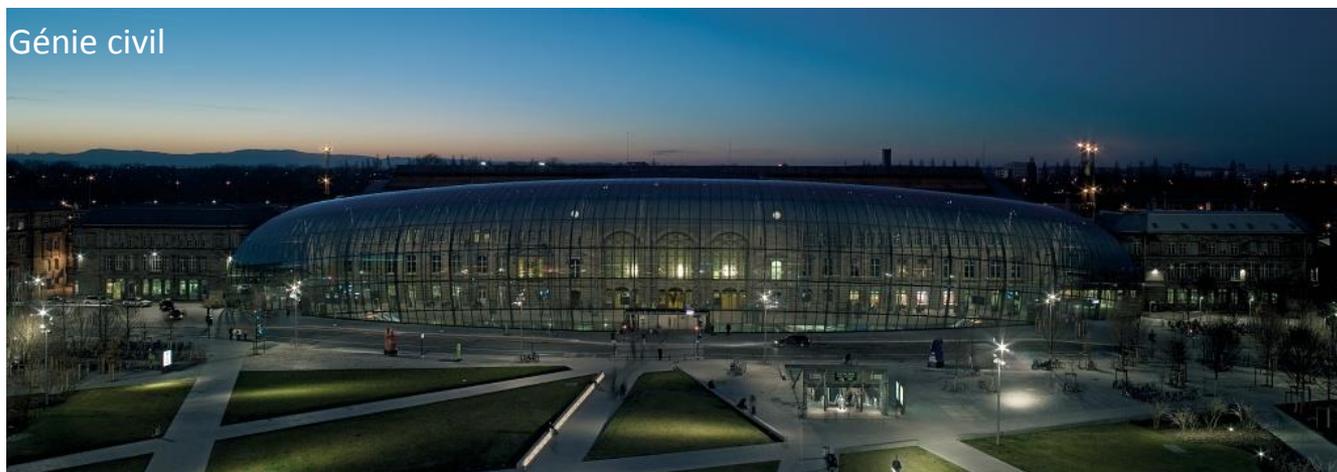
Stockage



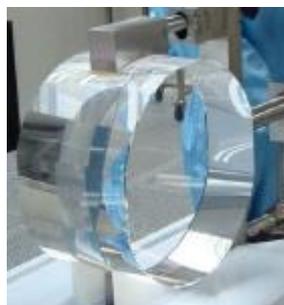
Verre pare-balles



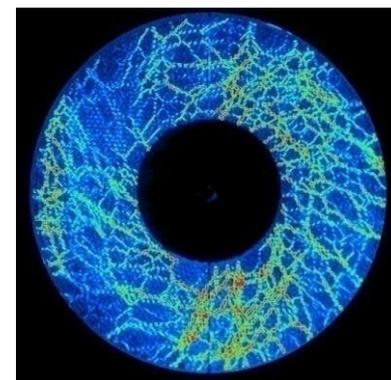
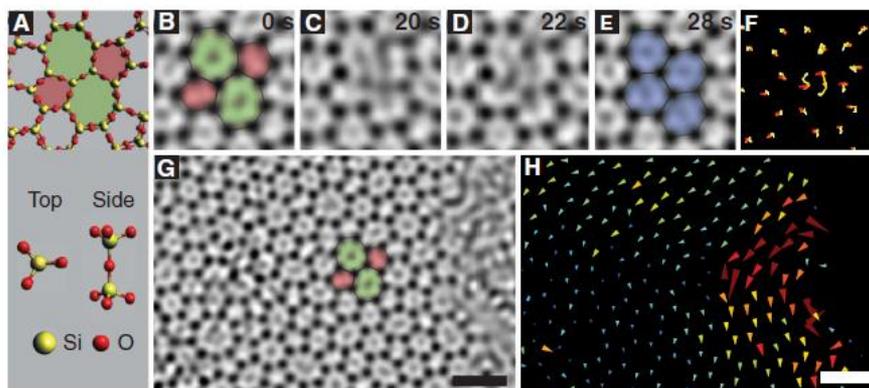
Génie civil



Verres métalliques, Vitreloy



Virgo





Géode :
 refroidissement rapide → verre
 refroidissement lent → cristal

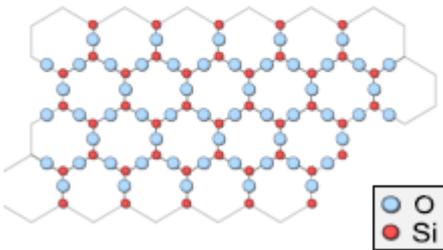


Amphores romaines du 6^e siècle

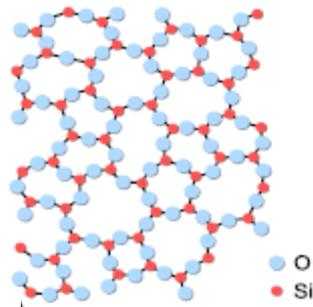


Vase tulipe
(Daum)

Quartz $\rho=2.65$

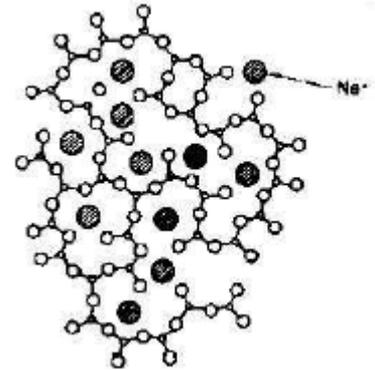


Silice $\rho \sim 2.2$

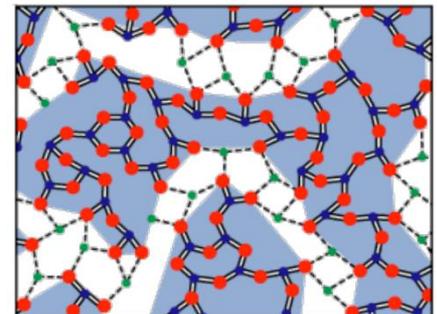


Modèle de Zachariasen

Verres Sodo-Silicates
 $(1-x) \text{SiO}_2 + x \text{Na}_2\text{O}$



Modèle de Greaves:
 Canaux de sodium





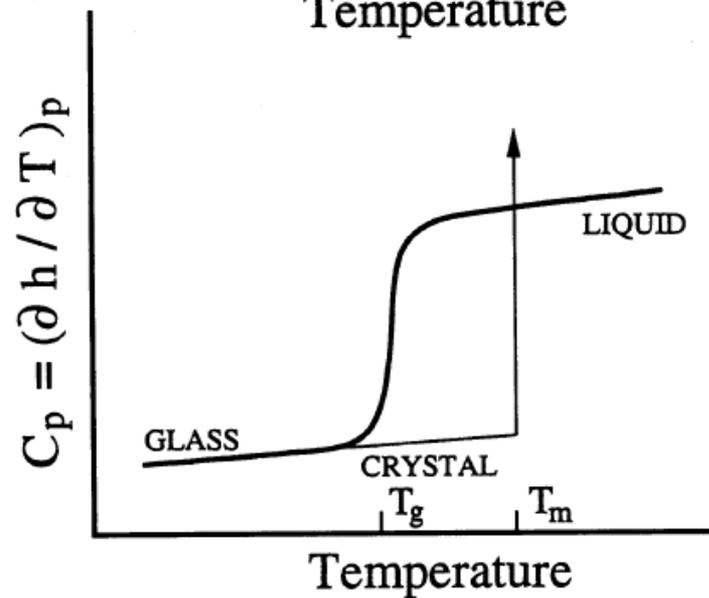
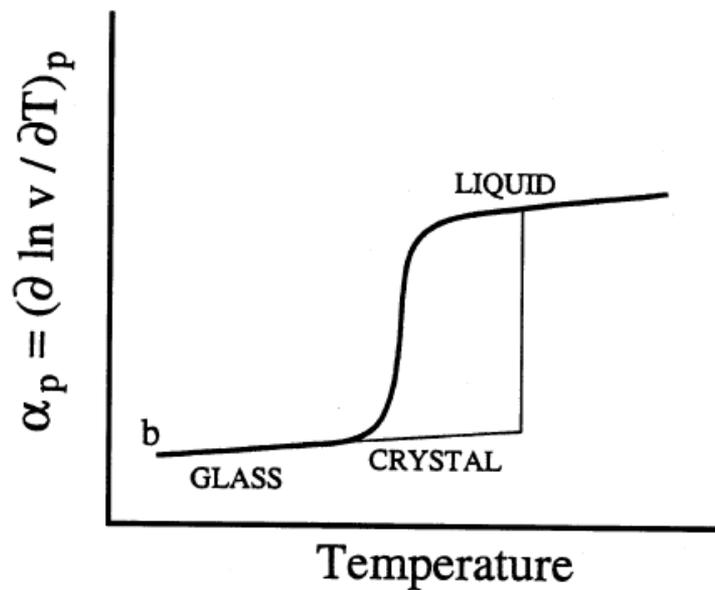
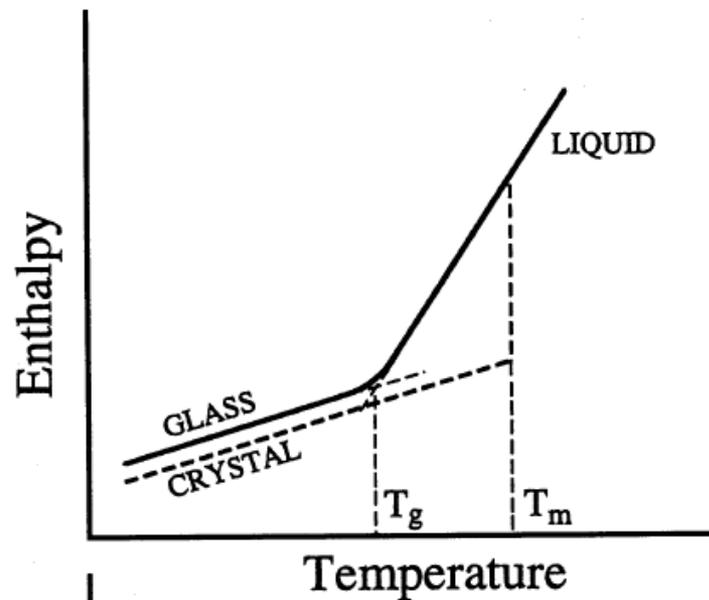
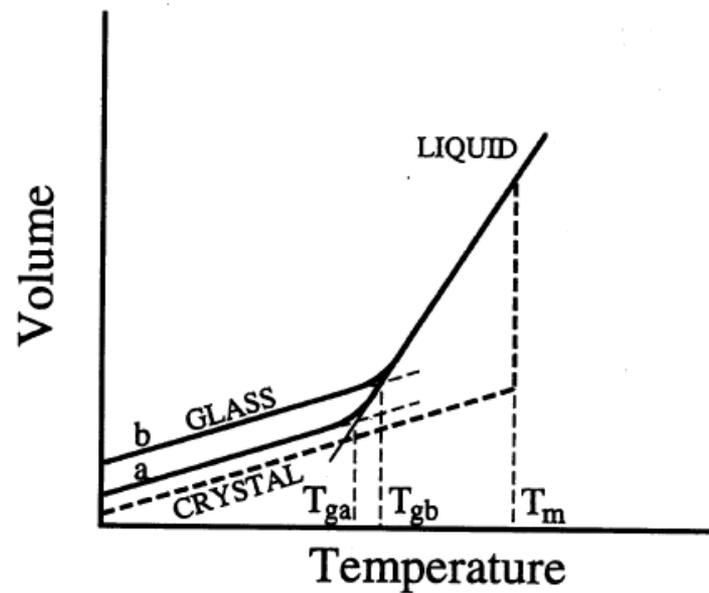
Synthèse et Mise en Forme des Verres

a) Choix des Matières Premières

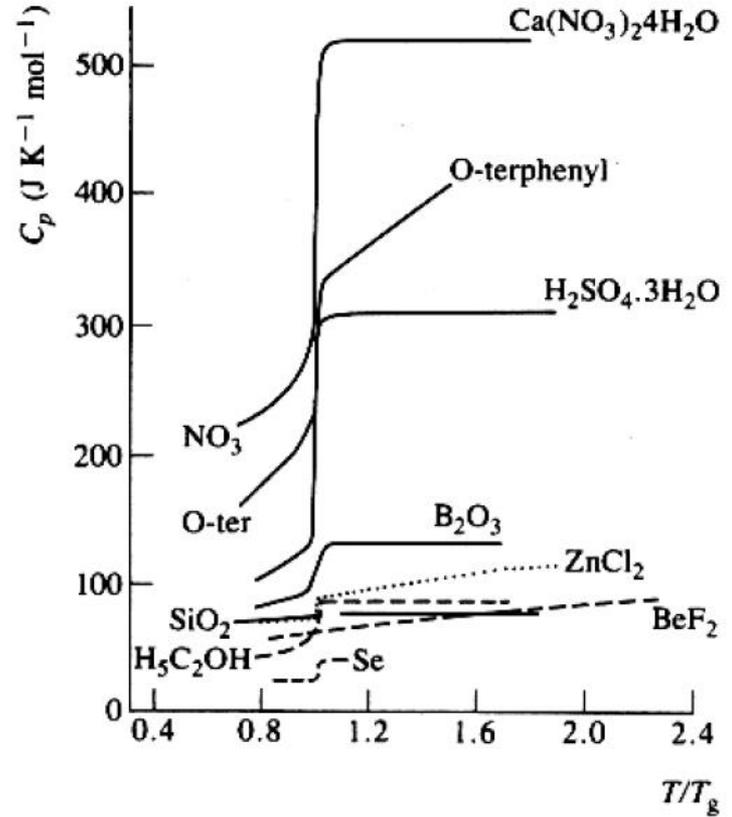
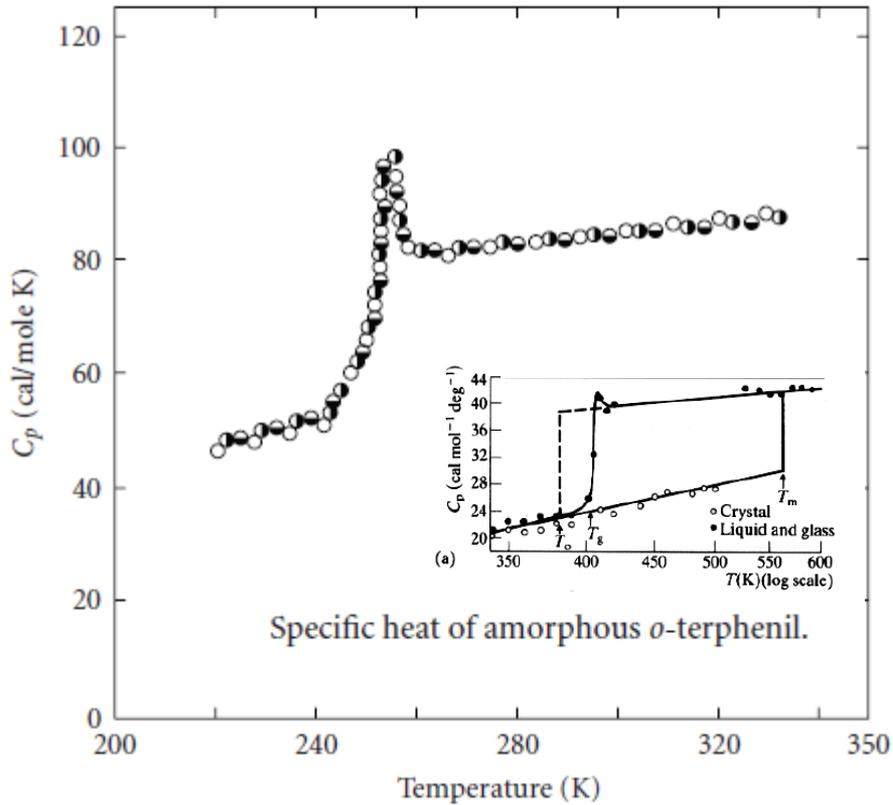
- Vitrifiants
- Fondants
- Stabilisants
- Affinants

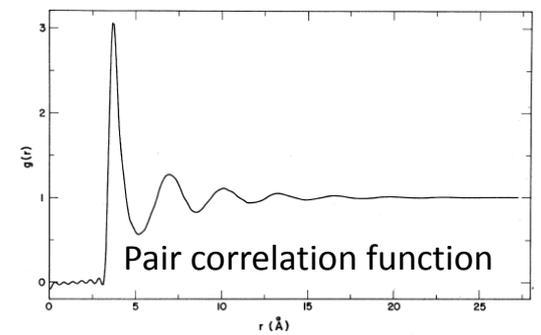
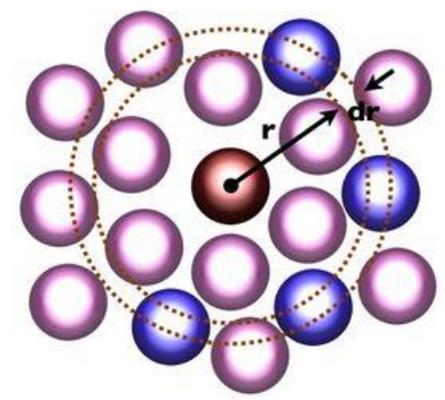
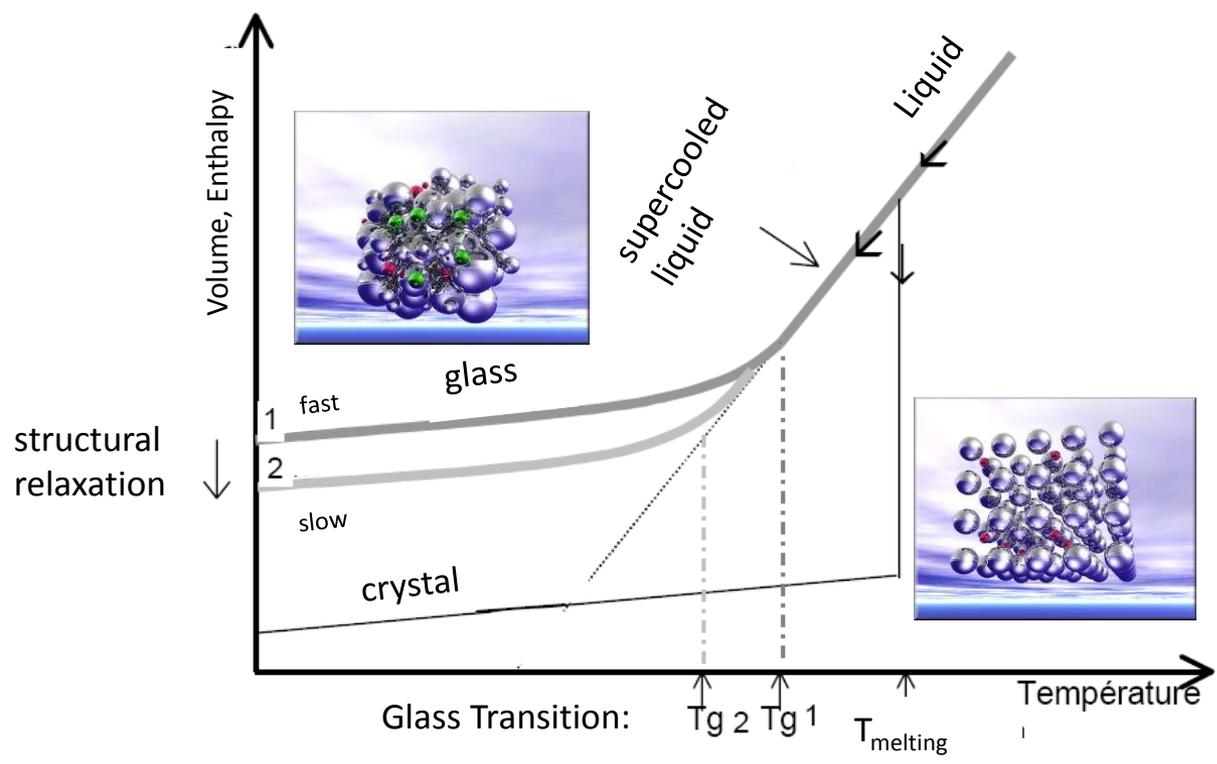
- Colorants
- Opalisants

b) La Transition Vitreuse

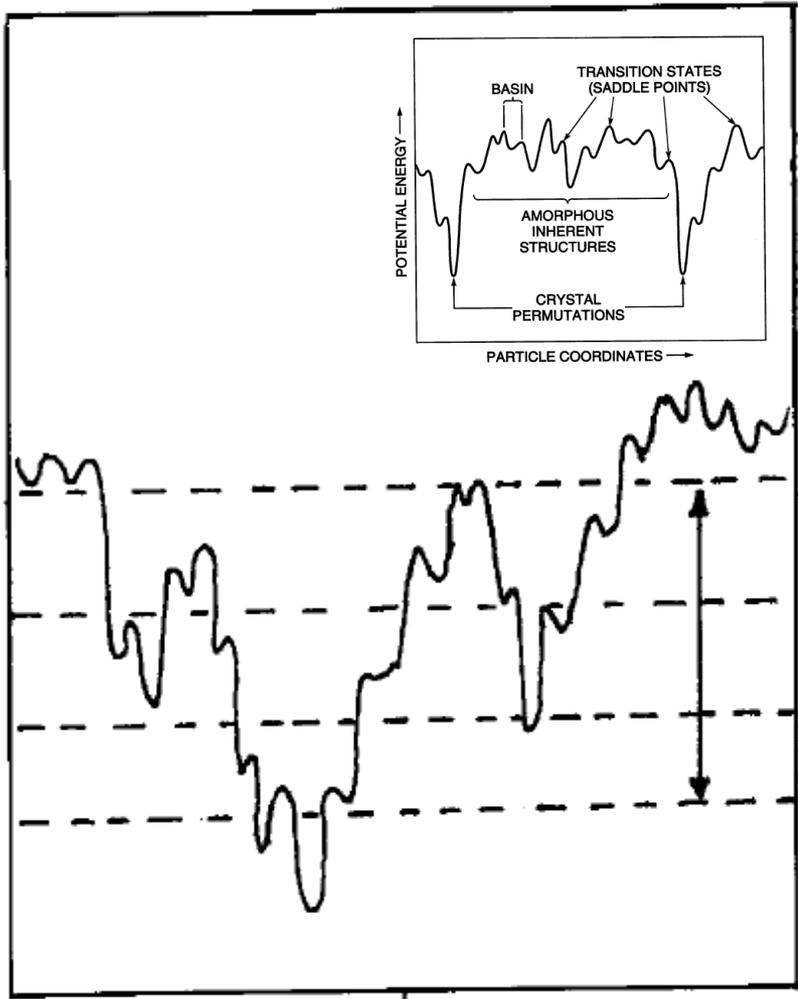


Mesures de Capacité Calorifique Isobarique





ENERGY



Z^*

GLASSES

(on quench time scale)

ultraquench (M.D.)

liquid (ergodic)

hyperquench

s'cooled liquid

fast quench

normal

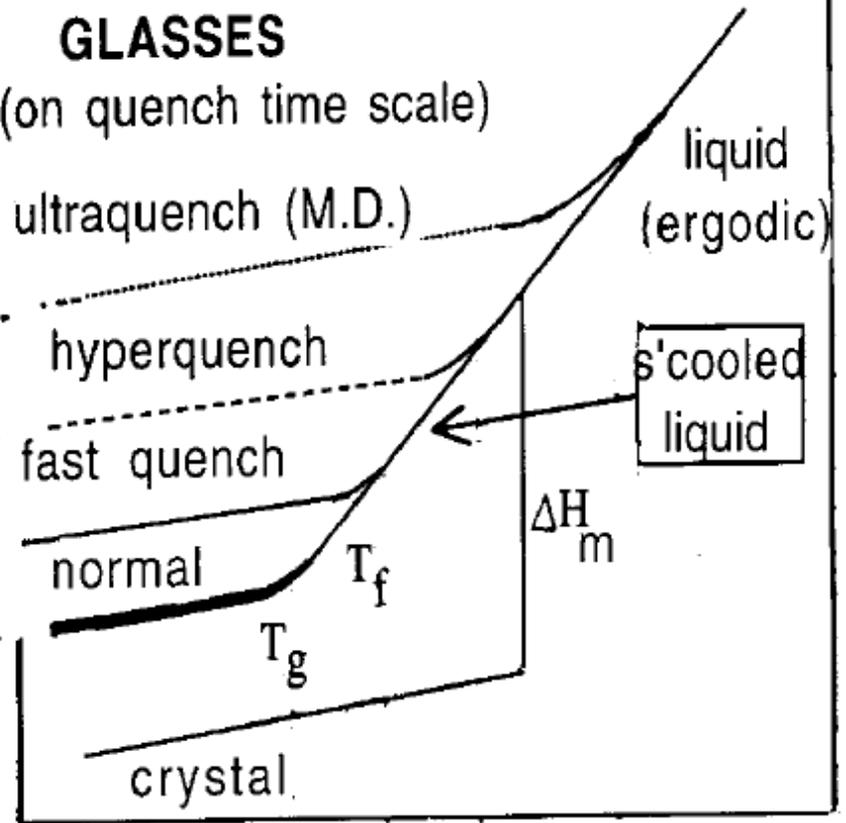
ΔH_m

T_g

T_f

crystal

T /K



Mesures de Viscosité

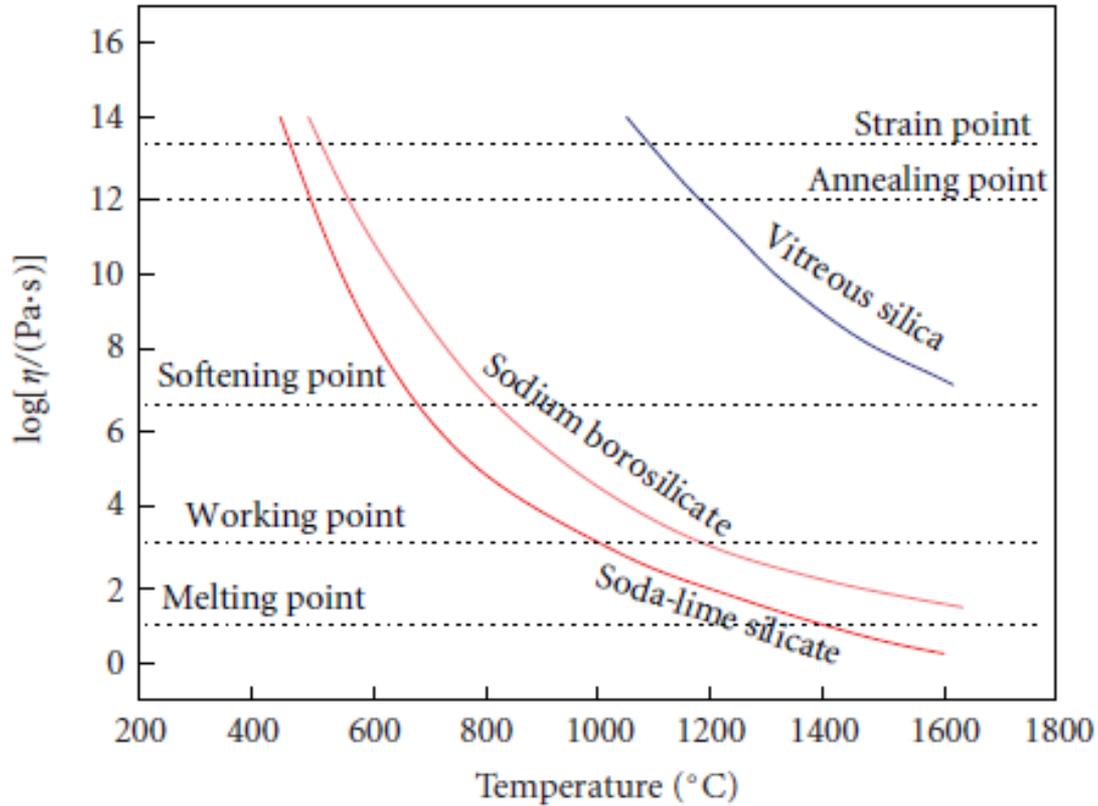
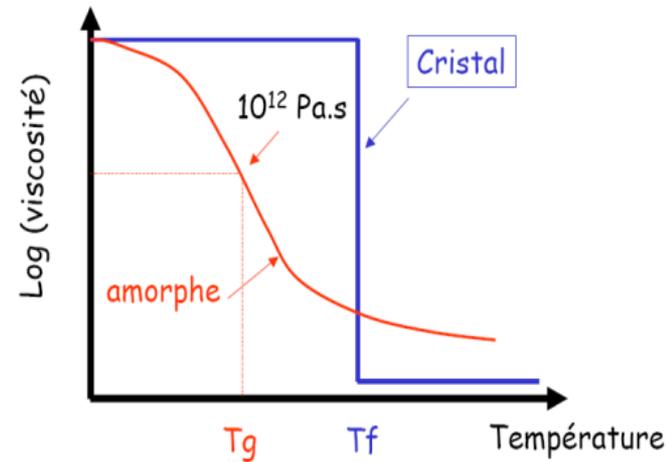
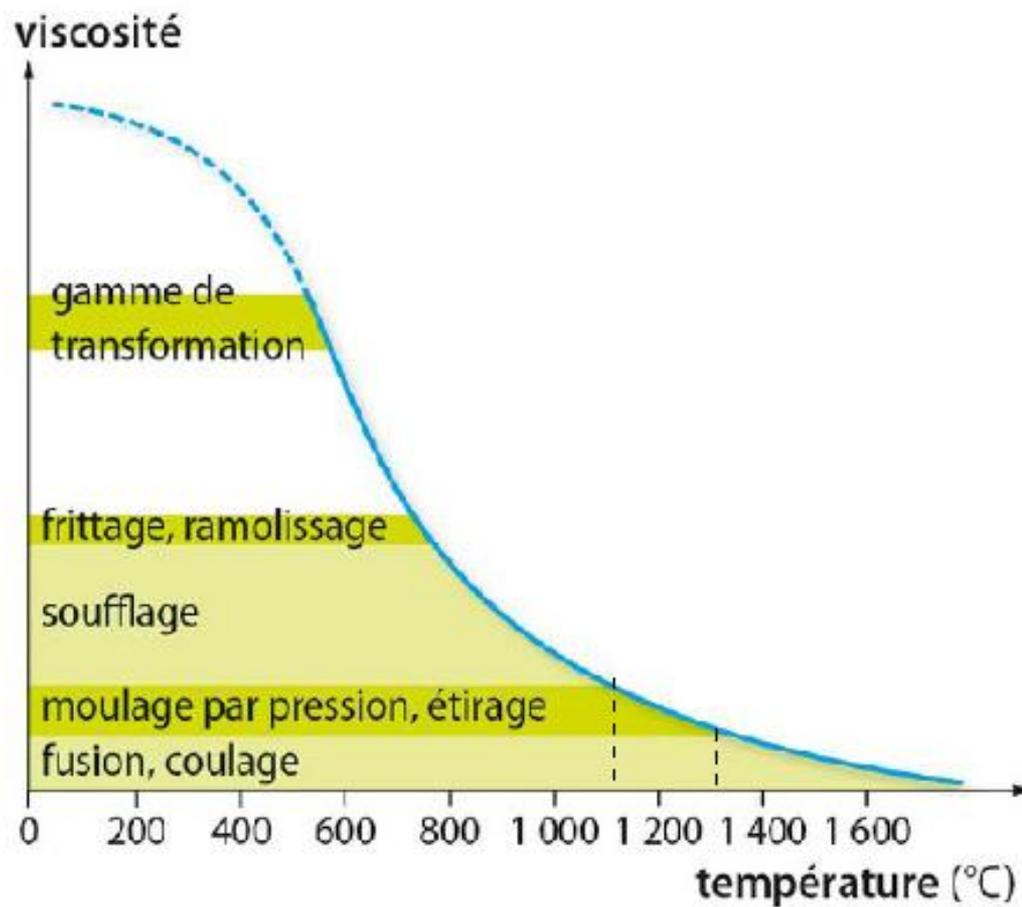
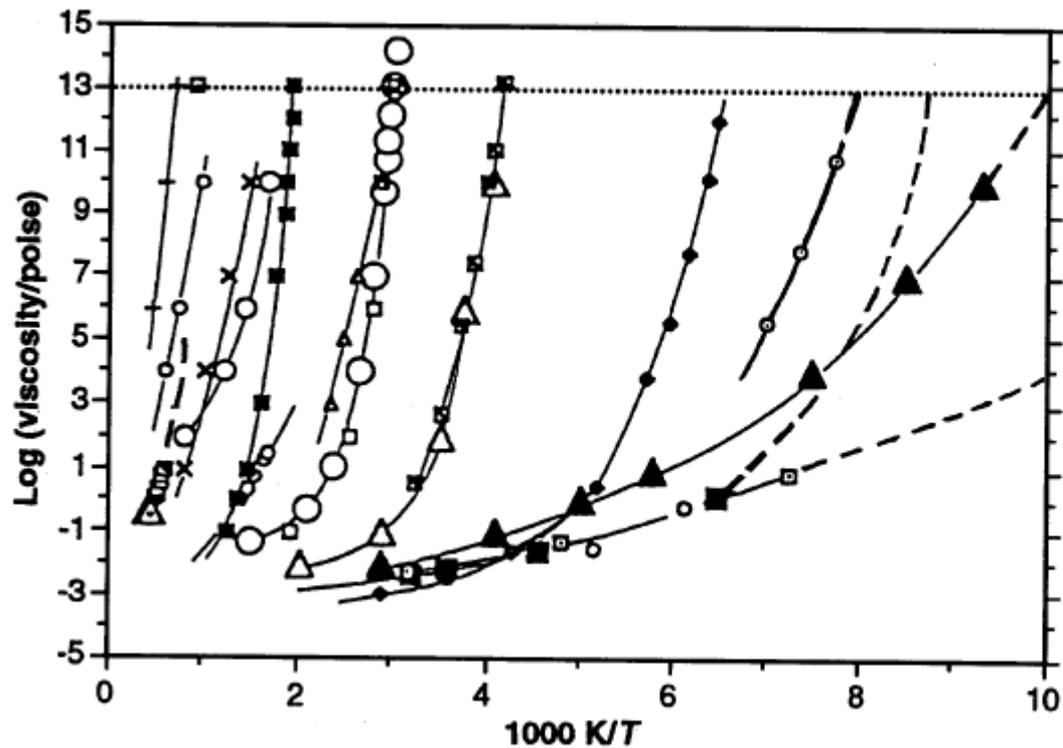


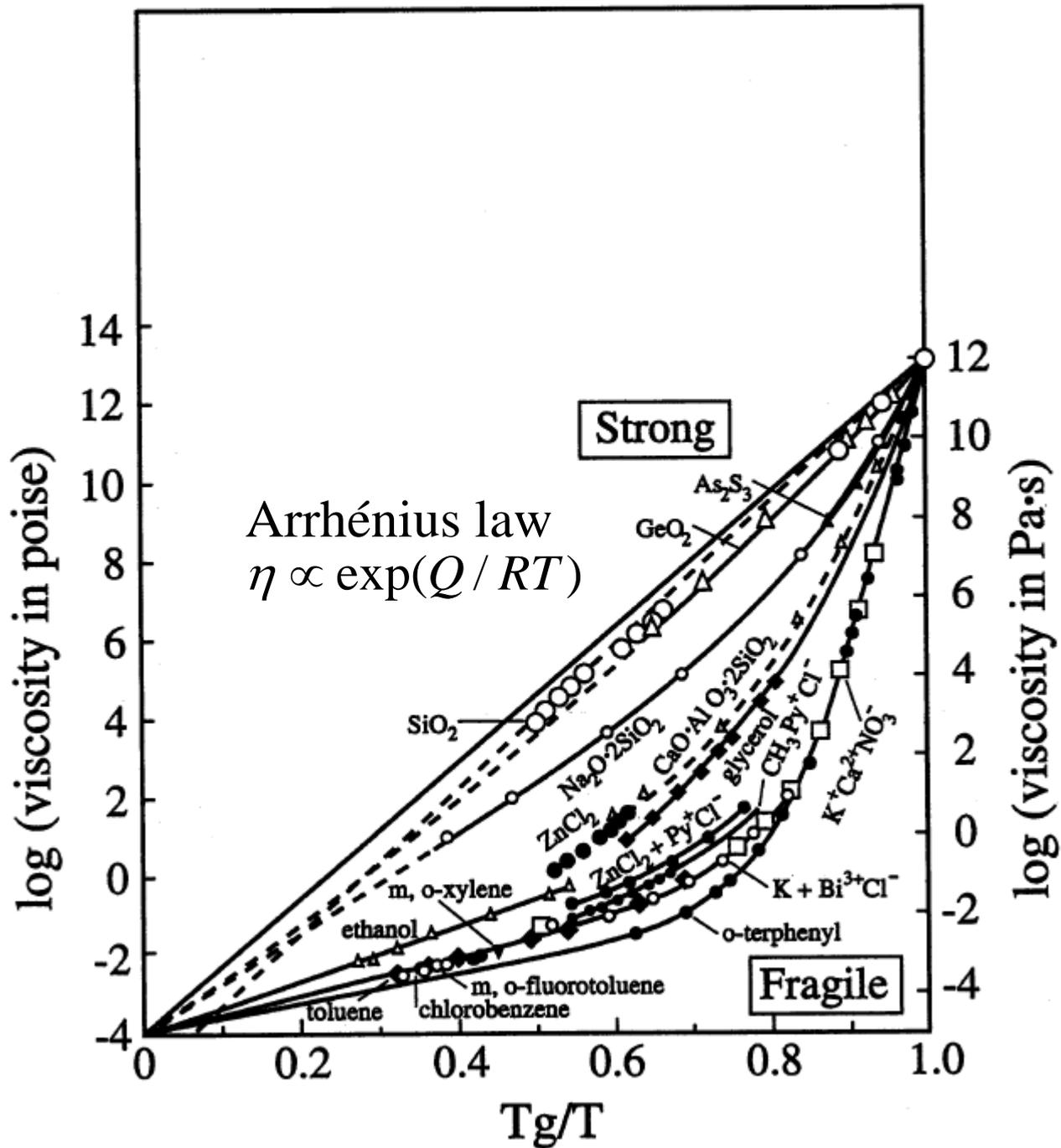
FIGURE 4: Viscosity of amorphous silicates and important technological points in glass manufacture industry (after [49]).







- CaO-Al₂O₃ (64.5 wt%)
- △ Y₂O₃-Al₂O₃ (YAG)
- ZnCl₂
- CKN
- ZBLAN20
- Tri- α -naphthylbenzene
- △ 1,2-Diphenylbenzene
- △ Tl₂SeAs₂Te₂
- GeO₂
- + SiO₂
- B₂O₃
- x BeF₂
- ▲ Propanol
- *o*-Terphenyl (L&U)
- Toluene
- *i*-Propylbenzene
- Methylcyclohexane
- Propylene carbonate (B&H)



Angell plot

Strong and Fragile Glasses:

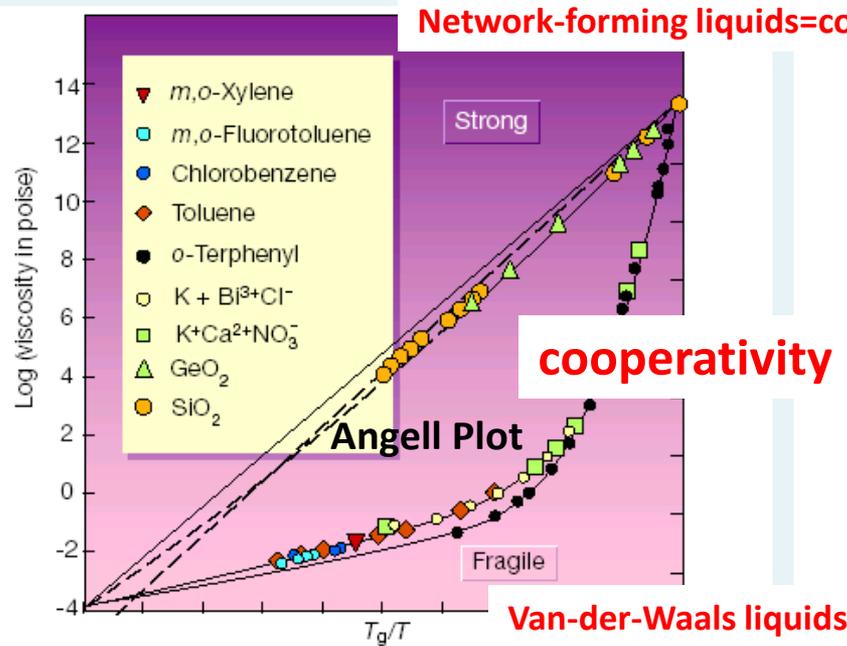


Figure 2 T_g -scaled Arrhenius representation of liquid viscosities showing Angell's strong-fragile pattern. Strong liquids exhibit approximate linearity (Arrhenius behaviour), indicative of a temperature-independent activation energy $E = d \ln \eta / d(1/T) \approx \text{const}$. Fragile liquids exhibit super-Arrhenius behaviour, their effective activation energy increasing as temperature decreases. (Adapted from refs 9 and 11.)

Fragile Glasses:

$$\eta = A \exp(B / (T - T_0)),$$

where $B = mT_0$ (m : fragility index).

Vogel-Fulcher-Tamman Law (1921)

large m = strong; small m = fragile

$$\eta = 10^{13} \text{ poise at } T = T_g (!?)$$

Strong Glasses:

Arrhenius Law $\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta E(T)}{k_B T}\right)$

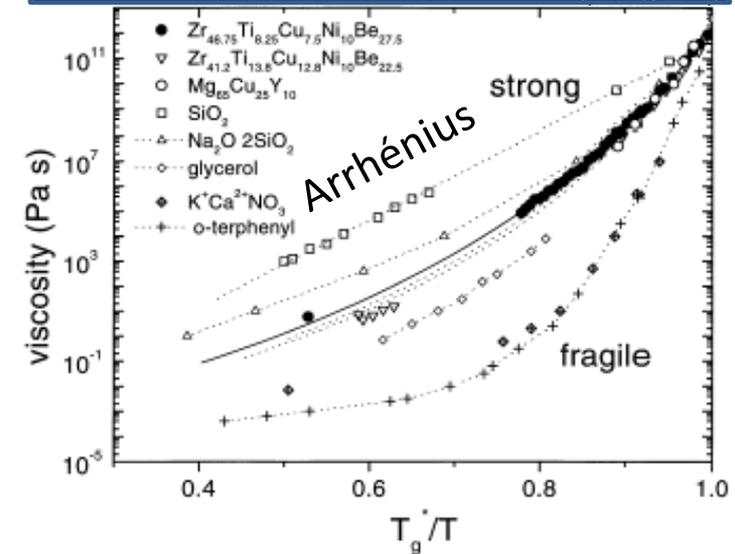
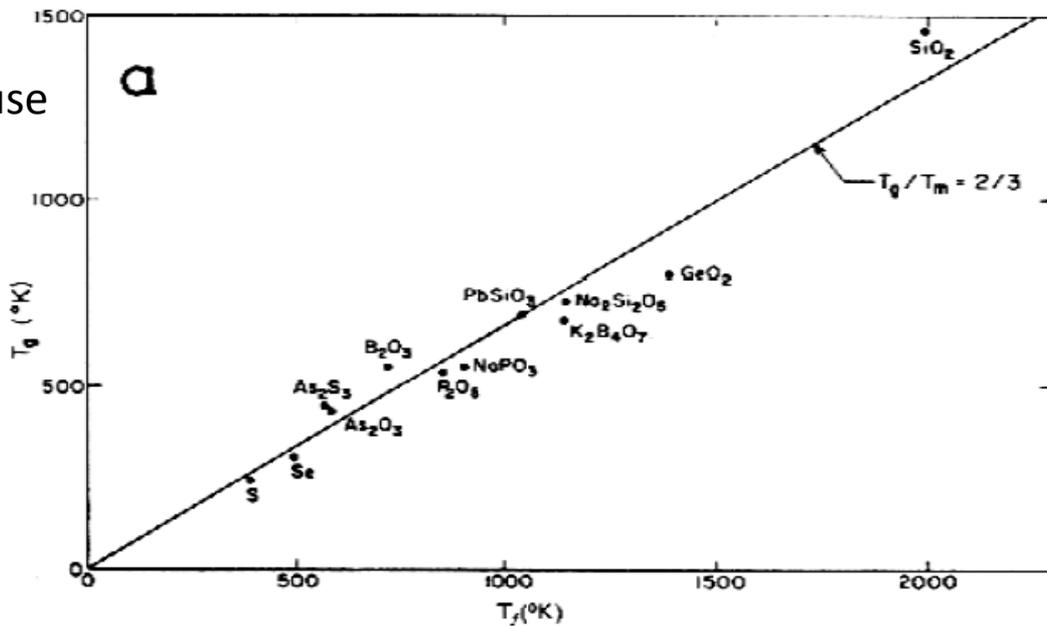


Fig. 6. Fragility plot of the viscosities of the Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni₁₀Be_{27.5} alloy, two other bulk metallic glasses [26,28] and several non-metallic "strong" and "fragile" glasses. The data on non-metallic glasses were taken from Ref. [23].

Johnson et al.

**Slow Dynamics,
at the Glass Transition**

Température
Transition Vitreuse



Température
de Fusion

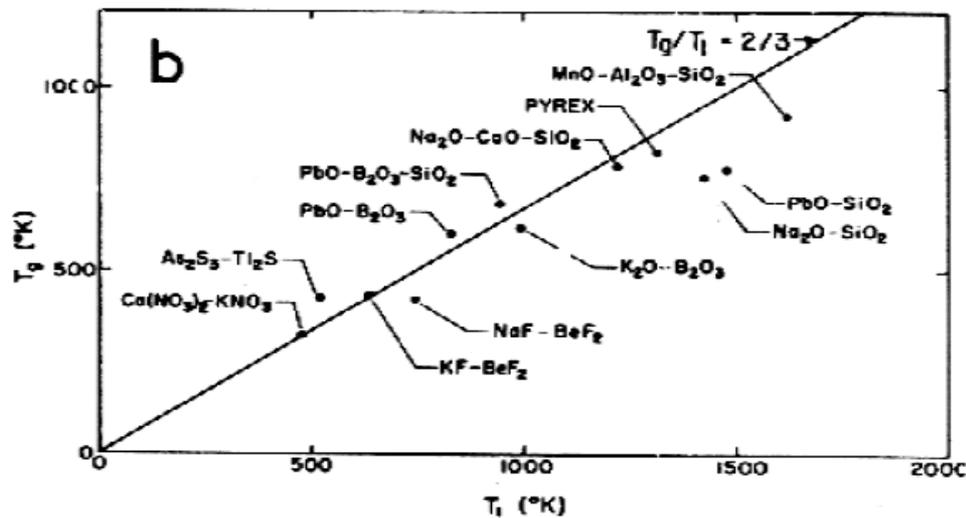
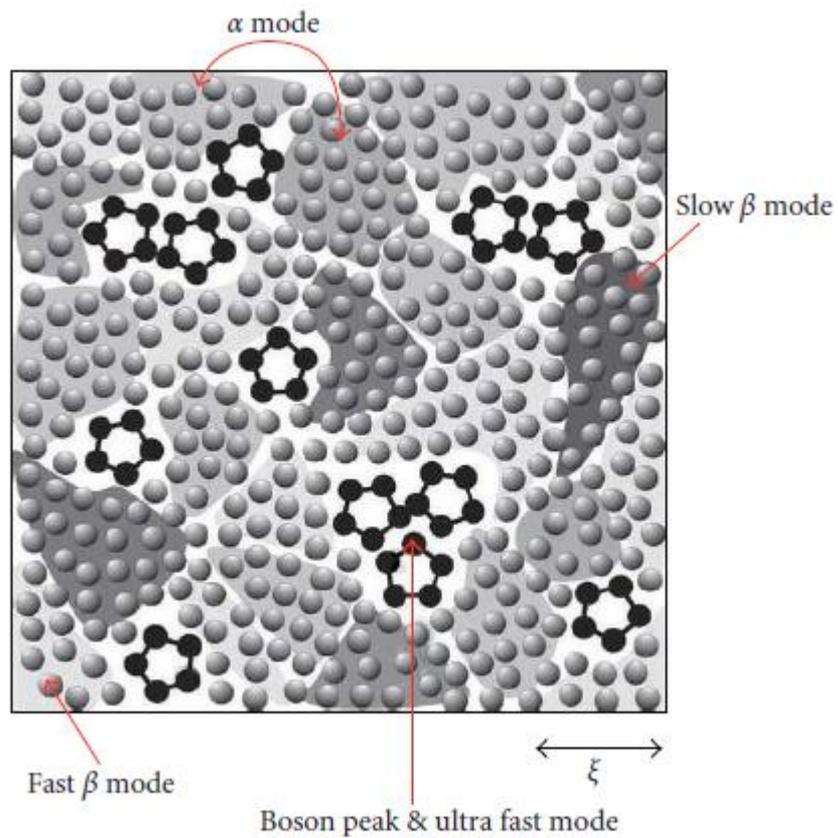
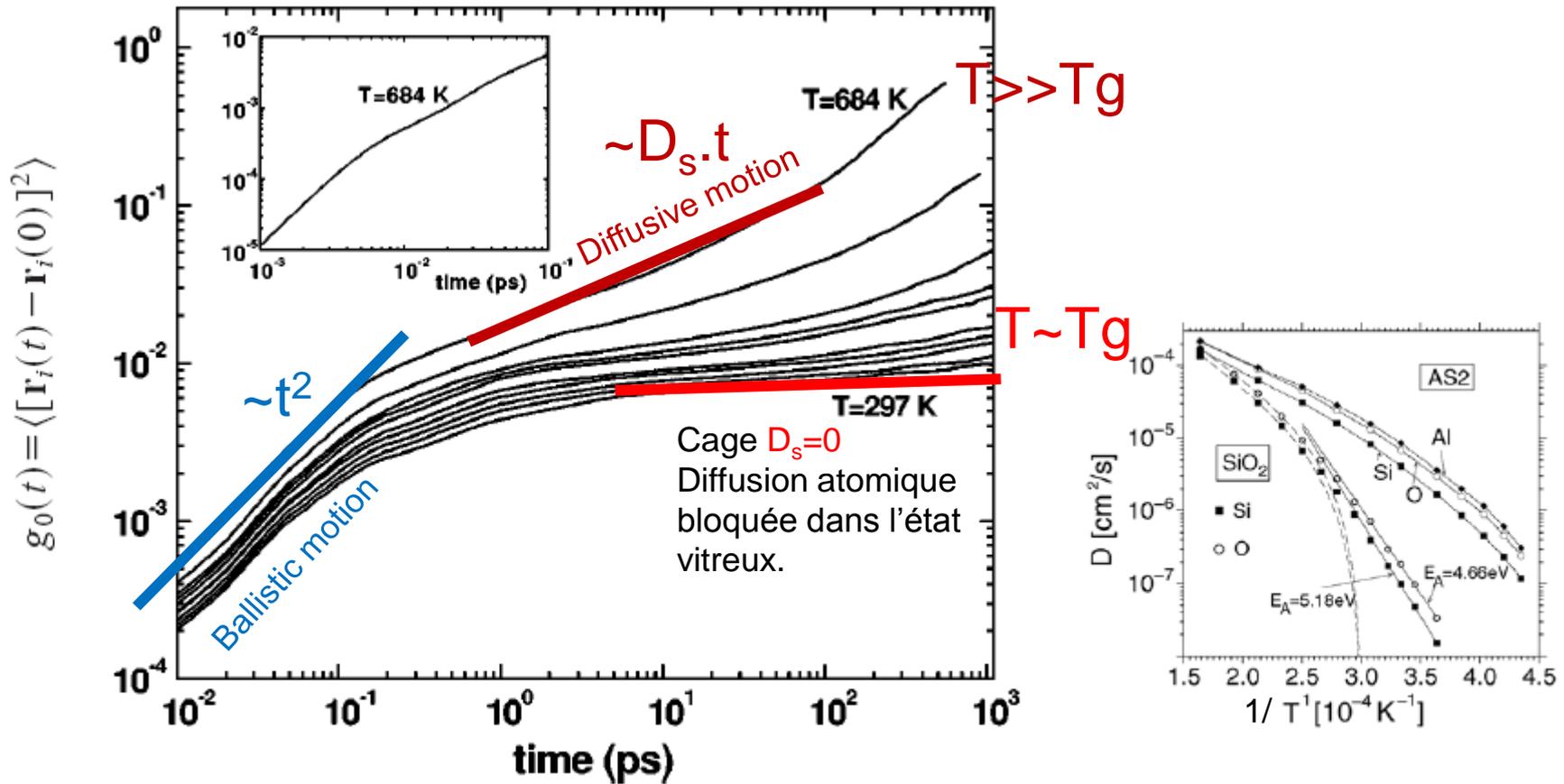


TABLE 5: Basic glass transition models.

Model	Ordering process	Key concept
Free-volume	No	Change in free (excess) volume
Adam-Gibbs	No	Cooperativity of motion
Mode-coupling theory	No	Self-trapping (caging)
Kinetically constrained	No	Mobility defects
Frustration	Icosahedral ordering in glassy phase	Frustration
The Tanaka TOP	Crystallisation	Competing ordering (frustration)
Configuron percolation	Percolation cluster of broken bonds in liquid phase	Broken bond (configuron) clustering



Ralentissement de la dynamique atomique:



Binder (2004)

FIG. 1. Atomic mean squared displacement evaluated at ten different temperatures (297, 324, 346, 396, 415, 436, 472, 509, 599, and 684 K). Inset: same quantity at the highest temperature studied but with time starting from 1 fs to show the ballistic region clearly.

$$D_s \longrightarrow 0$$

$$T \rightarrow T_g$$

Molecular Dynamics Simulations on poly (methyl methacrylate)
Tsige (2002)

$$\eta \propto \tau_{rel} \propto 1/D$$

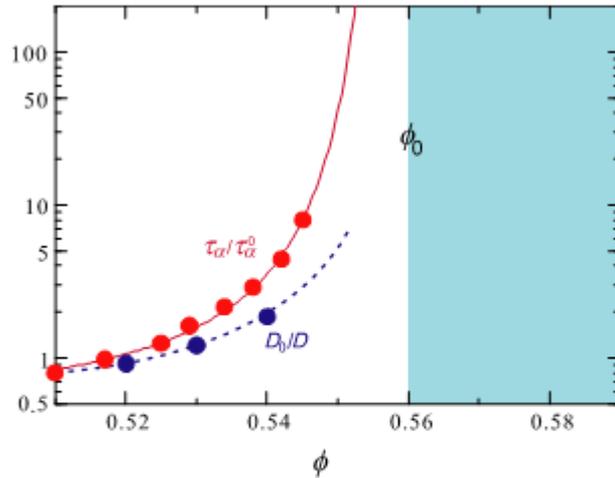


Figure 6. The relation between a scaled structural relaxation time, $\tau_\alpha/\tau_\alpha^0$, and the inverse of a scaled diffusion constant, D_0/D . The solid (red) curve is the VFT fitting to $\tau_\alpha/\tau_\alpha^0$ with $\phi_0 = 0.56$. The dashed (blue) curve is a guide to eye.

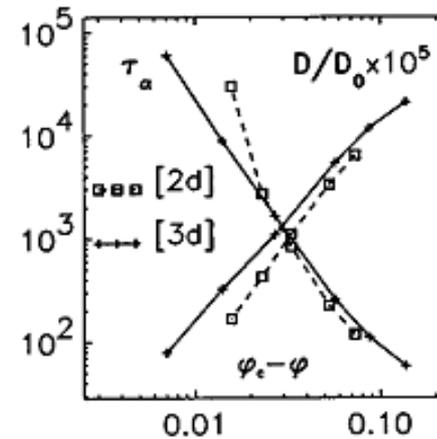
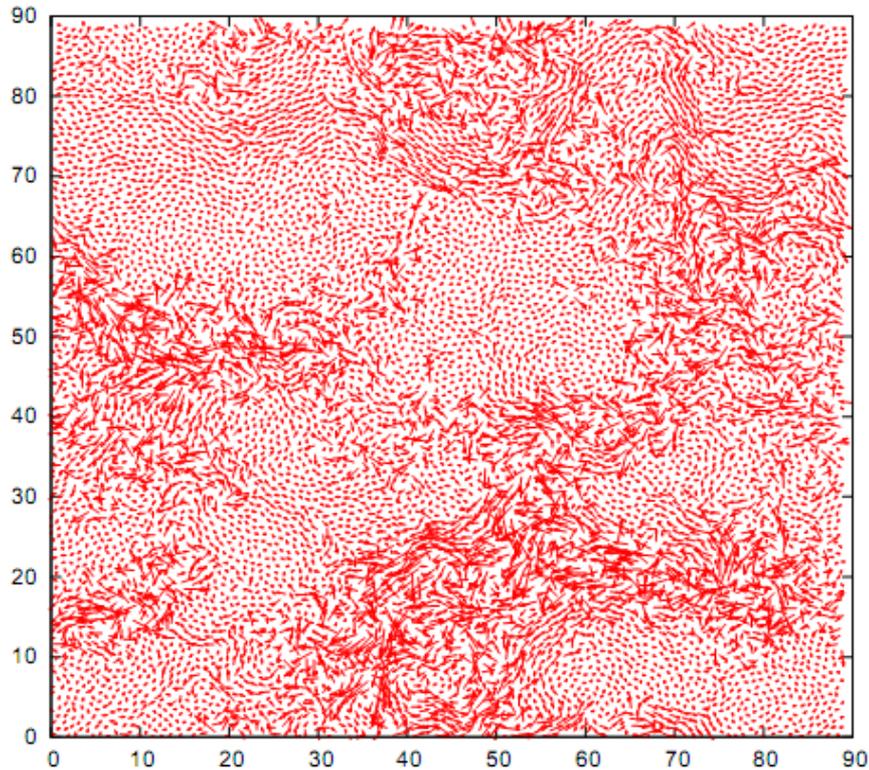


FIG. 2. Relaxation times $\tau_\alpha(\varphi)$ and diffusion constants $D/D_0(\varphi)$ for 2d and 3d systems. The critical values φ_c are determined by a MCT fit of the diffusion constant, i.e., $D/D_0 \sim (\varphi_c - \varphi)^{-\gamma}$. The results are $\varphi_{c,3d} = 58.7\%$ and $\varphi_{c,2d} = 80.3\%$.

Similarities in the **Local Dynamics** in the **glassy** and in the **supercooled** state

$T > T_g$



$T < T_g$

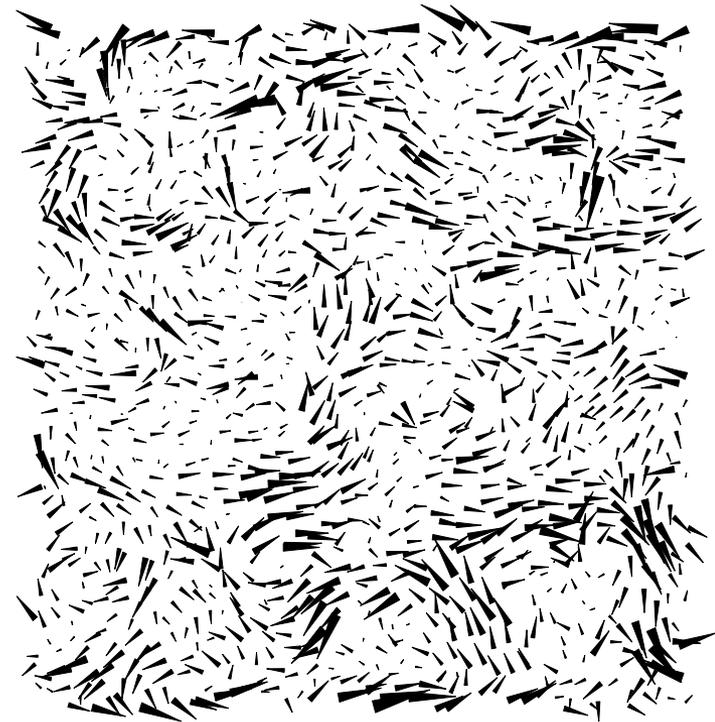
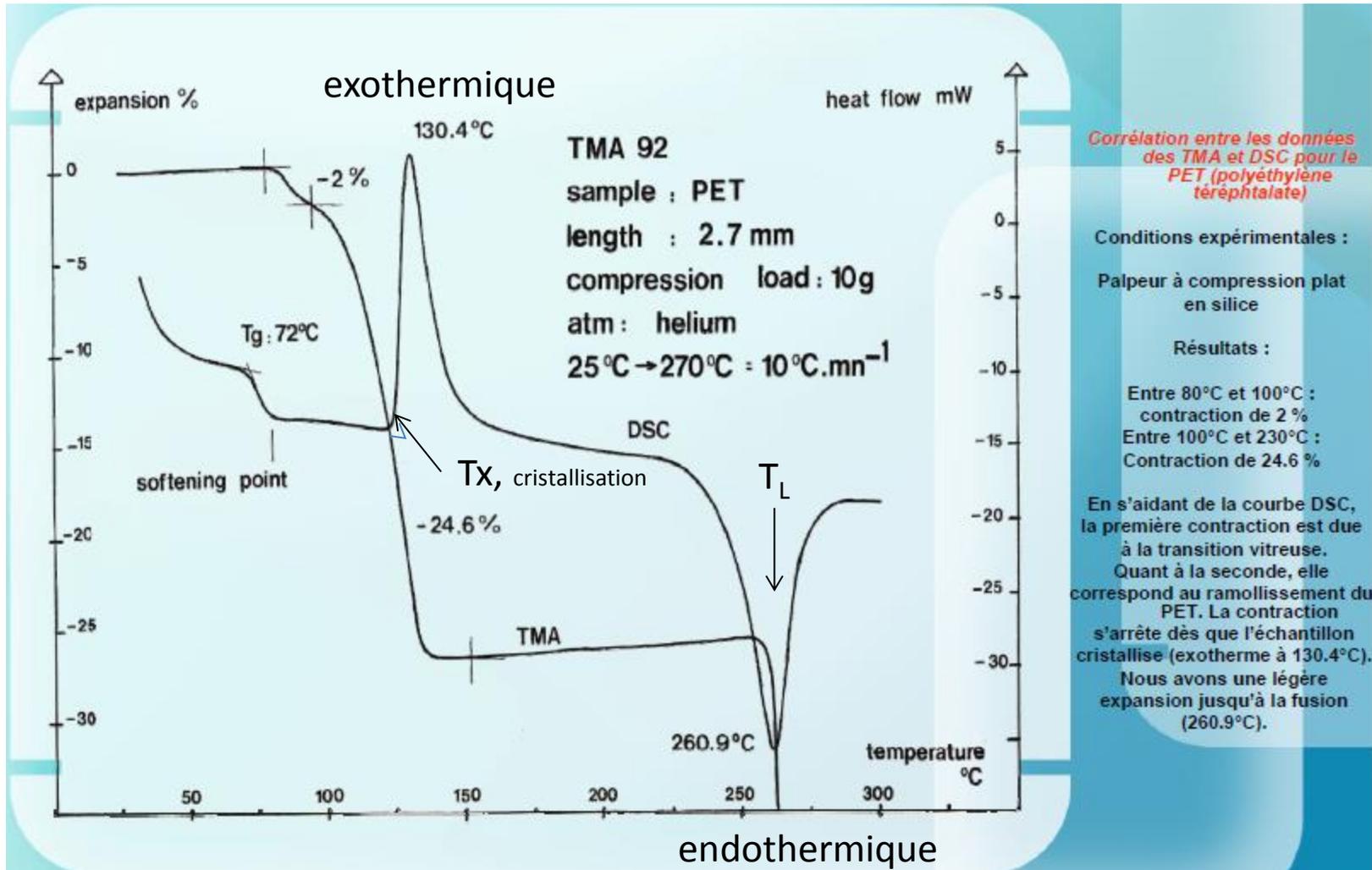


FIG. 7 Spatial map of single particle displacements in the simulation of a binary mixture of Lennard-Jones mixture in two dimensions. Arrows show the displacement of each particle in a trajectory of length comparable to the structural relaxation time. The map reveals the existence of particles with different mobilities during relaxation, but also the existence of spatial correlations between these dynamic fluctuations.

Non-affine reversible
displacements ($\times 10^3$)
upon mechanical load

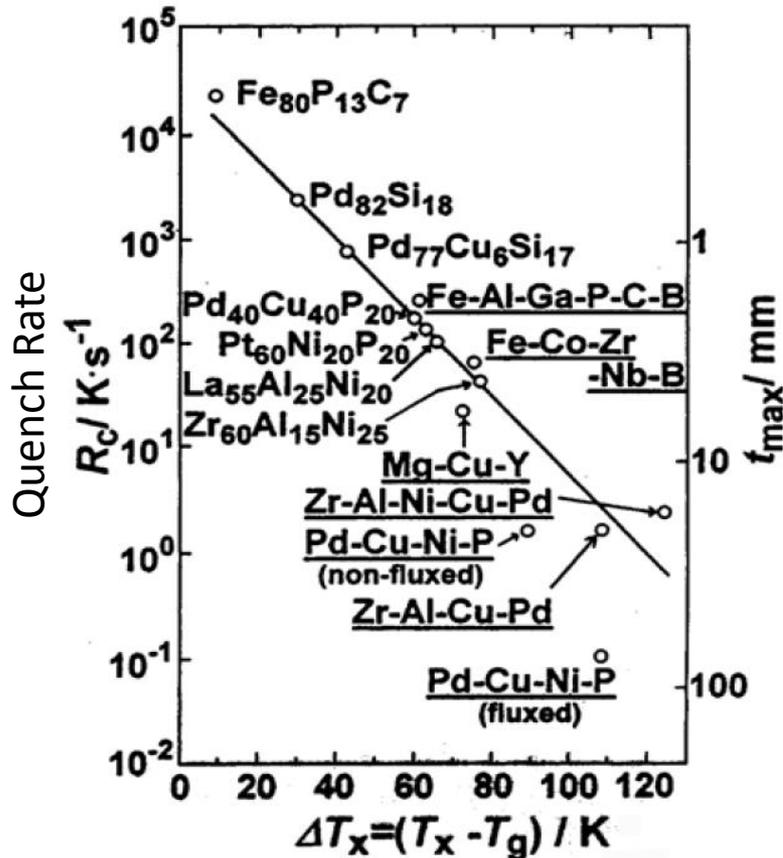
« Glass Forming Ability »

Mesures de Calorimétrie Différentielle:



Analyse Enthalpique Différentielle (DSC) vs. Analyse Thermo-mécanique (TMA)

Glass Forming Ability (GFA) = terminology in studying the formation of Glasses.
 Low critical cooling and large critical thickness = high GFA.



1970's Indicators: characteristic temperature

- supercooled liquid region $\Delta T_{xg} = T_x - T_g$
 T_x crystallization T_g glass
- $T_{rg} = T_g / T_L$ (liquidus) $0.66 < T_{rg} < 0.69$
- $\gamma = T_x / (T_g + T_L)$
- $\alpha = T_x / T_L$
- $\phi = T_{rg} \cdot (\Delta T_{xg} / T_g)^{0.143}$
- $\delta = T_x / (T_L - T_g)$
- $\beta = T_x \cdot T_g / (T_L - T_x)^2$
- ...

Kinetics of crystallization:

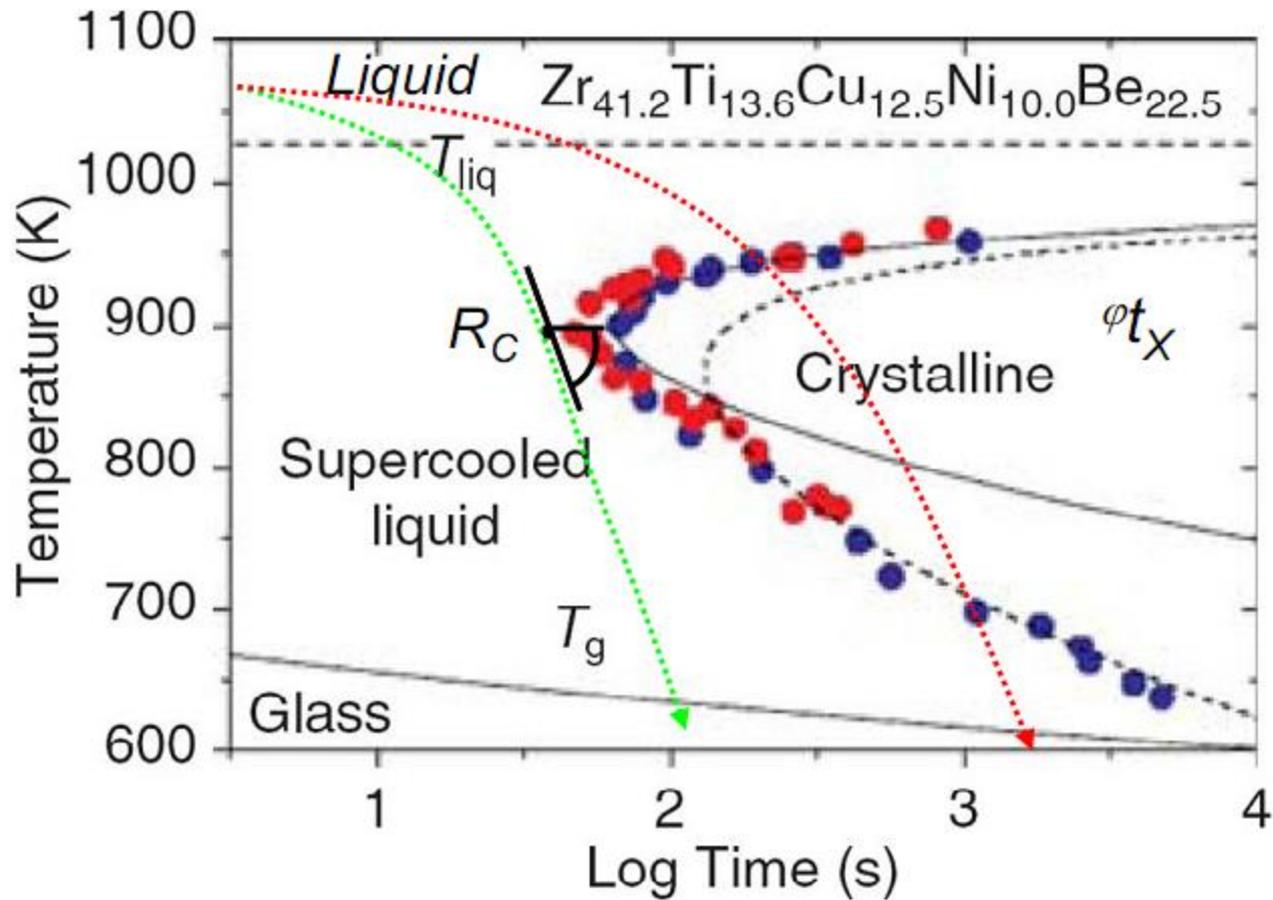
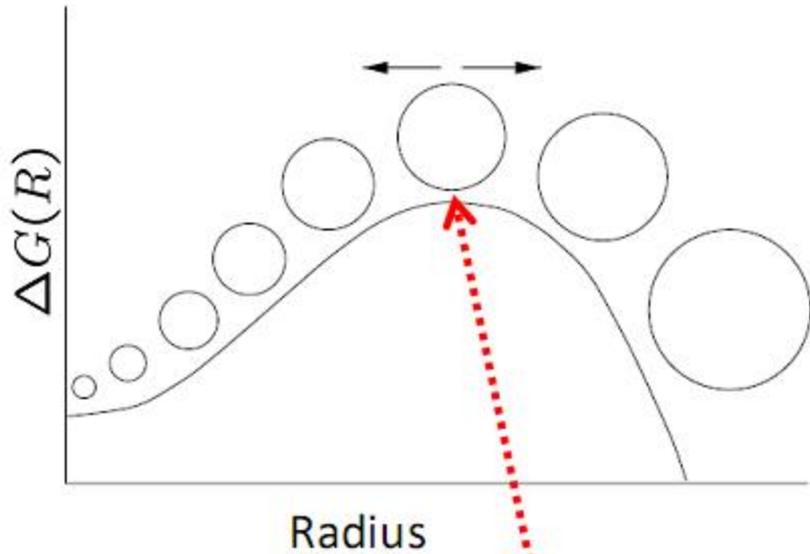


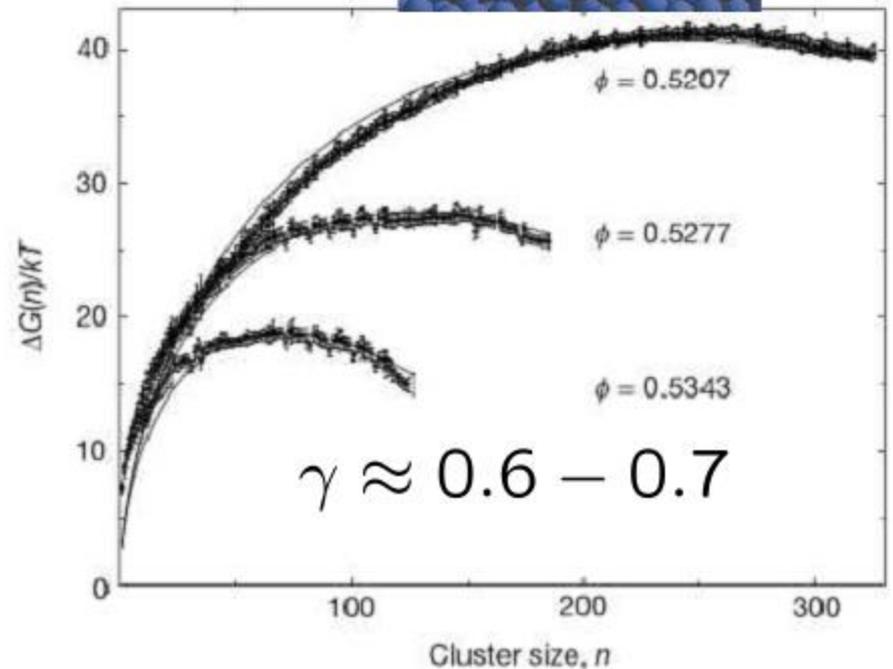
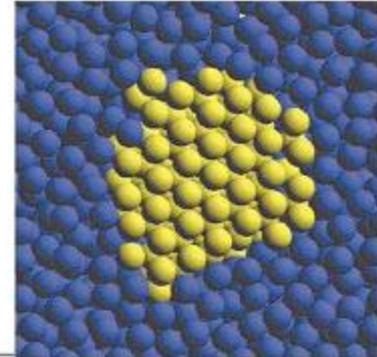
Figure 3.1 : Diagramme TTT montrant la compétition dans le temps entre cristallisation et vitrification pour différentes vitesses de trempes. T_l et T_g représentent respectivement les températures du liquidus et de transition vitreuse. Les courbes φt_X représentent les temps de nucléation des différentes phases qui précipitent [136].

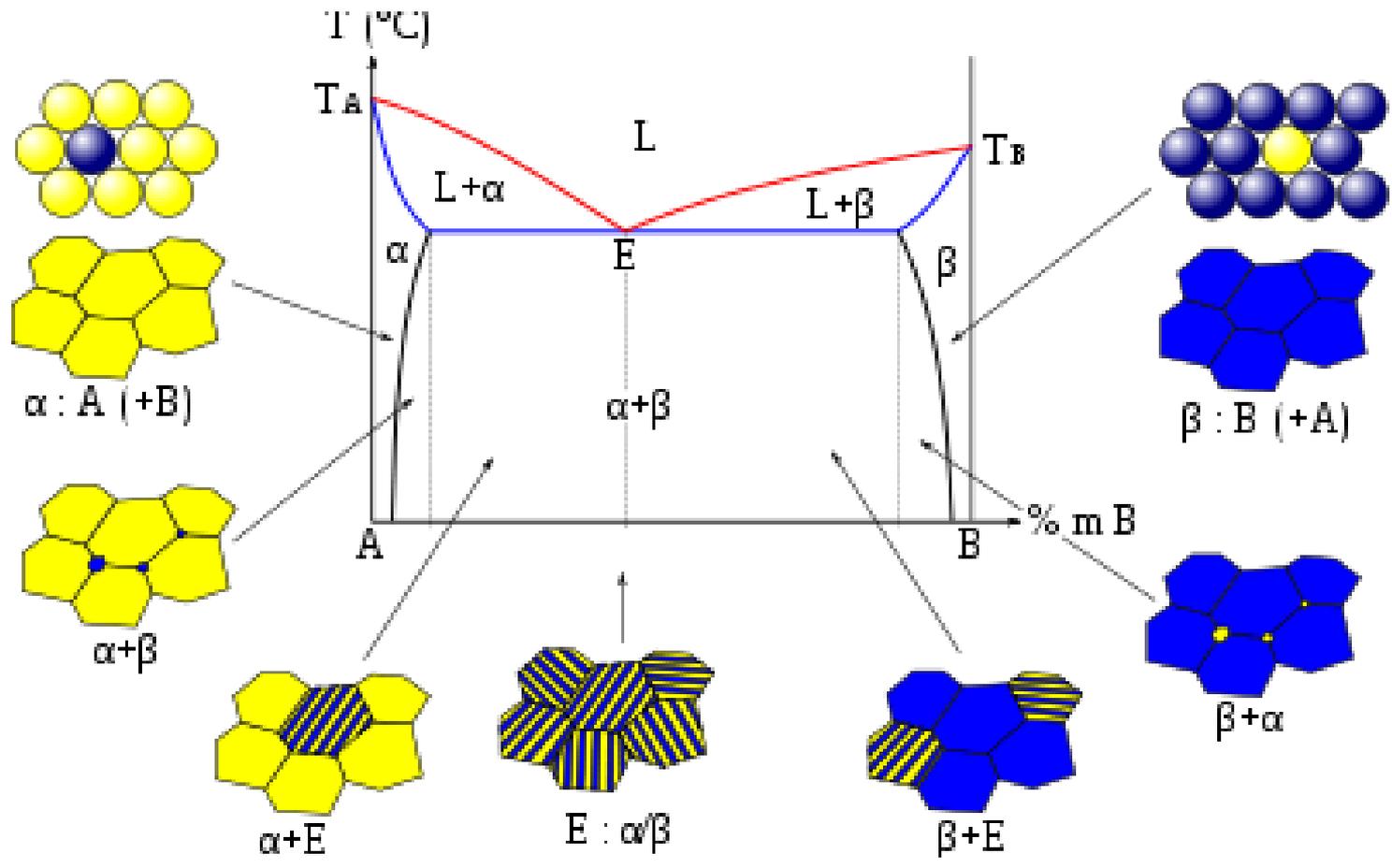
Crystal Nucleation

$$\Delta G(R) = \gamma 4\pi R^2 - \Delta\mu \rho_s \frac{4}{3}\pi R^3$$

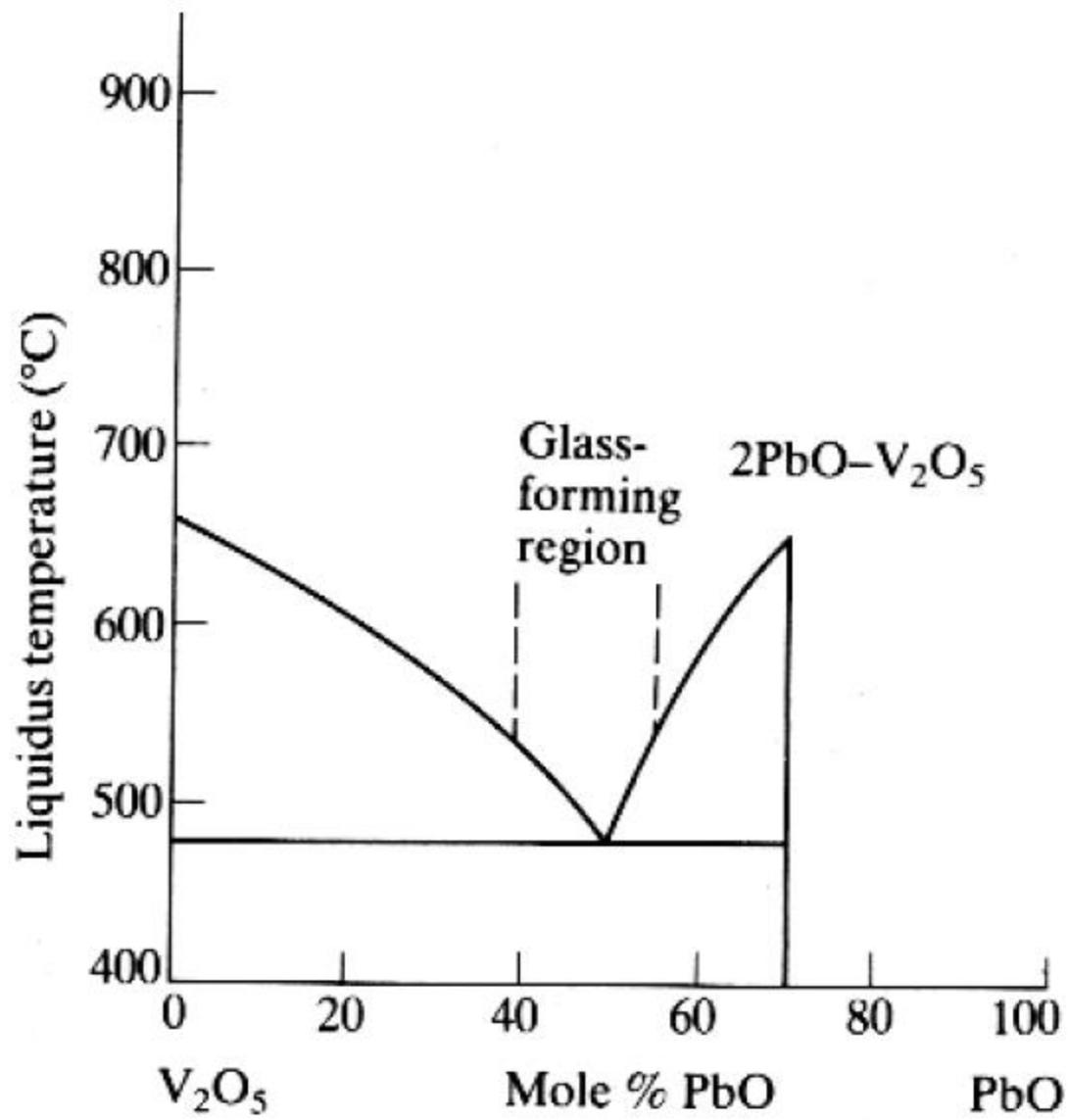


$$\Delta G^\ddagger(R^*) = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta\mu)^2}$$



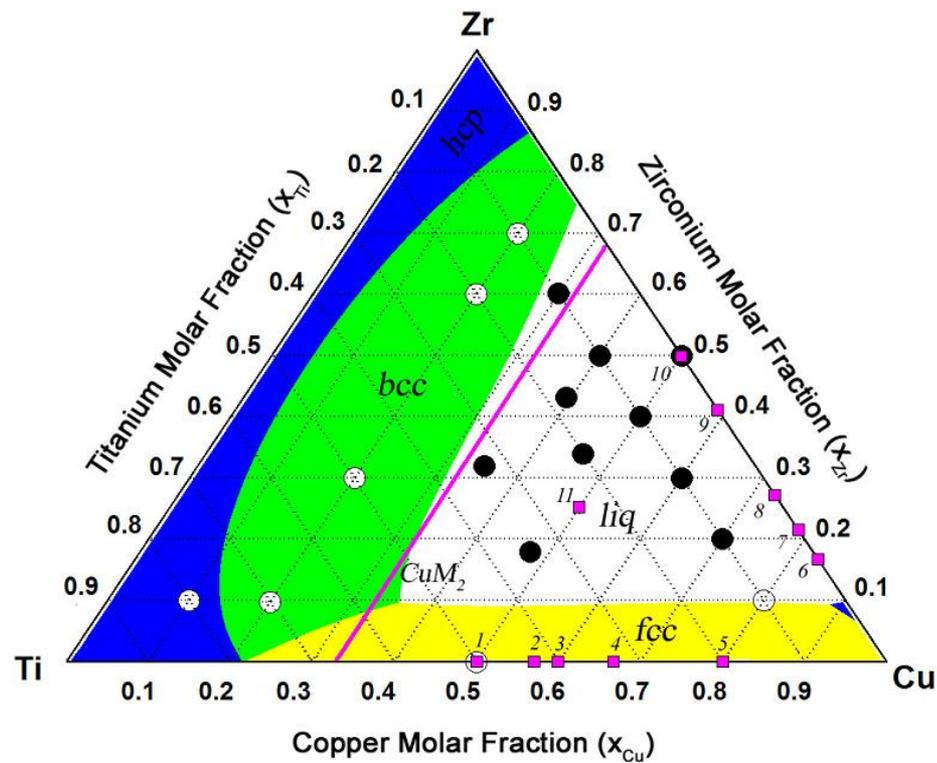


The Amorphous state would be favoured by **frustrated kinetics** at a deep **Eutectic** point



Empirical Rules for Glass Formation of Metallic Glasses:

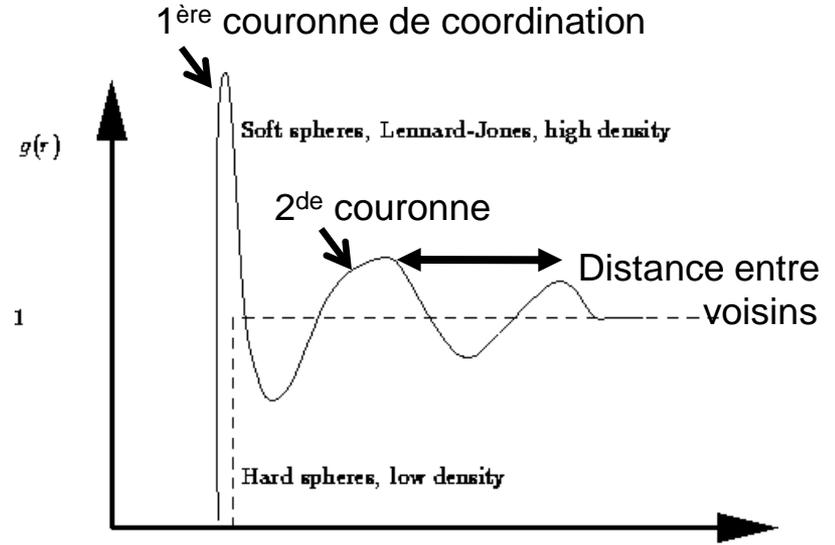
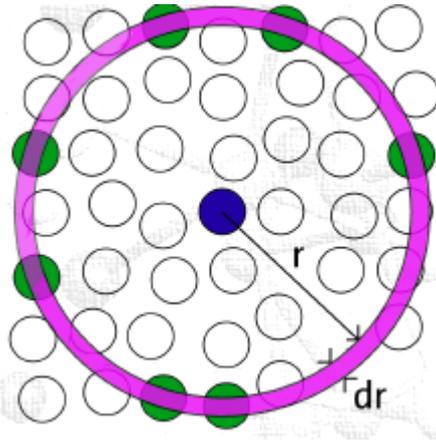
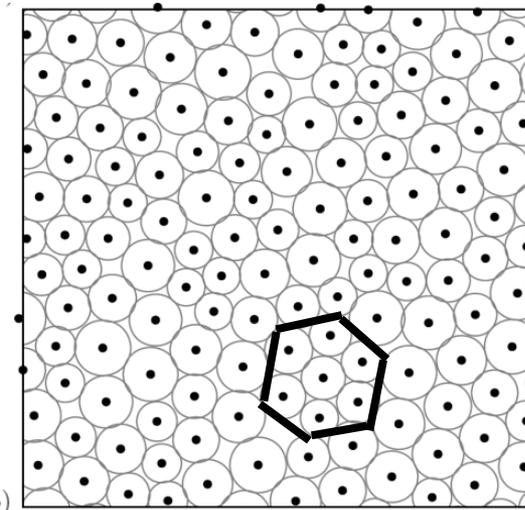
- At least 3 different kinds of atoms
- Size difference must be larger than 15%
- Mixing Enthalpy < 0



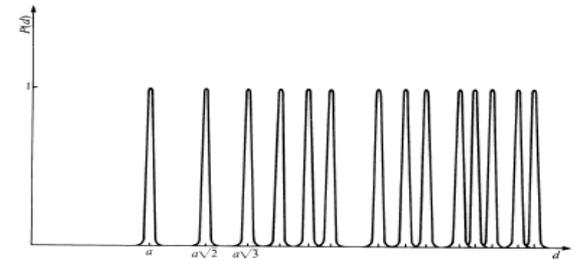
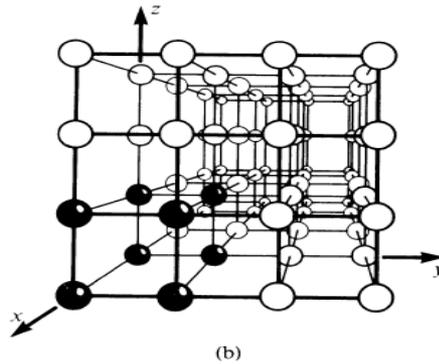
c) Amorphous Structure of Glasses

Les verres métalliques sont des solides **métastables**, désordonnés.
 Caractérisation du **désordre structural**:

Fonction de distribution radiale:

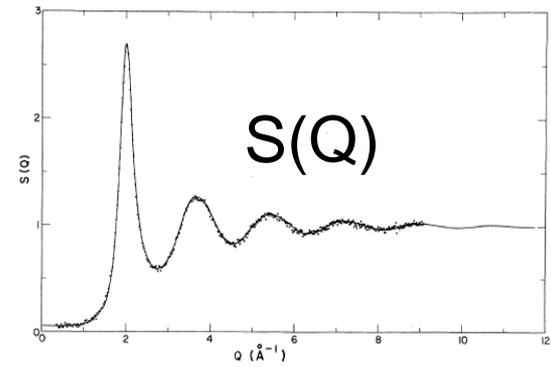
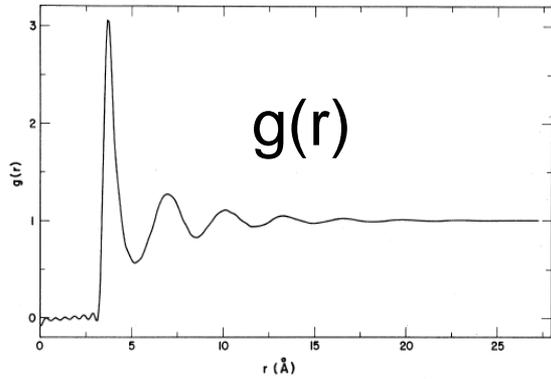


Comparaison avec le cristal:

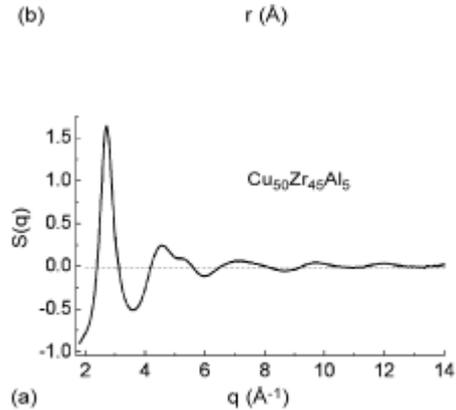
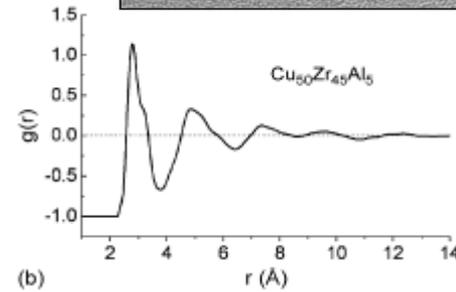
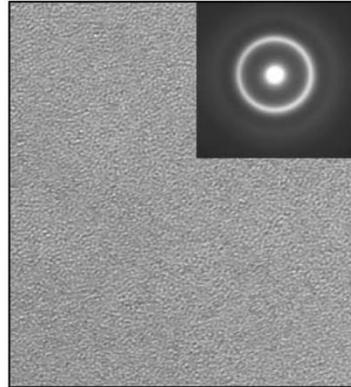


Un désordre atomique proche de la structure du liquide:

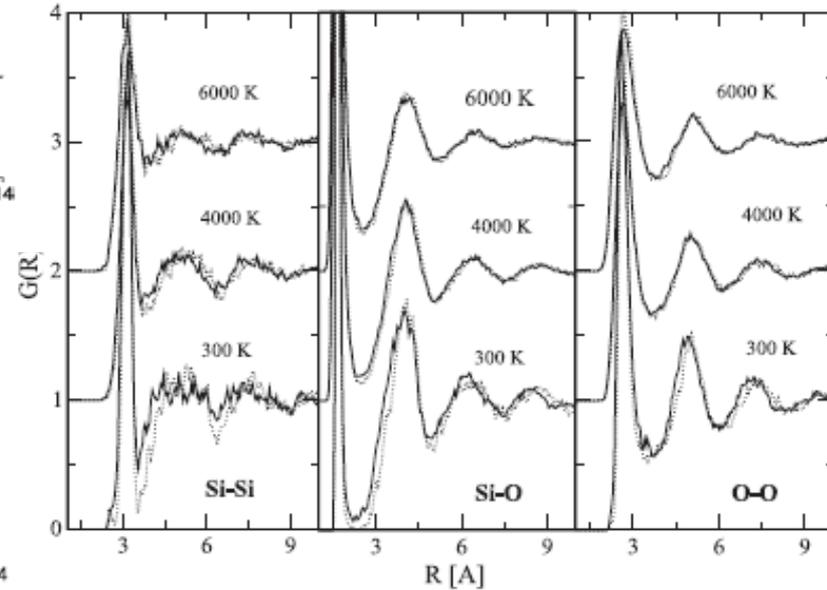
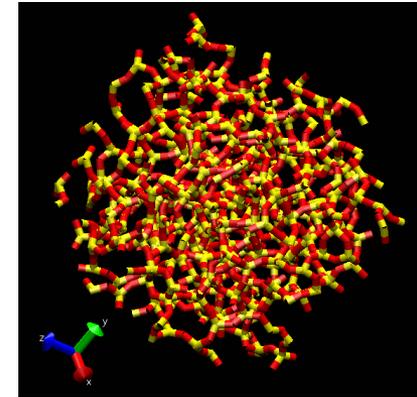
Liquide



36 Ar à 85° K, Yarnell (1973)

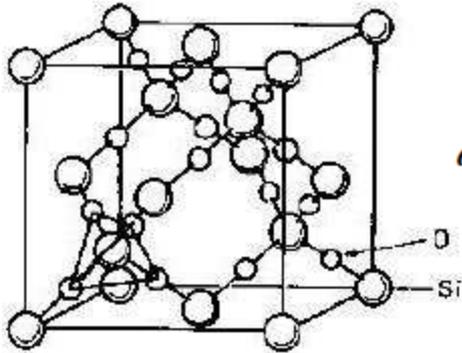


(a) $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5$
X.Ou et al (2007)
Verre métallique



SiO_2 en fonction de T
Micoulaut (2004)
Verre de silice

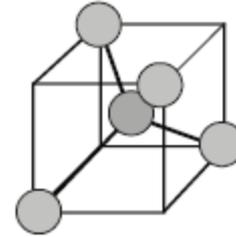
Structure des verres



Structure de la silice :
 structure cubique type diamant
 avec un tétraèdre SiO_4 sur chaque site

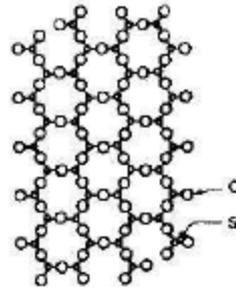
Structure diamant Fd3m

réseau cfc



motif : 2 atomes (0,0,0) et 1/4,1/4,1/4)

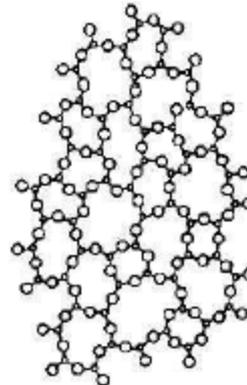
Formation d'un verre :



(a)

Réseau régulier
 de silice

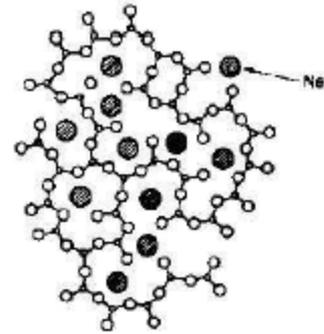
*Structure
 cristalline*



(b)

Réseau aléatoire
 de silice

*Structure
 amorphe*



(c)

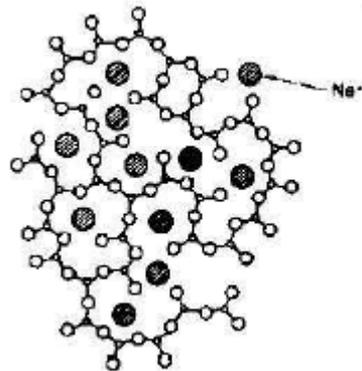
Incorporation d'agent
 modificateurs (Na_2O)
 qui brise la continuité
 du réseau

———— vitrification —————>

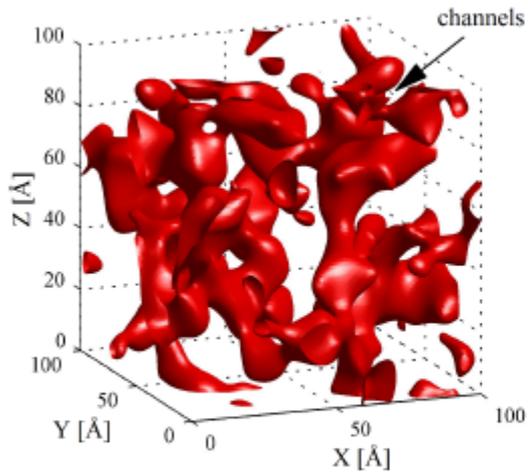
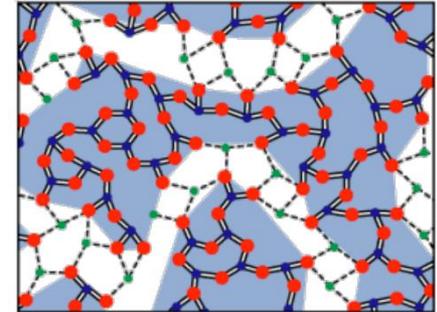
Structure des verres silicates:

Modèle de Zachariasen

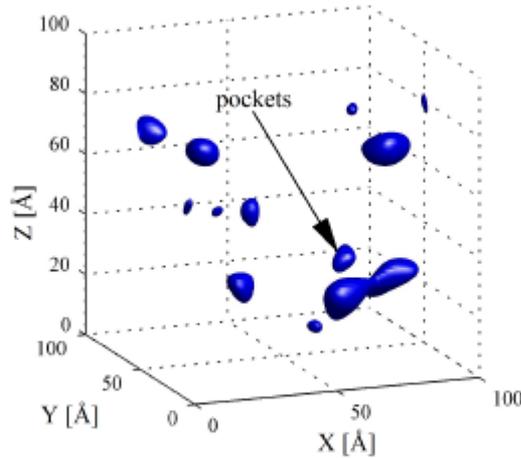
Verres Sodo-Silicates
 $(1-x) \text{SiO}_2 + x \text{Na}_2\text{O}$



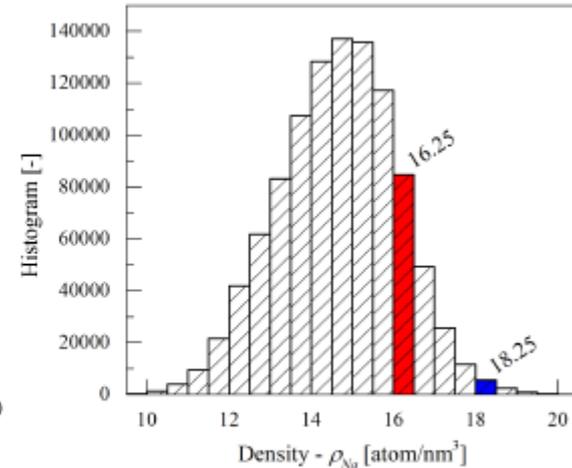
Modèle de Greaves:
 Canaux de sodium



(a) $\rho_{Na} = 16.25 \text{ atom/nm}^3$.



(b) $\rho_{Na} = 18.25 \text{ atom/nm}^3$.



(c) Histogram.

Figure 4: Sodium density isosurfaces of sodium rich regions (mean value is: 14.65 atom/nm^3) for which composition 30% Na_2O - 70 % SiO_2 .

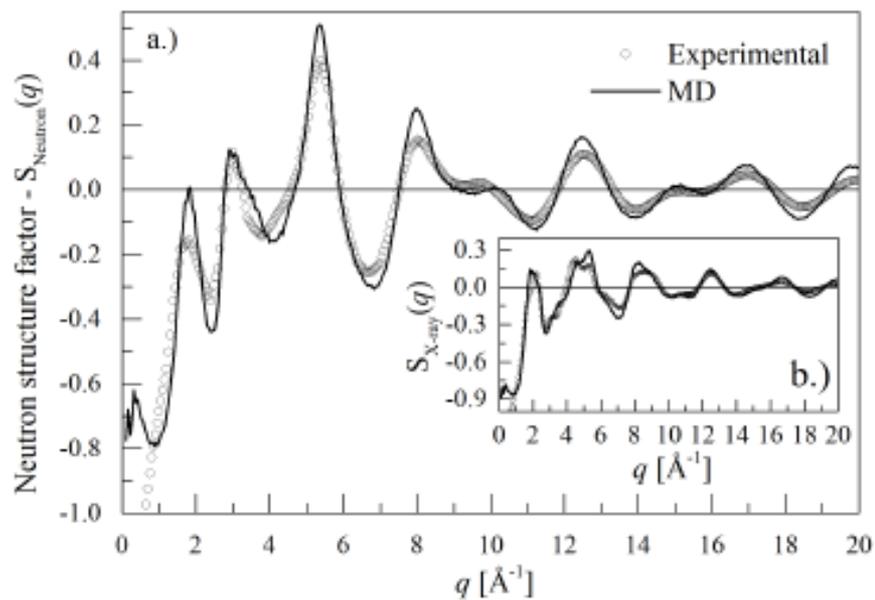


Figure 5: Comparison between neutron and X-ray structure factor obtained by experiments [25] (circles) and MD simulation (black line) for $x = 30$ %mol Na_2O .

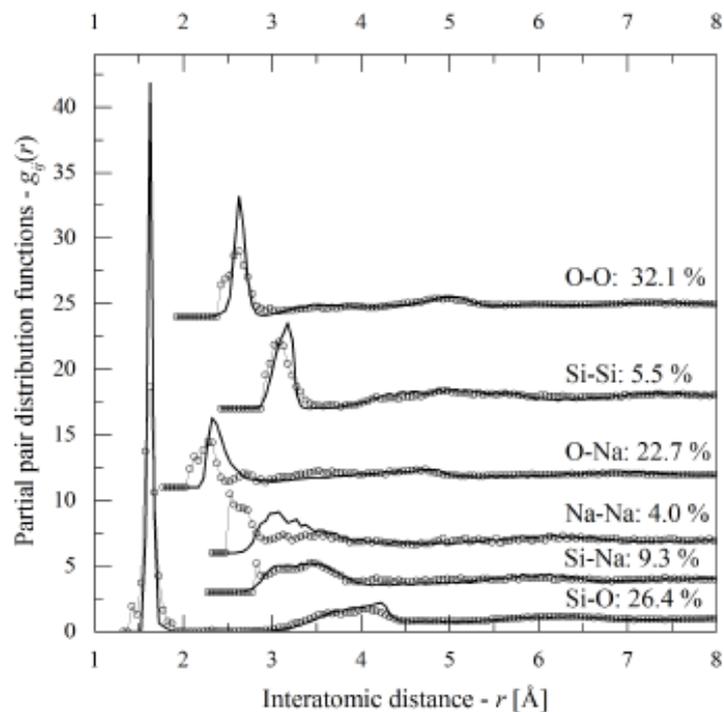
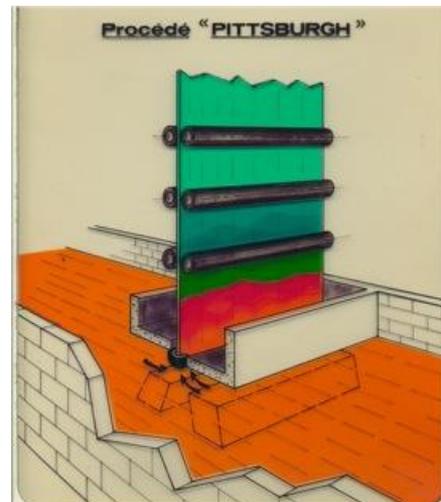
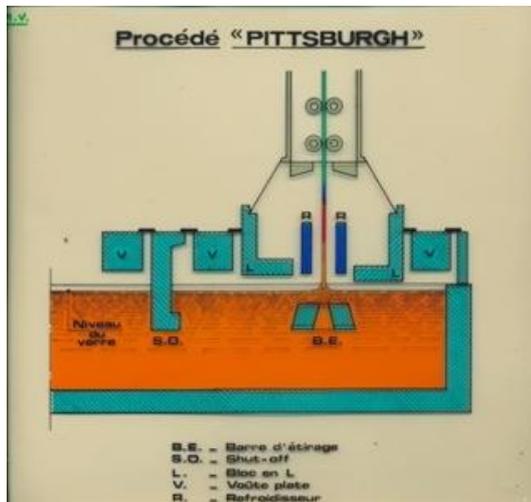
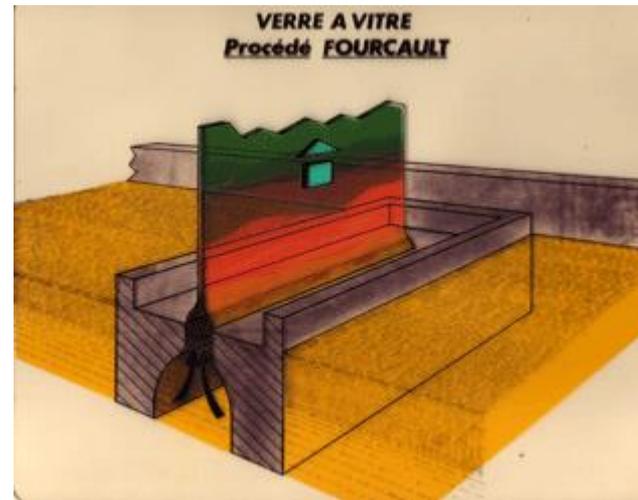
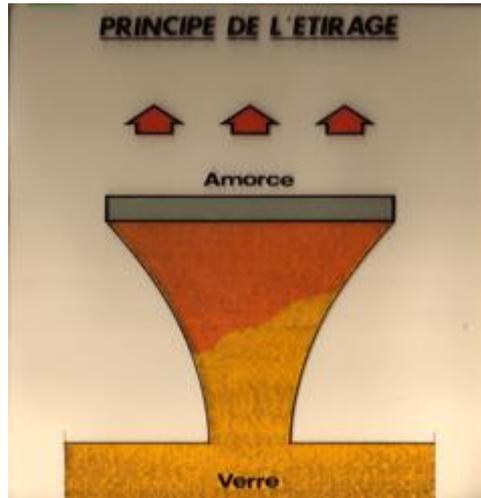


Figure 7: Partial pair distribution functions obtained by different methods: MD (black line), Experimental + RMC [25] circles).

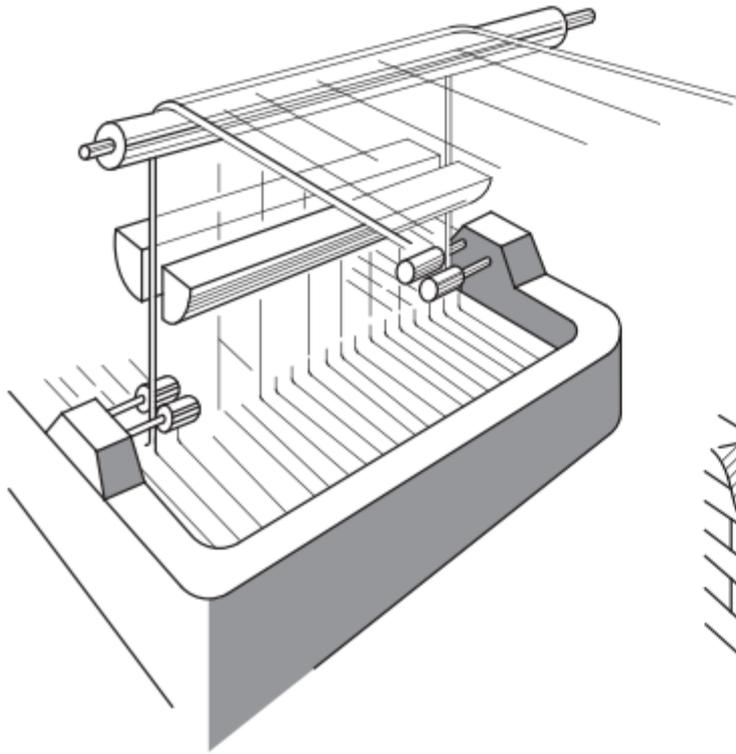
d) Mise en Forme des Verres

Verre Plat

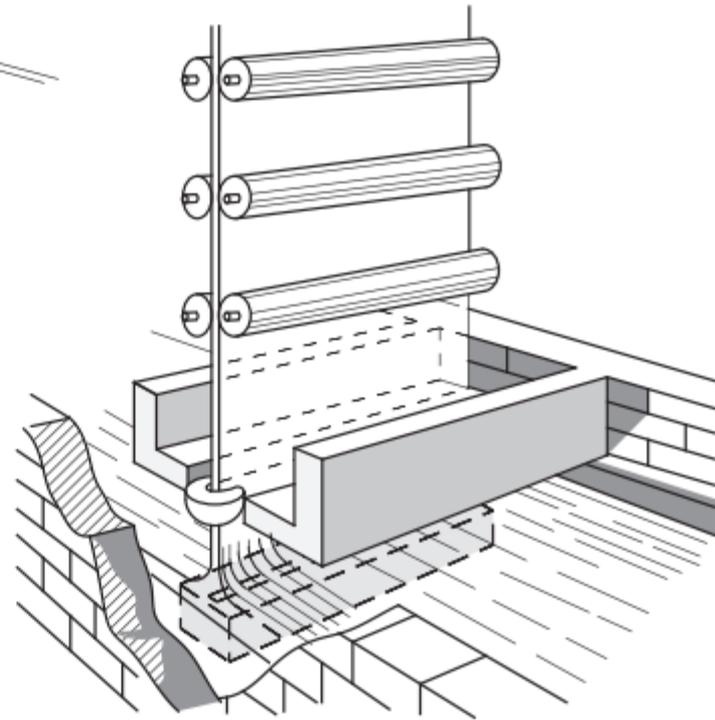


Verre Plat

A. PROCÉDÉ LIBBEY-OWENS

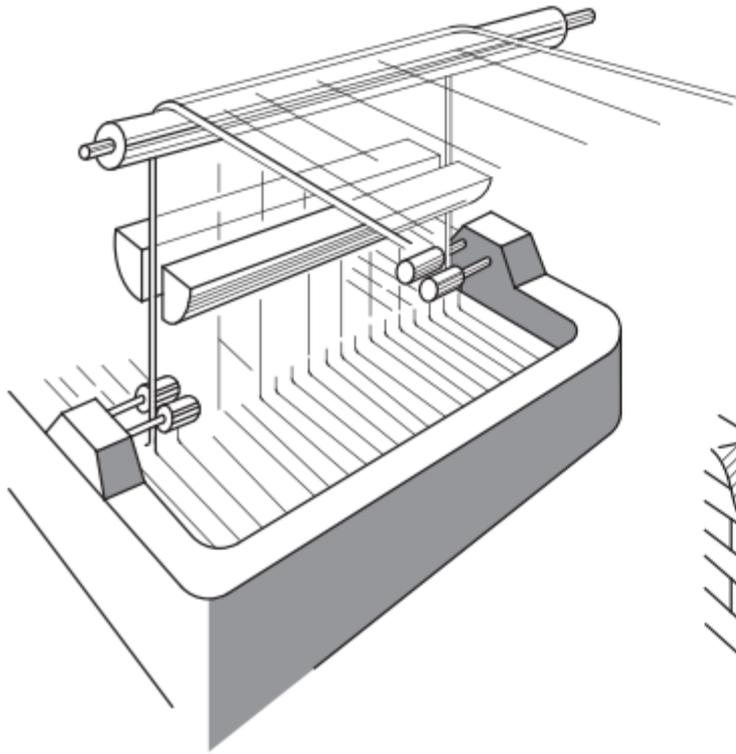


B. PROCÉDÉ FOURCAULT EN
PITTSBURGH

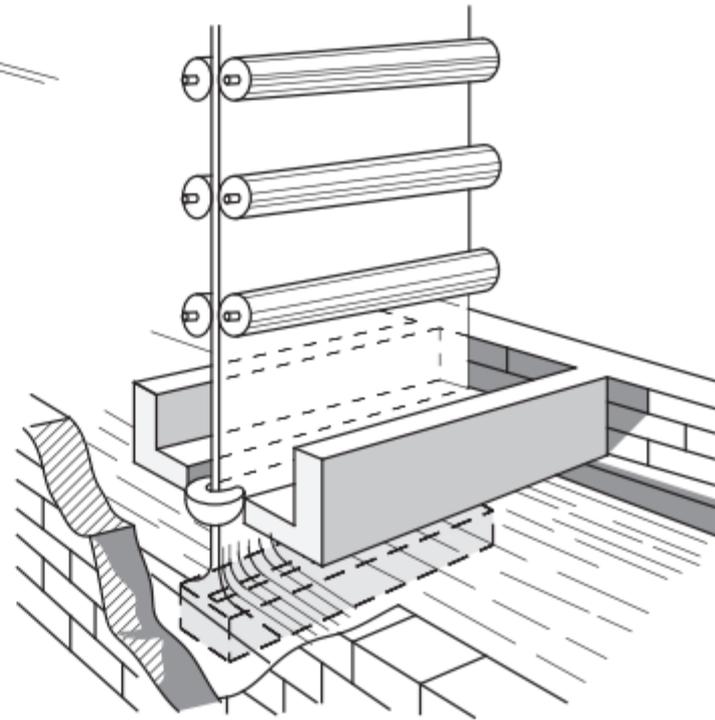


Verre Plat

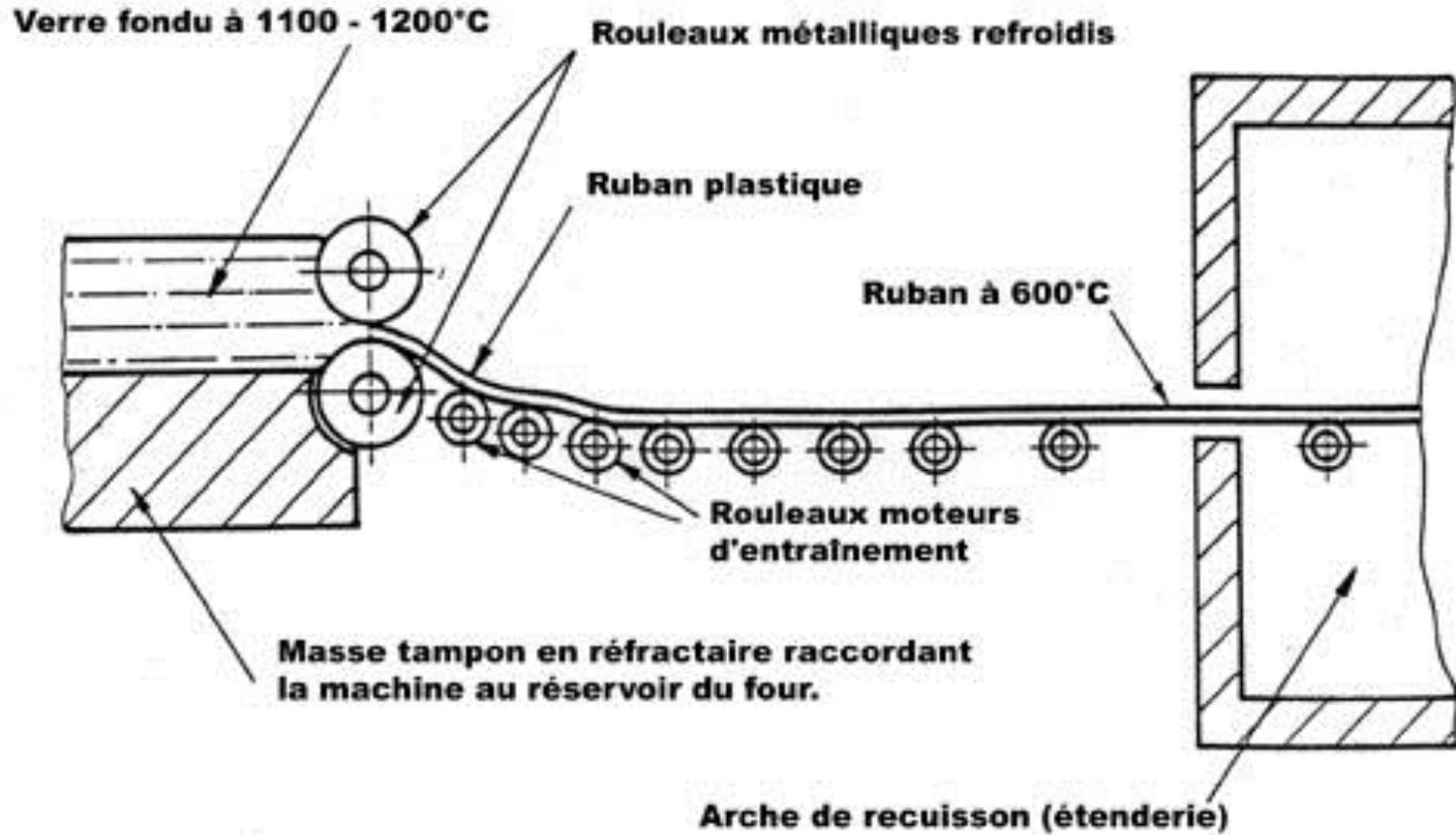
A. PROCÉDÉ LIBBEY-OWENS



B. PROCÉDÉ FOURCAULT EN
PITTSBURGH



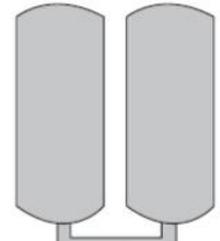
Verre Plat



FORMATION DU VERRE LAMINE

Verre Flotté

1 Enfournement

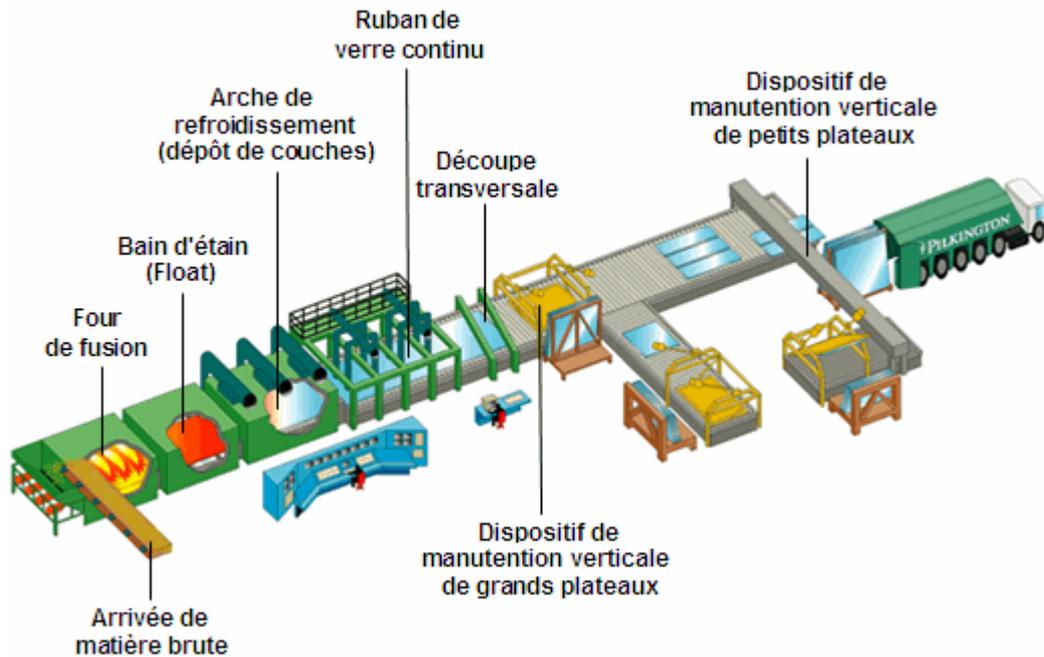
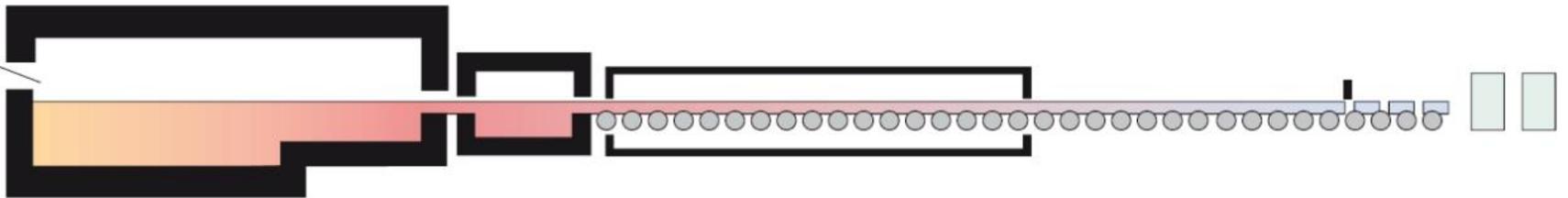


2 Cuve de fusion
env. 1550° C

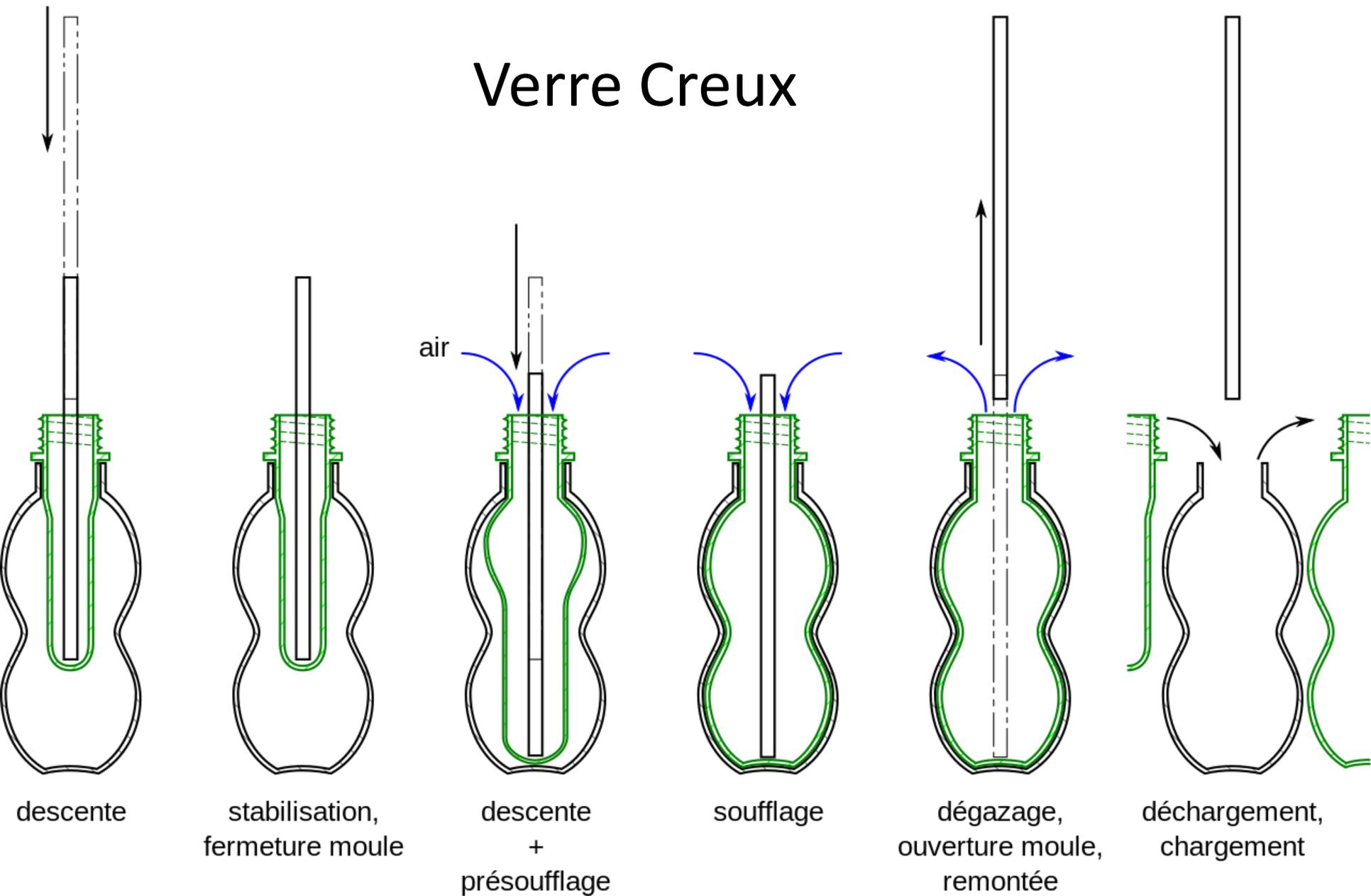
3 Bain de
flottage

4 Zone de
refroidissement

5 Découpe

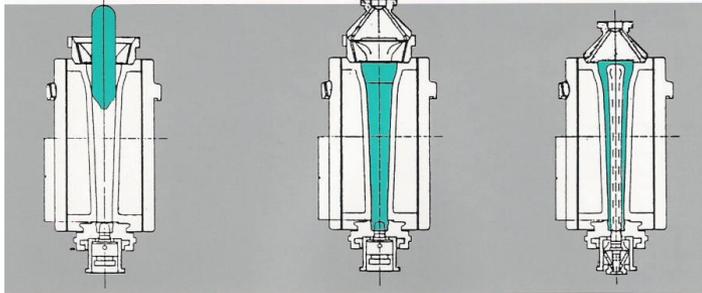


Verre Creux



Verre Creux

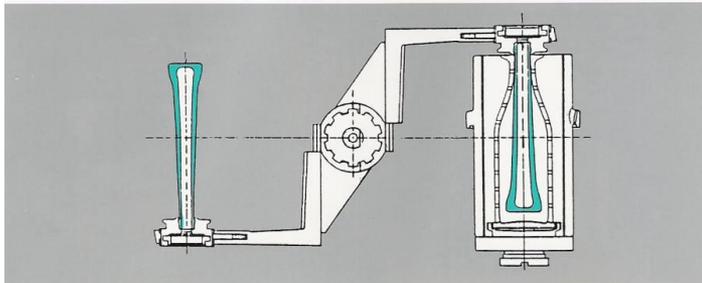
PROCÉDÉ SOUFFLÉ-SOUFFLÉ



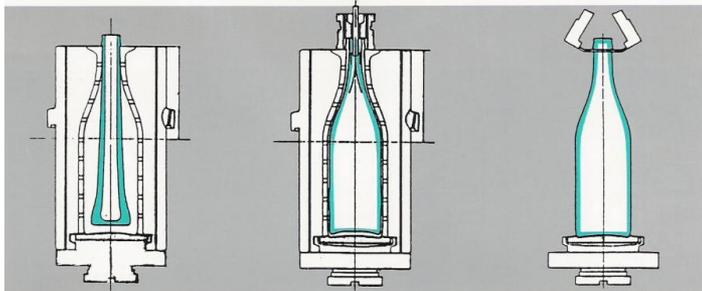
Chargement

Compression

Perçage



Transfert

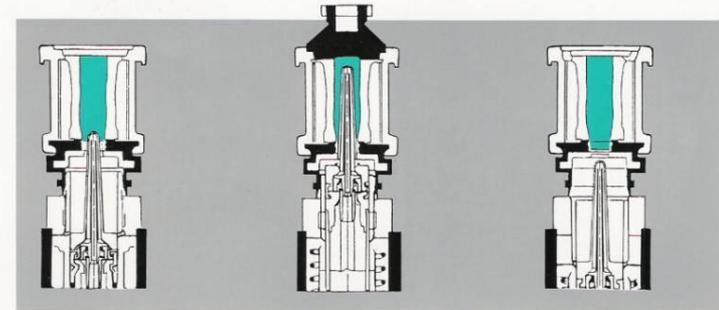


Allongement

Soufflage

Extraction

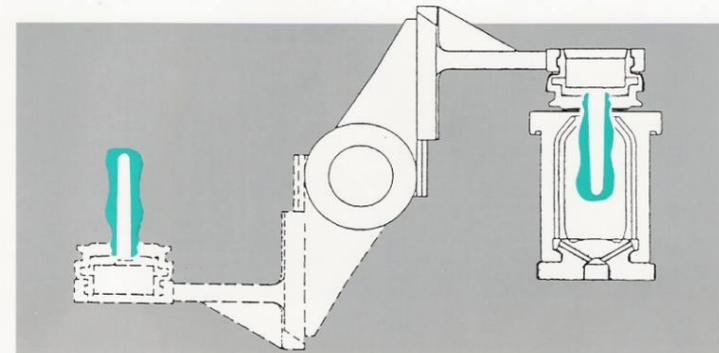
LE FORMAGE : PROCÉDÉ PRESSÉ-SOUFFLÉ



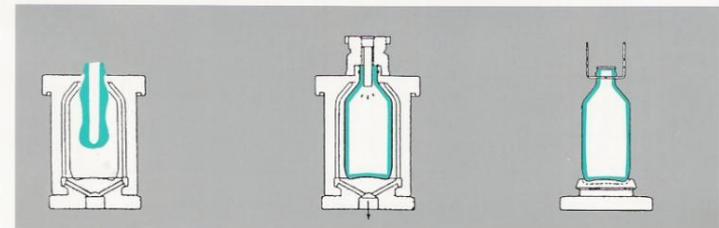
Chargement

Pressage

Dégagement



Transfert



Allongement

Soufflage + vide

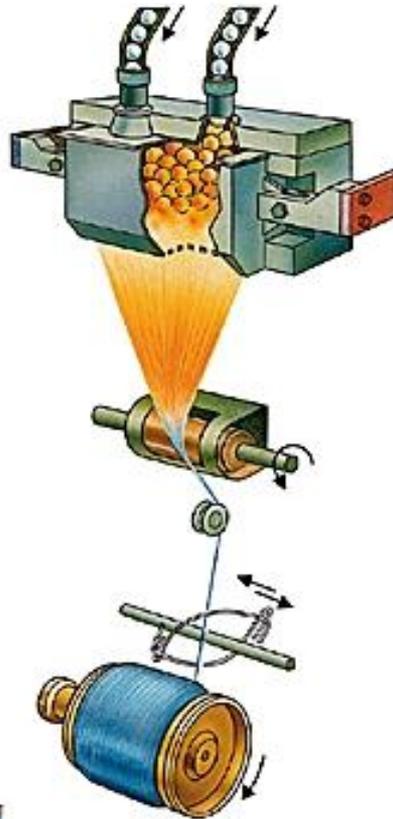
Extraction

Verre Technique

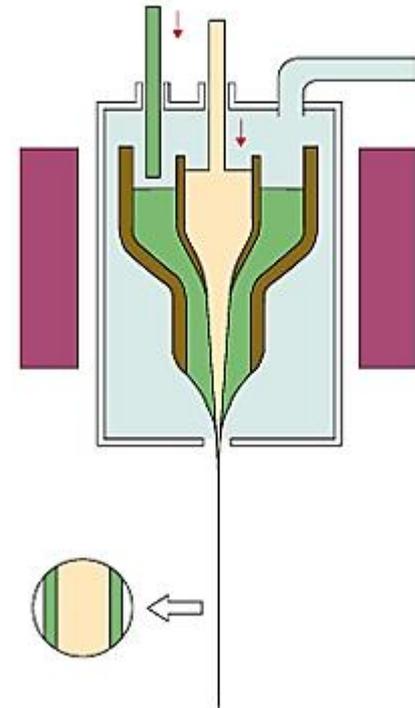
Etirage à la Vapeur



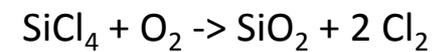
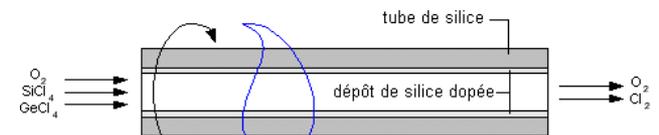
Fibrage Mécanique



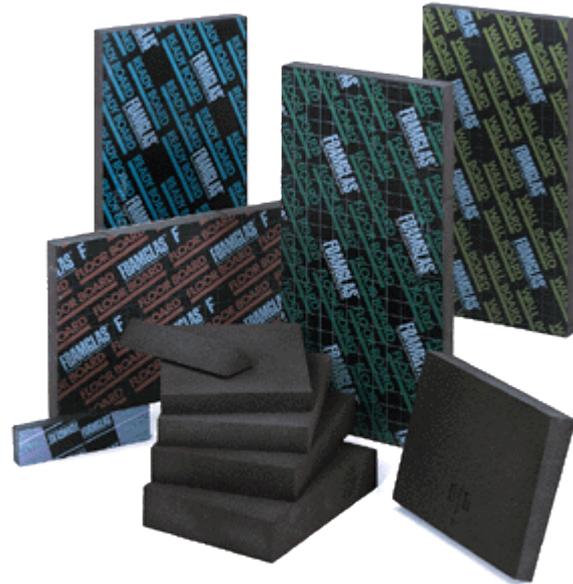
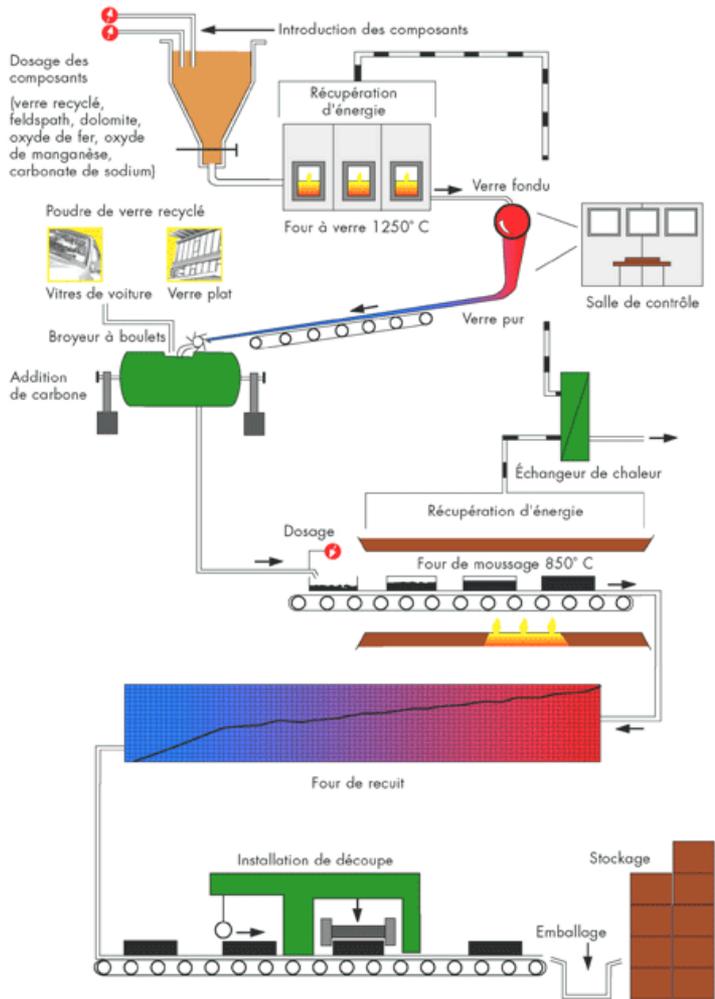
Double Creuset



Préforme:

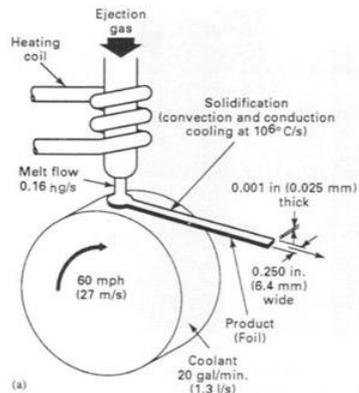


Verre Cellulaire



Verres Métalliques

Trempe sur roue:



Metallic Glass

Splat quenching of ribbons

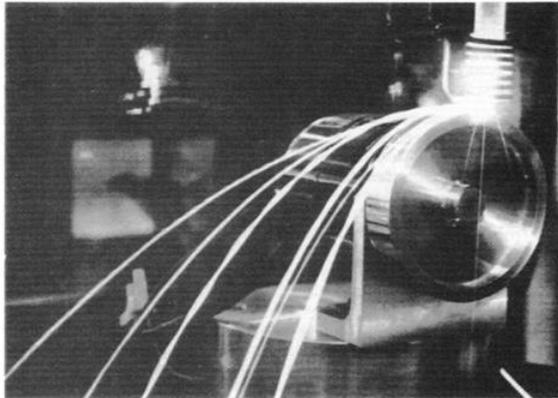
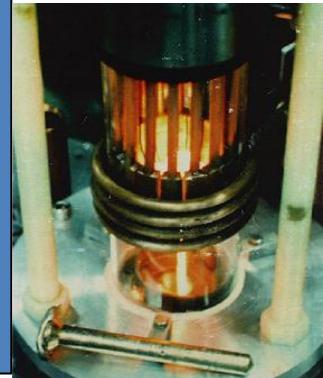
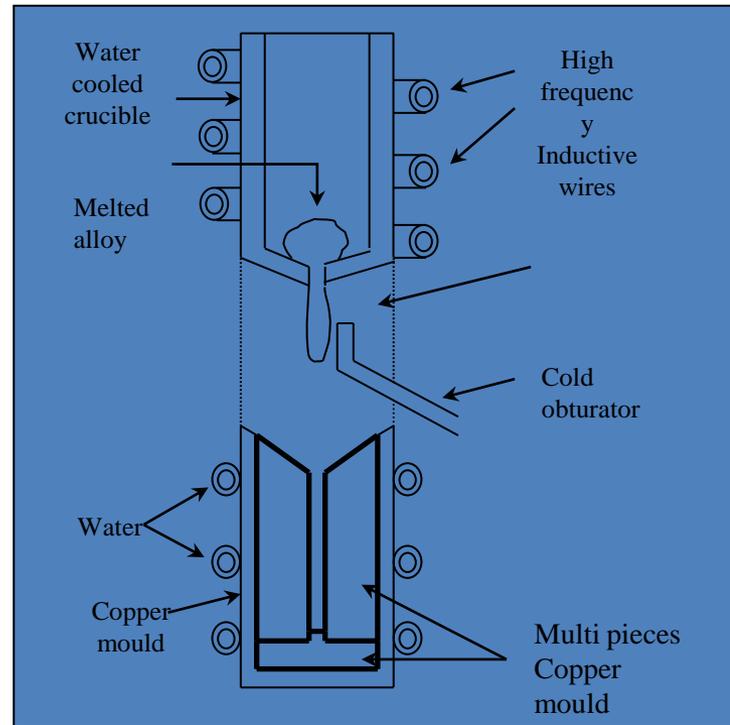
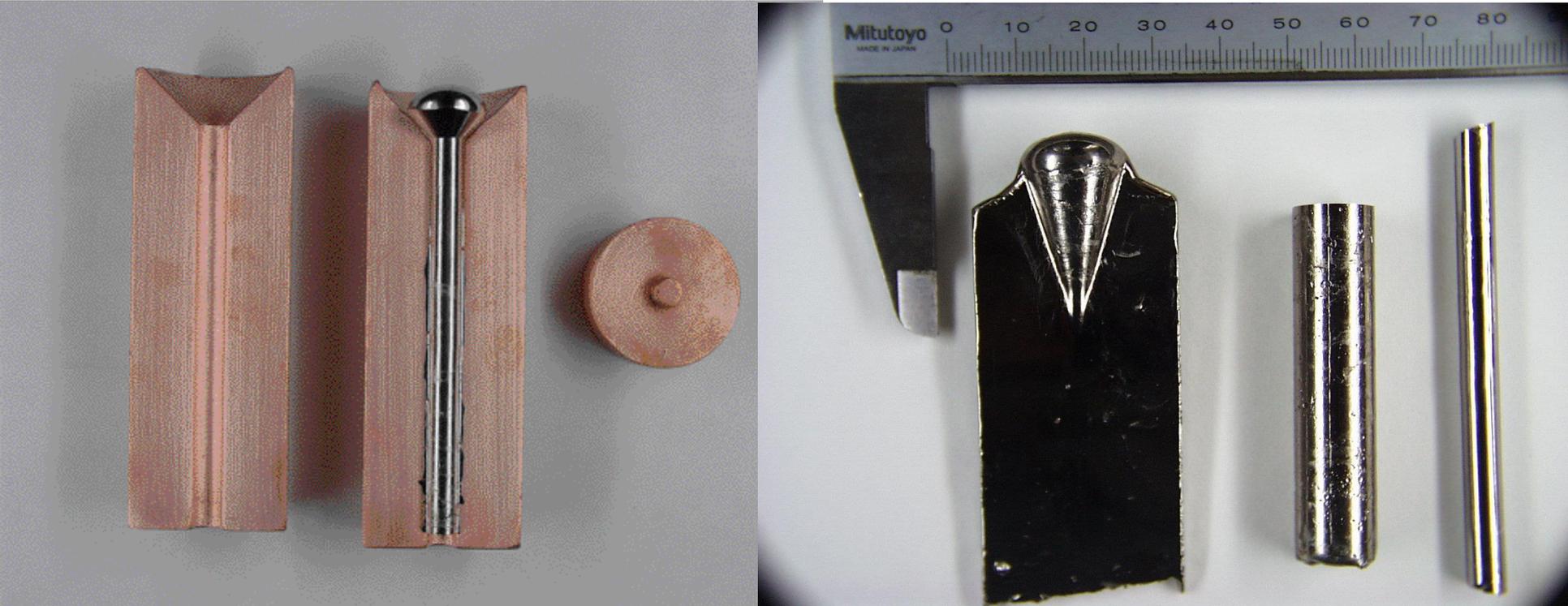


Figure 3-63 (a) A jet of molten metal is solidified rapidly when it strikes a liquid-cooled rotating drum. (b) This striking photo shows a melt-spinning device at the National Institute of Standards and Technology. Glowing metal, melted by coils at top right, hits a whirling wheel and flies off as rapidly solidified ribbon. Time photography produced multiple images. (Photo courtesy of NIST)

Synthèse par fusion HF des métaux purs, sous Argon:



Différentes formes peuvent être obtenues en fonction des moules.
Des échantillons jusqu'à 12 mm ont été obtenus pour l'alliage vitreloy 4



Glass Forming Ability (règles empiriques):

- 3 types d'atomes différents au moins
- différence de taille de au moins 15% entre les atomes
- enthalpie de mélange entre certaines espèces doit être négative.

Exemples d'objets en verre métallique:

Articles de sport



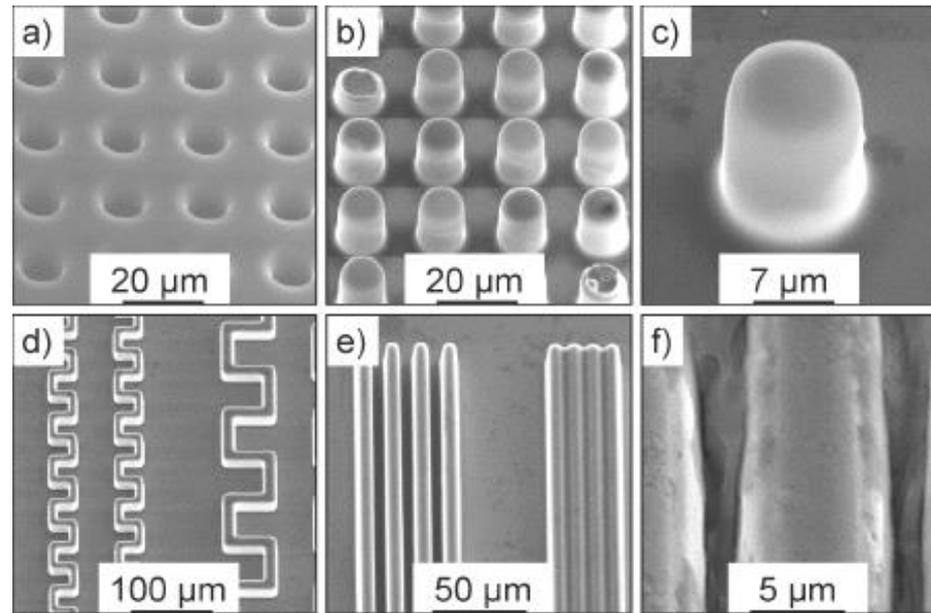
Bijouteries



Coques portables



Micro-réseaux:



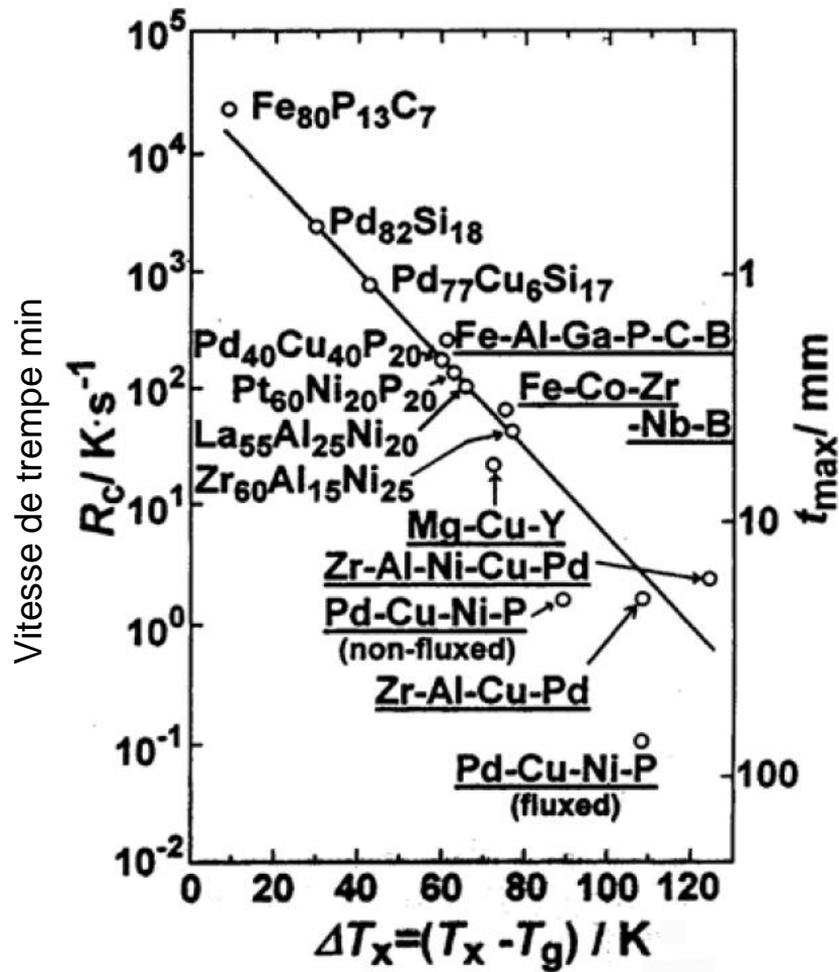
*Details of test structures replicated into bulk metallic glass
(alloy: $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$).*

a) silicon mold and **b)** its replication in bulk metallic glass with **c)** a detail. Pins of 10 μm in diameter and 20 μm height are completely replicated. A protective coating of 1 μm SiO₂ is still present on the metallic glass after removal of the Si wafer by etching. **d)** and **e)** show rims with **f)** a detail of 1 μm spaced rims. The mold did not melt and connect the rims, but the silicon mold between the rims is still present due to a decreased etch rate in narrow channels.

Exemples de compositions:

Alloy name	At% Zr	At% Ti	At% Cu	At% Ni	At% Be	At% Al
Vit 1	41.2	13.8	12.5	10.0	22.5	
Vit 4	46.8	8.2	7.5	10.0	27.5	
J'35	50.0	5.0	22.0	13.0		10.0
D'35	52.5	2.5	22.0	13.0		10.0

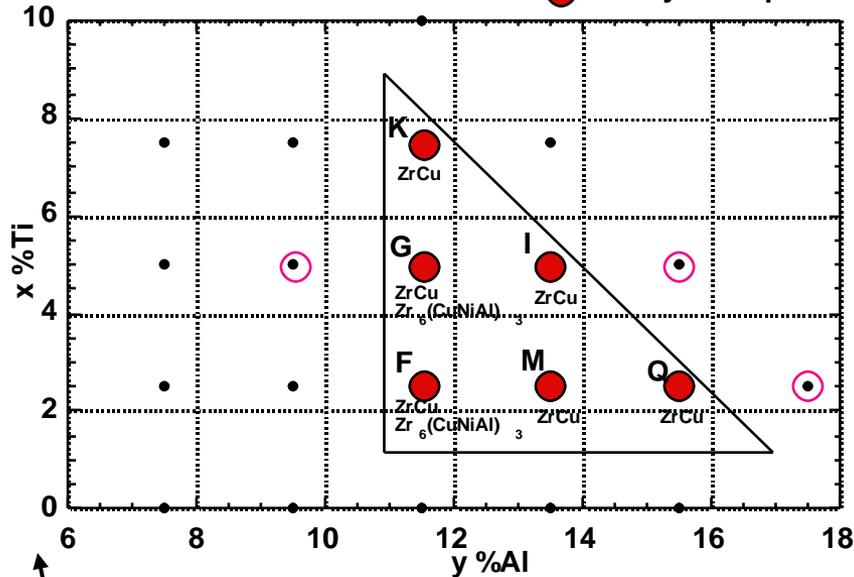
	Alloy name	T _g (K)	T _x (K)	T _f (K)	ΔT	γ
$\Delta T = T_{x1} - T_g$	Vit 1	638	689	1003	51	0.419
	Vit 4	603	700	1185	97	0.391
$\gamma = \frac{T_x}{T_l + T_g}$	J'35	647	707	1091	60	0.406
	D'35	634	741	1036	107	0.444
	F 35	663	741	1030	78	0.437
Lyon,	MgGd	423	470	733	47	0.407



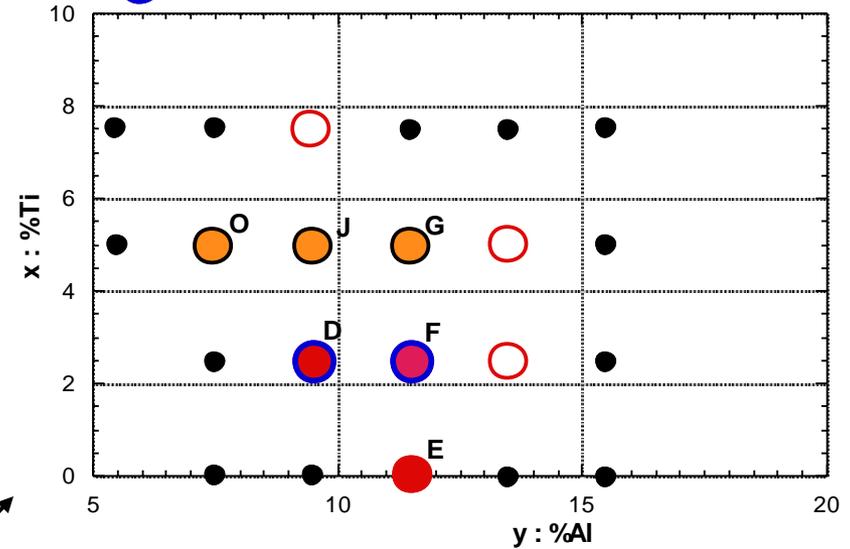
Écart à la température de fusion

Alliages étudiés au CRETA (Grenoble)

● Crystallized
 ○ Partially amorphous
 ● Mainly amorphous



● Amorphous, first crystallisation : Zr_2Ni
 ● Amorphous, first crystallisation : Icosahedral



1) Zr-Ti-Cu-Ni-Al :



2) Zr-Ti-Cu-Ni-Be_{22,5} (Vit1)



3) Mg-Cu-Y(Gd)

4) Ni-Nb-Sn

5) (Fe,Co,Ni)-(Zr,Ti,Mo)-B

6) Pd-Cu-Ni-P

II. Synthèse et Mise en Forme

c)

Les bétons



Aqueduc romain d'Arcueil



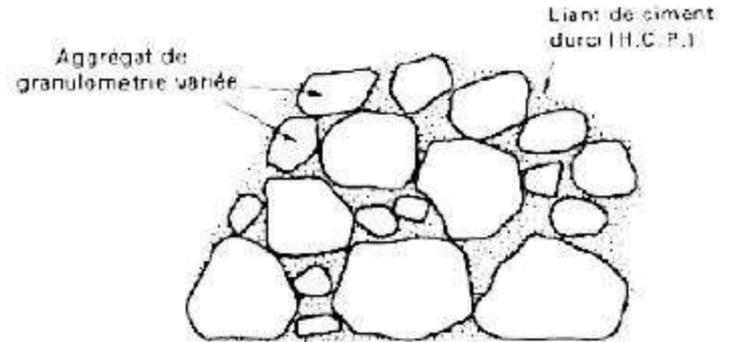
Premier pont en béton de L. Vicat (1853)



Fauteuil en BHP (O. Chabaud)

- Ciment portland :
Chaux CaO + Silice SiO_2 + Alumine Al_2O_3
- Calcaire → chaux
Argiles → les autres
- Cuisson à 1450°C → silicate de calcium hydrauliques
- Réaction avec l'eau (hydratation) : le ciment est une colle.
- Mortier : ciment + sable
- Béton : ciment + sable + granulats

Les ciments et bétons



- ciment : $\text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$
- pâtes pures : ciment + eau
- mortiers : ciment + granulats fins (sable) + eau
- béton : ciment + granulats grossiers (cailloux) + sable + eau (composite)

connu dès l'antiquité : mortier de chaux mélangé à des cendres volcaniques (« pouzzolane »)

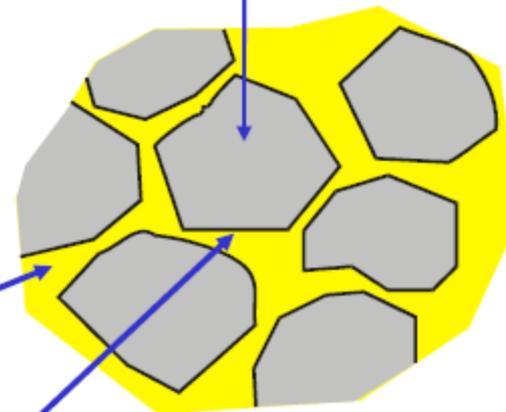
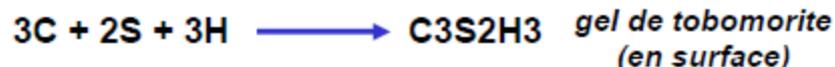


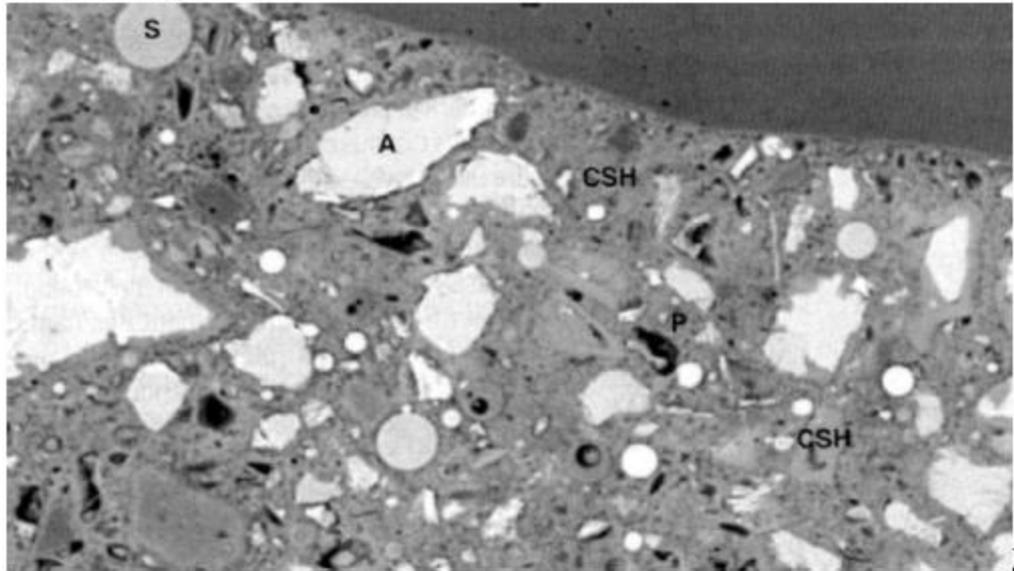
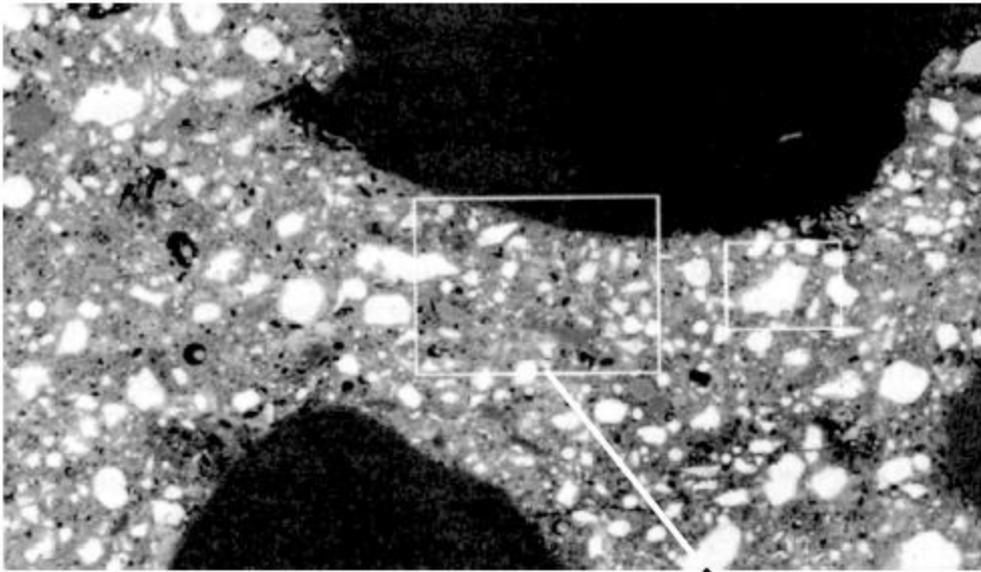
+ eau + cendres → mortier

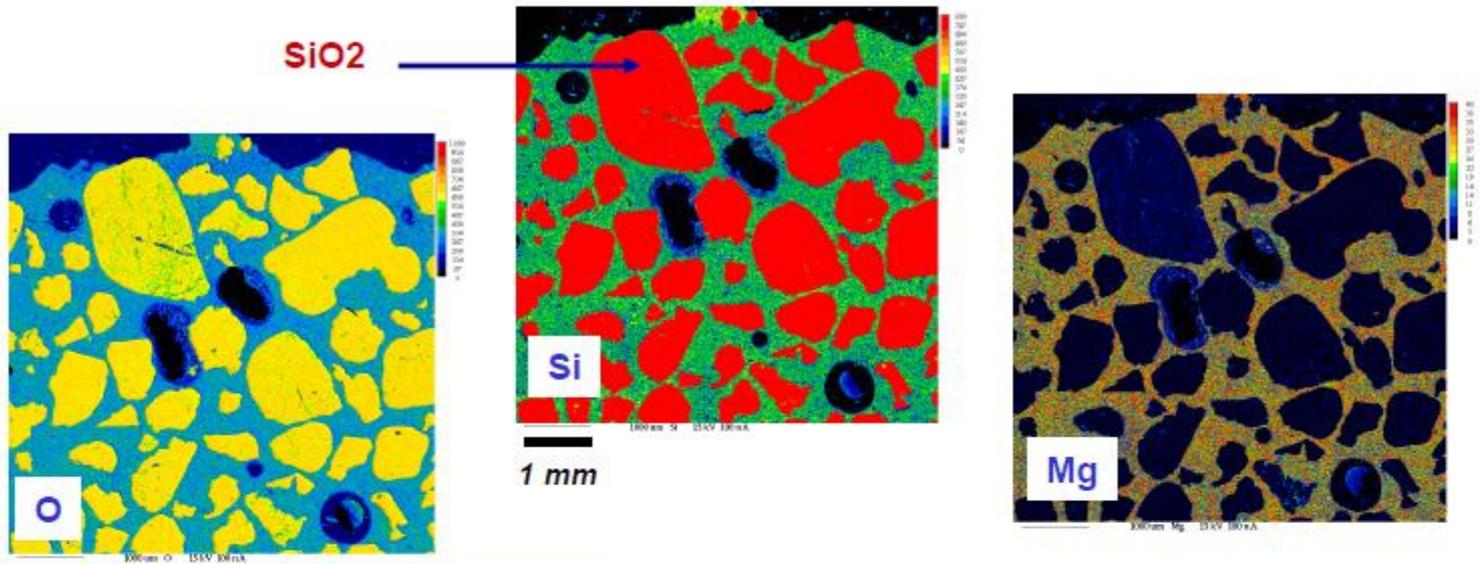
nomenclature utilisée :

- C : CaO
- A : Al_2O_3
- S : SiO_2
- H : H_2O

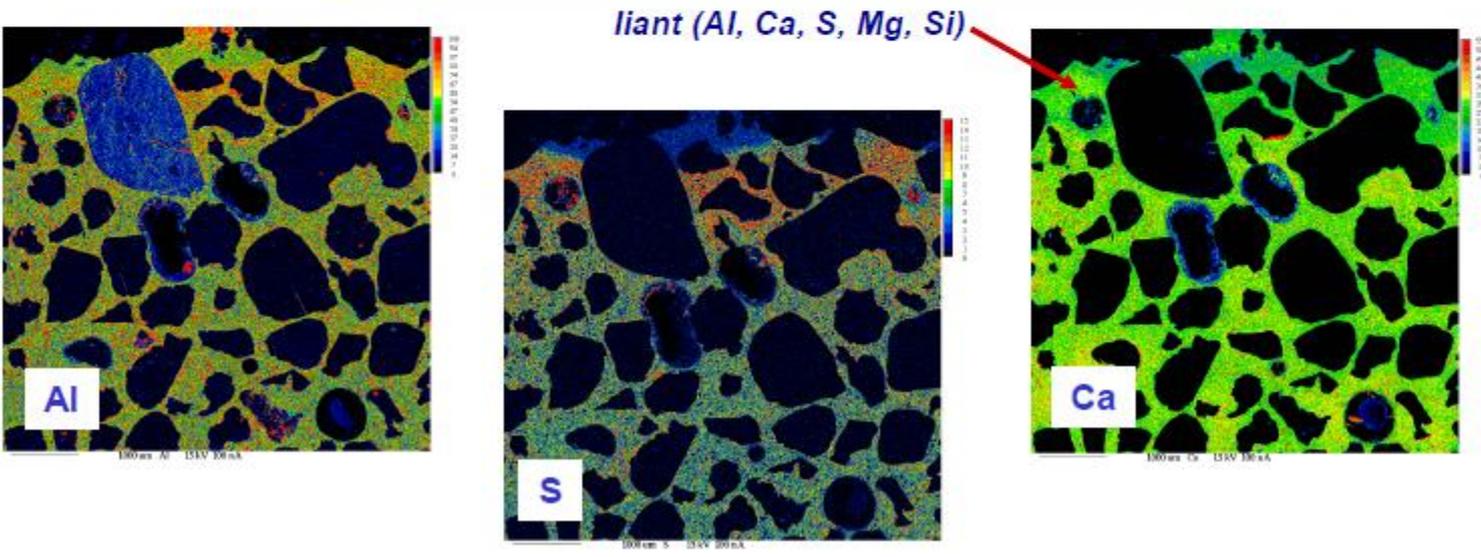
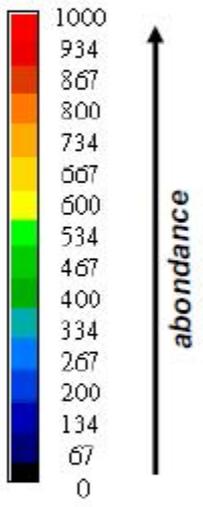
cendres : SiO_2 active en surface qui réagit avec la chaux pour former un gel (tobomorite) qui lie la chaux hydratée aux particules de pouzzolane







cartographie élémentaire (répartition des éléments) obtenue par microanalyse X d'un mortier



1824 : invention du Ciment Portland :

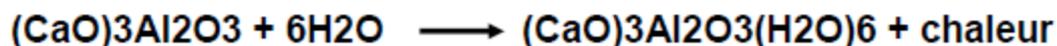
Mélange de CaCO_3 et d'argile $(\text{SiO}_2)_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ chauffé à 1500°C (Clinkérisation)

on obtient un mélange : $(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3 + (\text{CaO})_2\text{SiO}_2 + (\text{CaO})_3\text{SiO}_2$

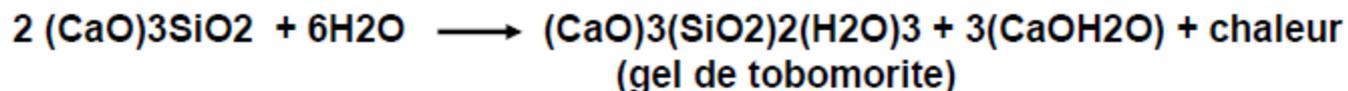
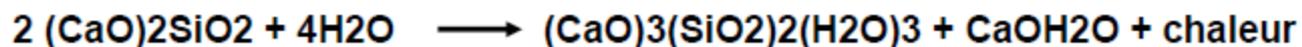
$\text{C}_3\text{A} + \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{S}$

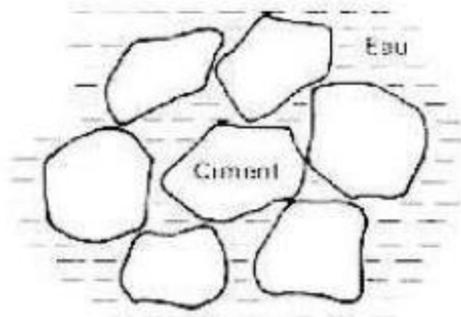
Mélangé à de l'eau il durcit par réaction chimique :

- prise hydraulique (4 h) :

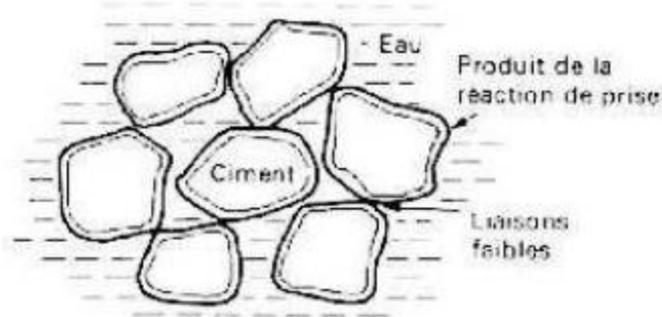


- durcissement hydraulique (10 à 100 jours)



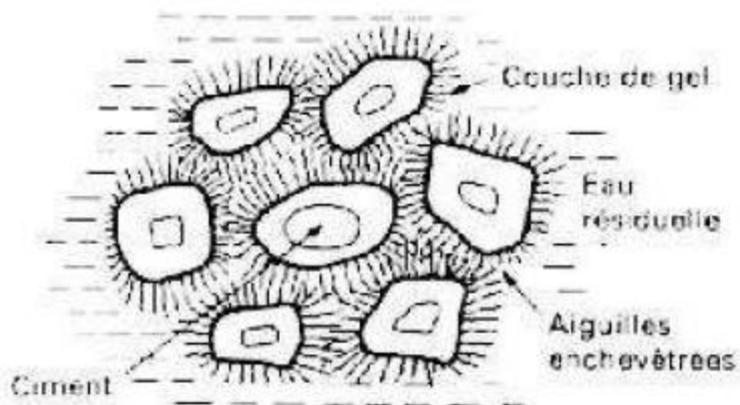


(a)



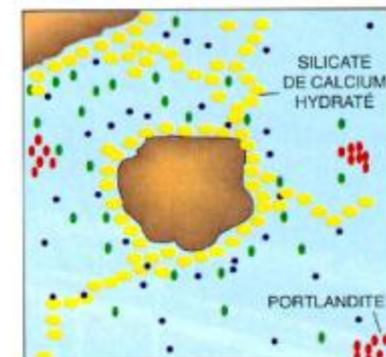
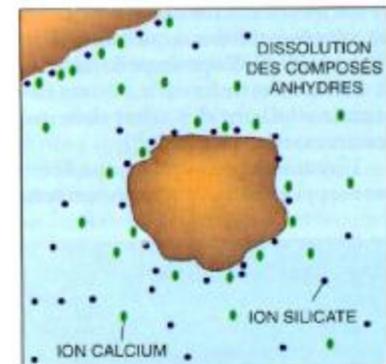
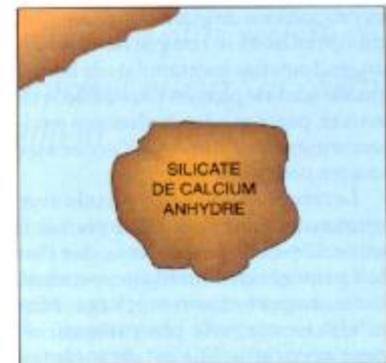
(b)

Prise hydraulique

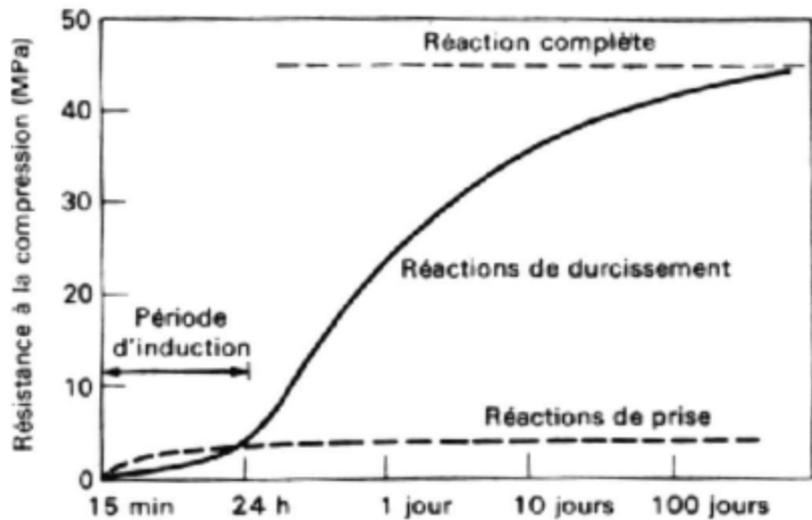


(c)

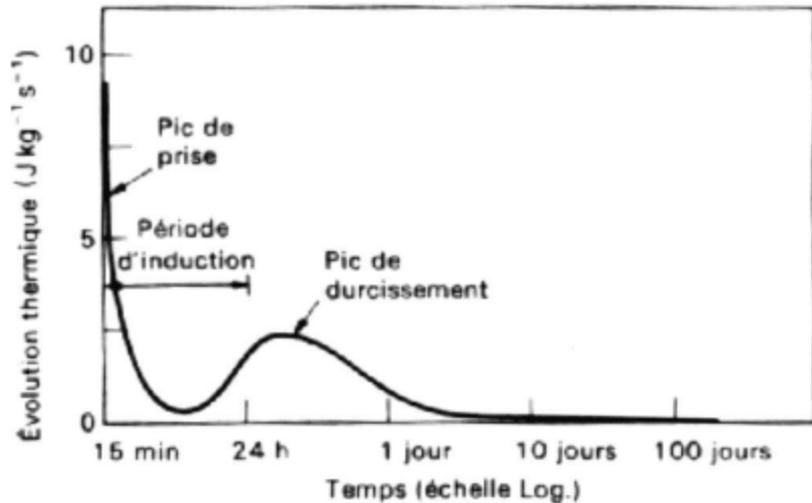
Durcissement hydraulique



Le gel se forme dans la masse et non en surface des grains, d'où une plus grande résistance du Portland par rapport au ciment de pouzzolane

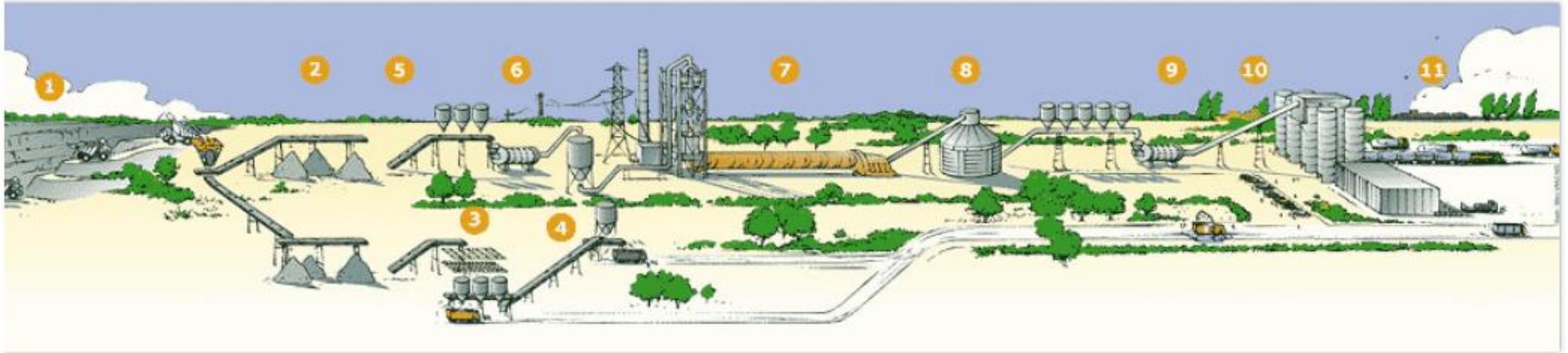


évolution lente des caractéristique du béton (>100 jours)



*très fort dégagement de calorie
(réactions chimiques exothermiques)*

*Dans le cas de gros ouvrages (barrages) nécessite
un refroidissement interne*



6. Le broyage du cru

La matière première est ensuite introduite dans un broyeur pour être réduite à une poudre ou farine appelée le **cru**.

7. Le four

Le cru est monté à une hauteur de 100 m dans un échangeur de chaleur équipé d'un précalcinateur. Il descend ensuite dans un four de 90 m de long qui porte la matière à 1450°. Il en ressort sous forme de granules appelés **clinker**.

9. Le broyage du clinker

En broyant du clinker (>95%) avec le régulateur de prise, on obtient des **ciments Portland**.

10. L'ensachage

Une installation d'ensachage à chargement rapide complète ces installations.

III. Propriétés

A) Elasticité

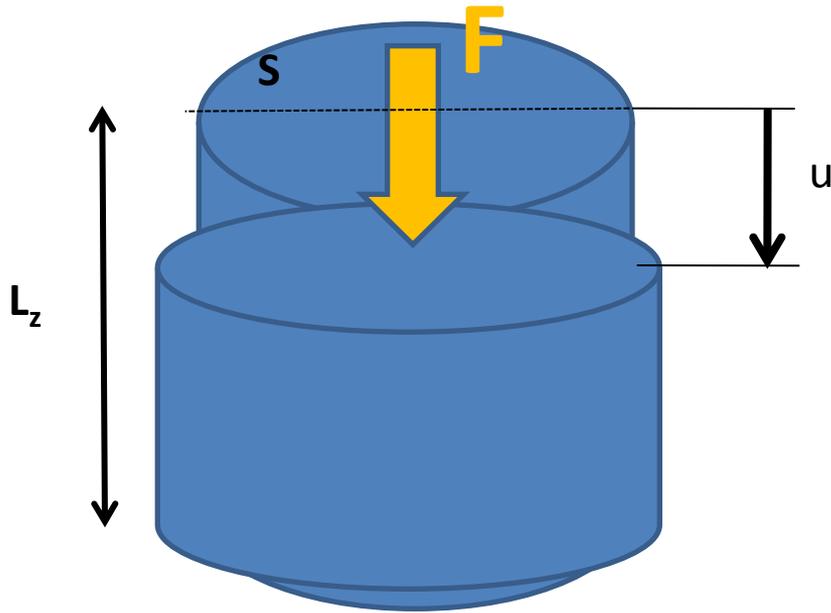
B) Dureté

C) Résistance à la Fracturation

D) Propriétés Thermiques

E) Propriétés Electriques et Magnétiques

Réponse Elasto-Plastique:



vitreloy

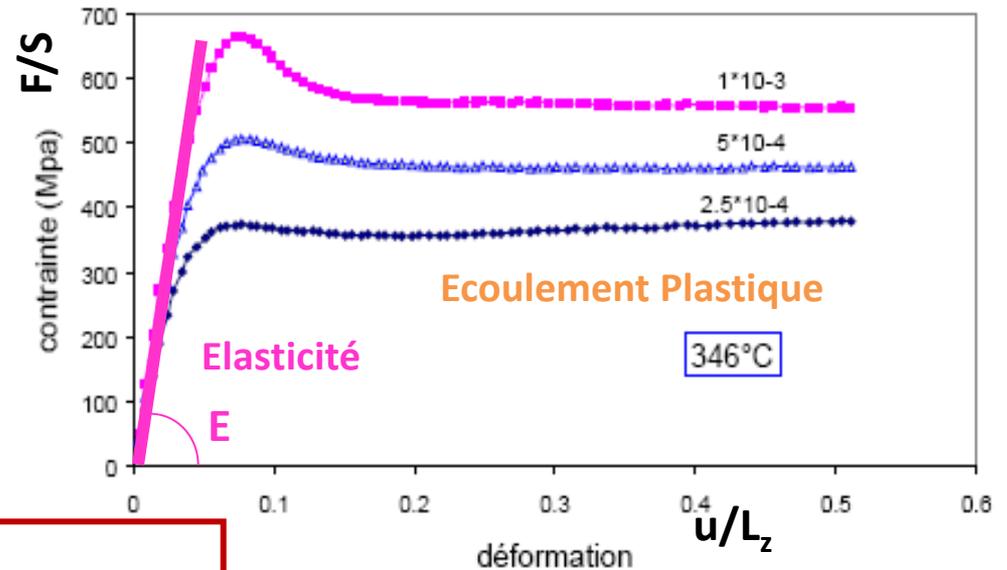
Réponse élastique linéaire:

$$F/S = E \cdot u/L_z$$

Contrainte de compression σ

Module d'élasticité

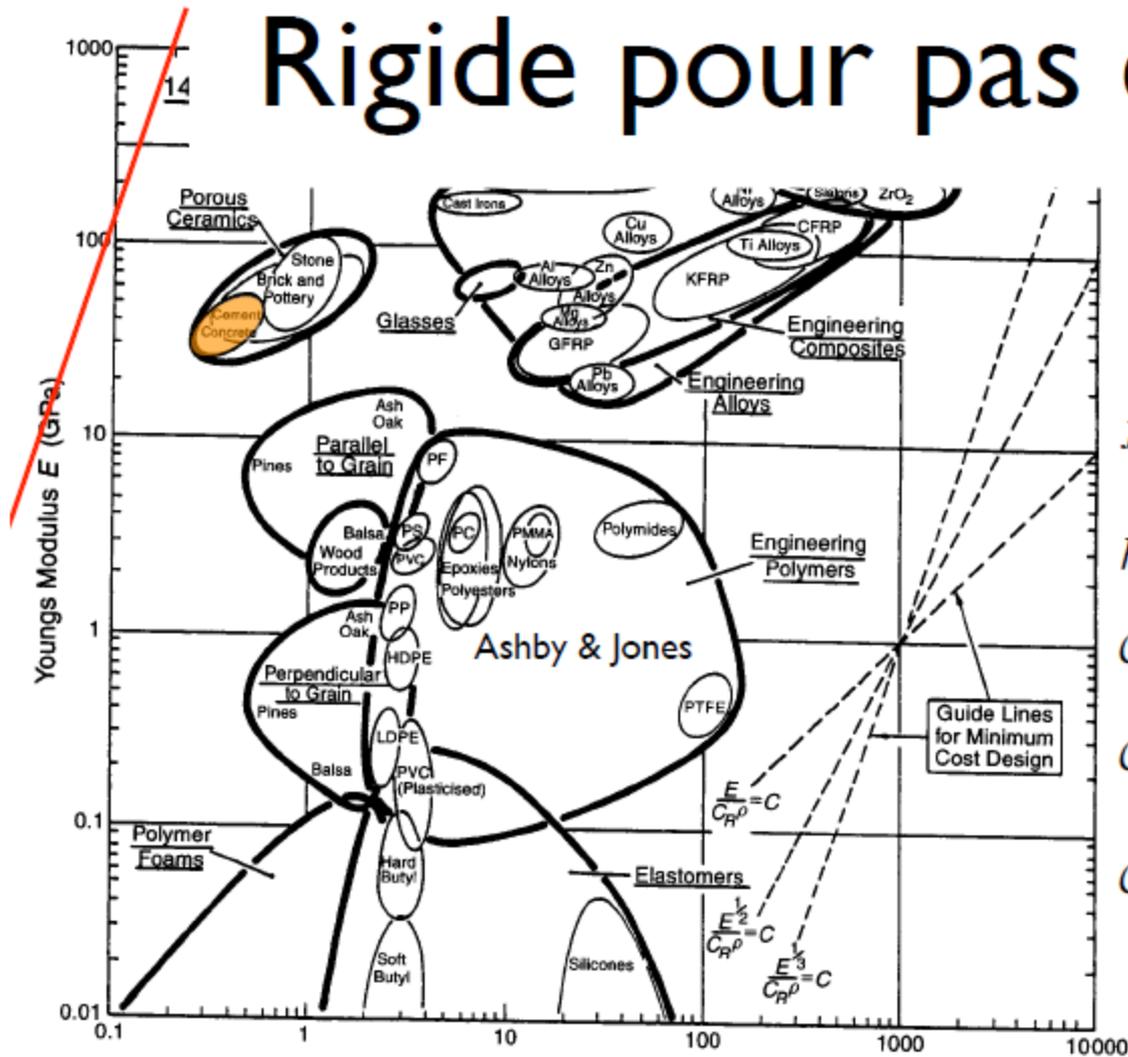
Déformation ϵ



Limite d'élasticité σ_y
Ecoulement Visco-Plastique $\sigma_{flow} (\delta\epsilon/\delta\tau)$

Elasticité

Rigide pour pas cher.



Plaque en flexion, de largeur b , longueur L , soumise à une force F , à flèche f donnée

$$f \propto \frac{FL^3}{Ebh^3}$$

$$h \propto \left(\frac{FL^3}{Ebf} \right)^{1/3}$$

$$C \propto C_R b h L$$

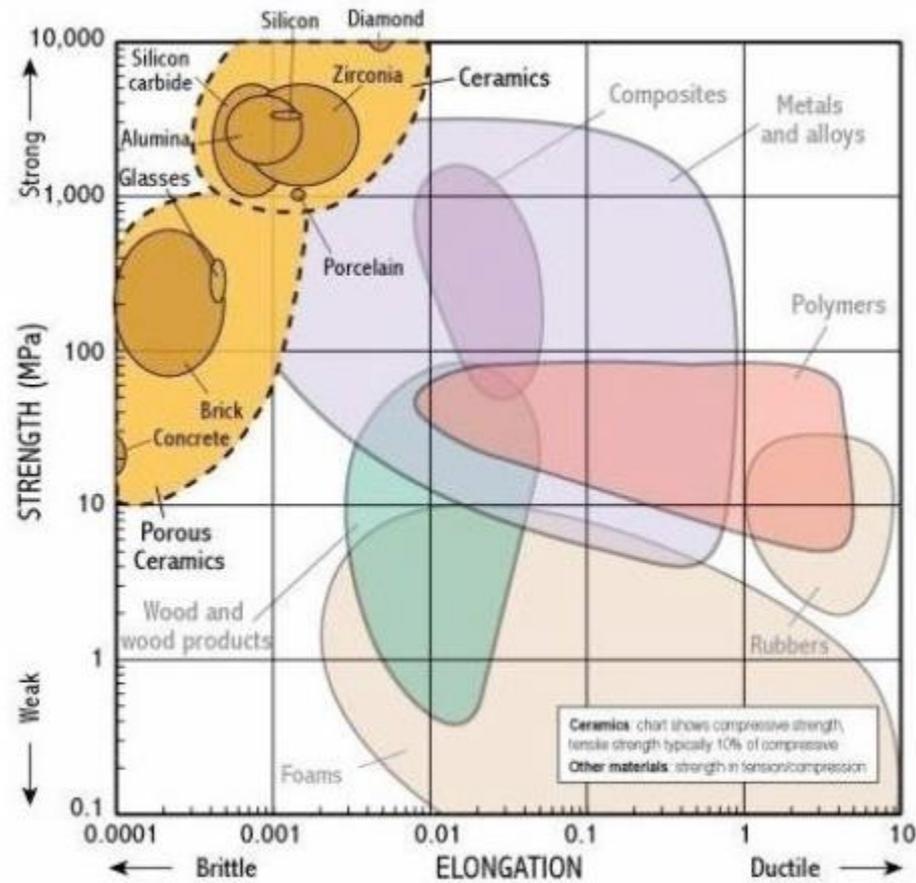
$$C \propto C_R b L \left(\frac{FL^3}{Ebf} \right)^{1/3}$$

$$C \propto \frac{C_R}{E^{1/3}}$$

C_R Coût par U. de volume

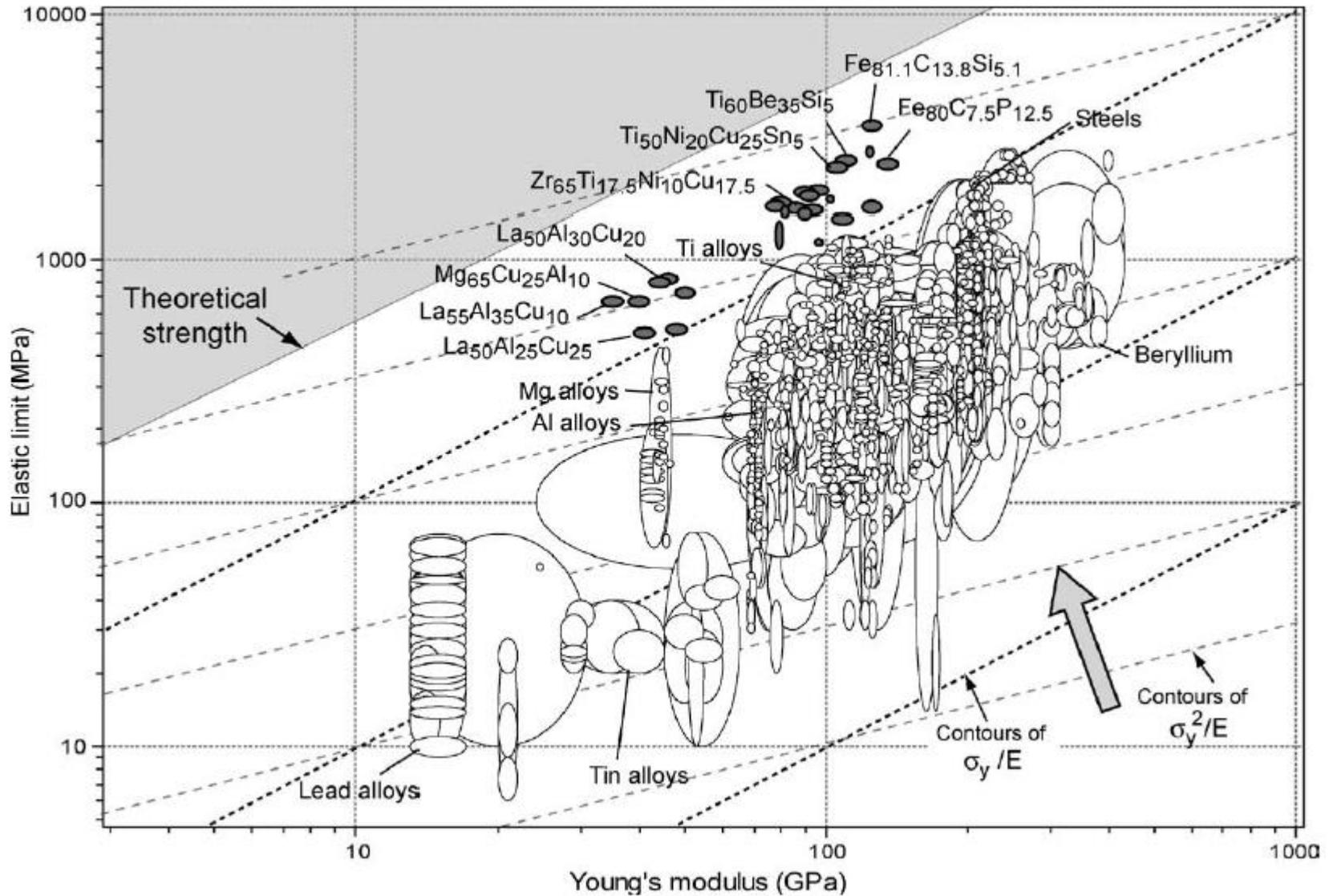
Plasticité

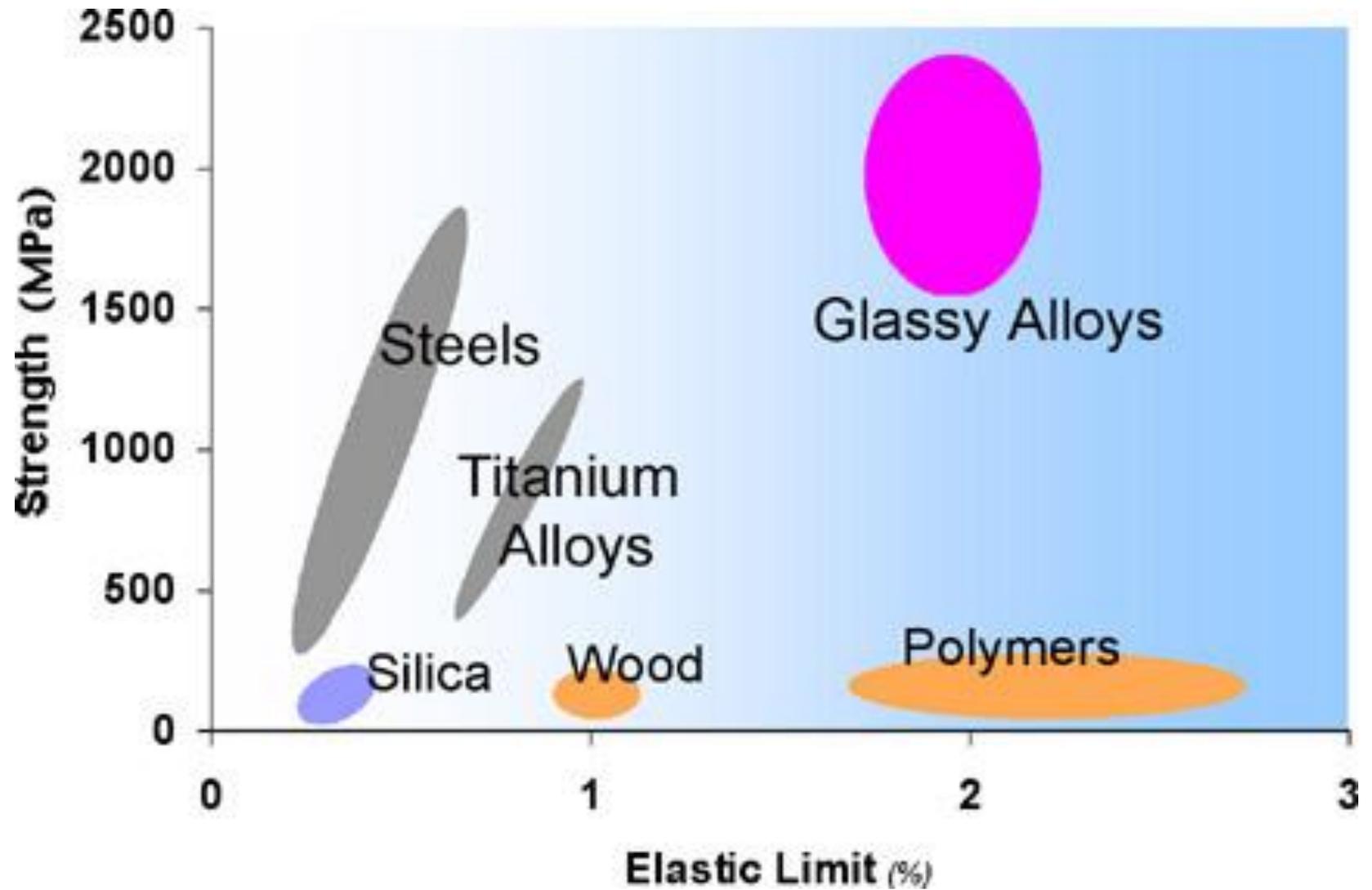
Plasticité: matériaux durs



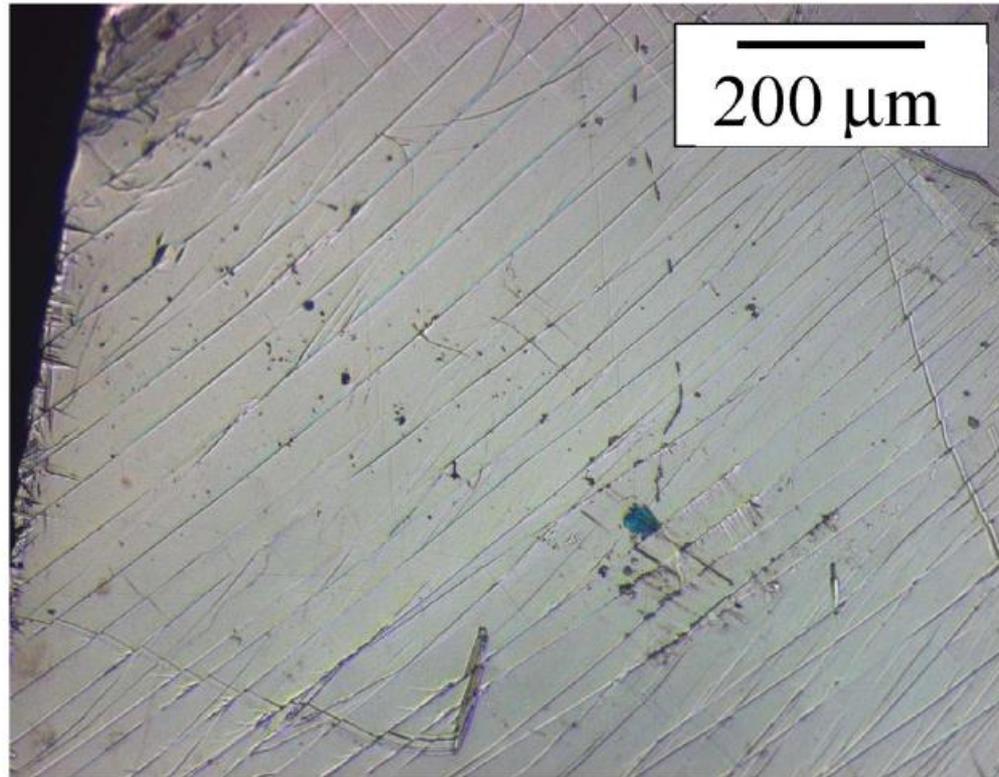
Issu de "Material selection and processing"
<http://www-materials.eng.cam.ac.uk/mpsite/>

Cas des Verres Métalliques

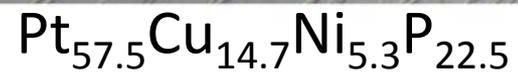




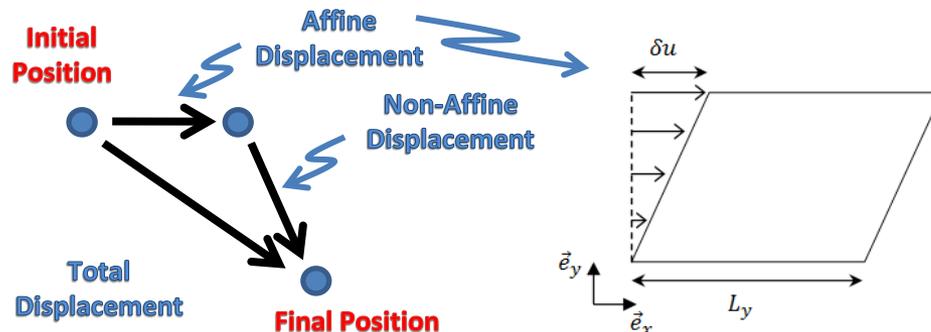
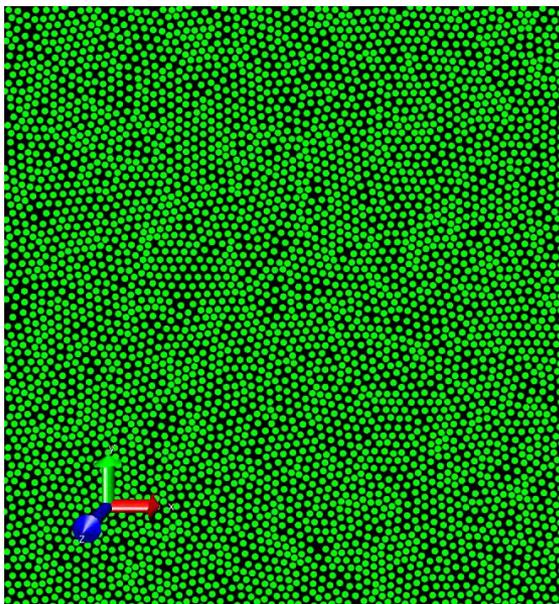
Localisation de la déformation (bandes de cisailement)



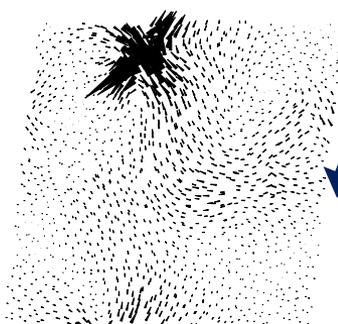
Scroers et Johnson (2004)



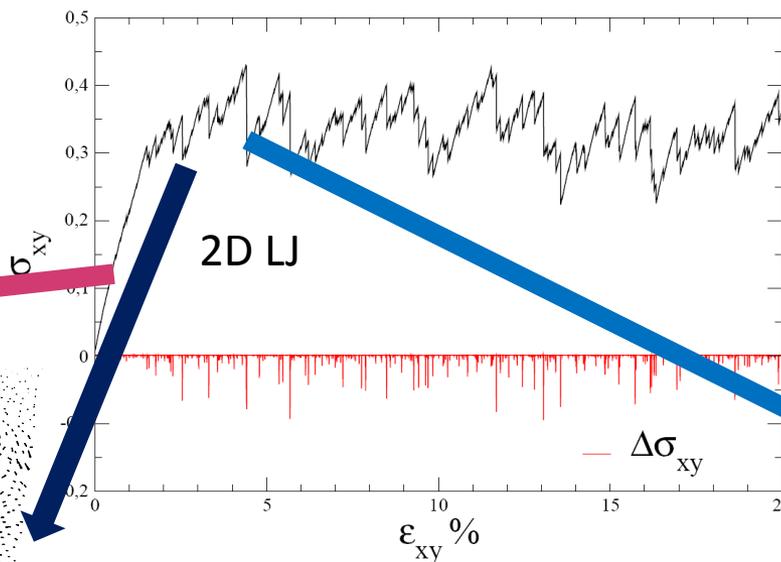
Heterogeneous displacements upon shear:



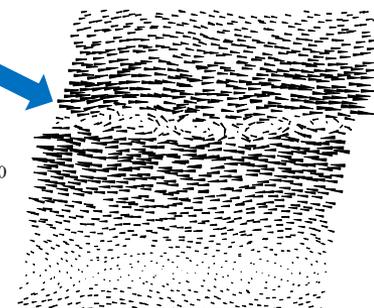
Non-affine reversible displacements ($\times 10^3$)



Local shear irreversible ($\times 40$) quadrupolar event



Athermal Quasi-static deformation



Elementary Shear band ($\times 0.4$)

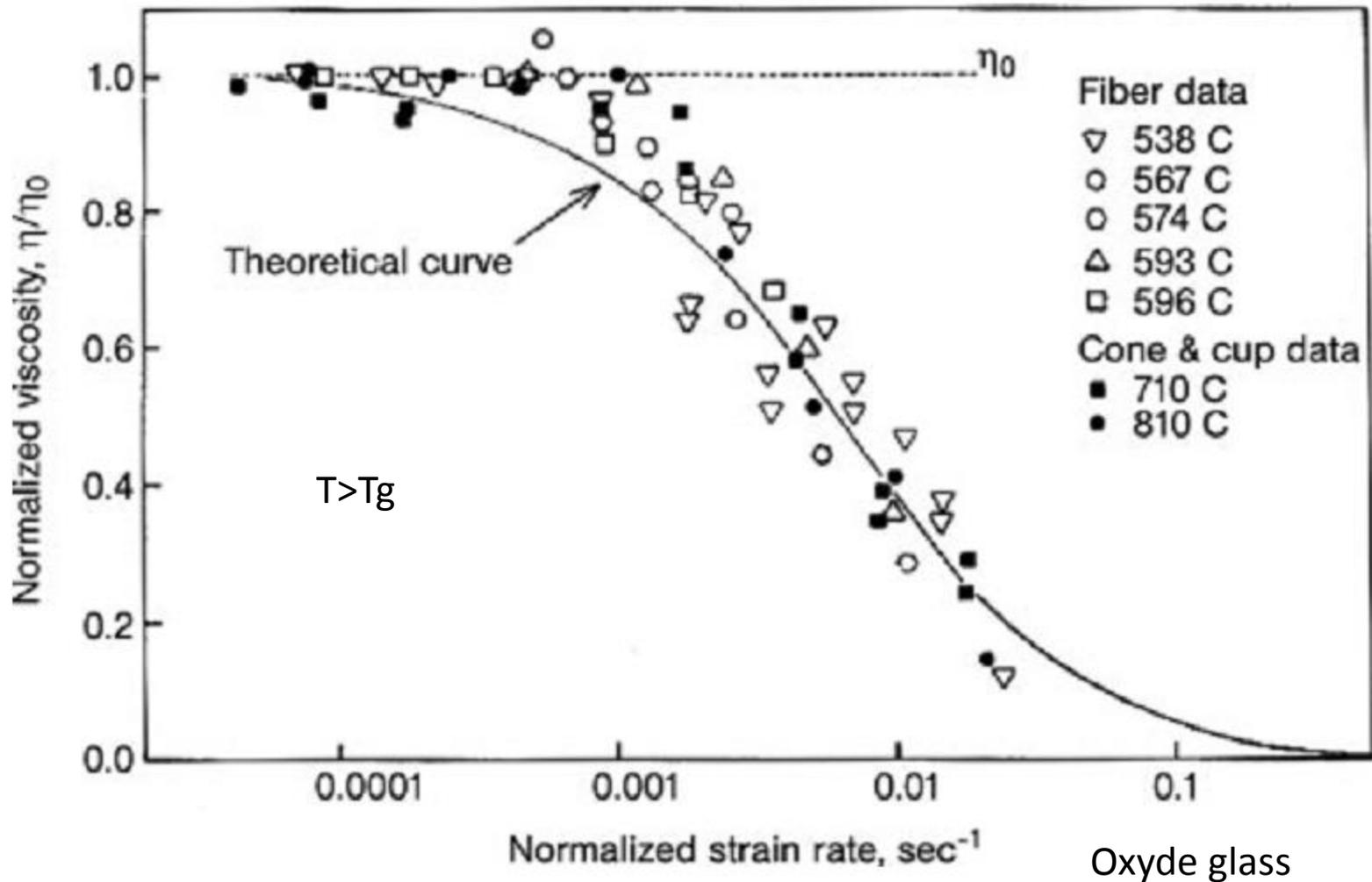
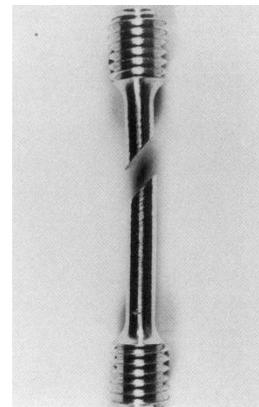
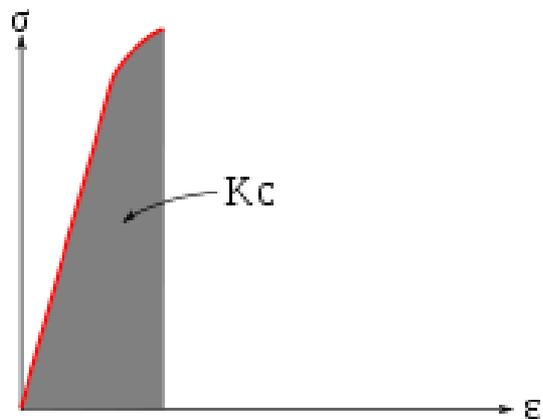
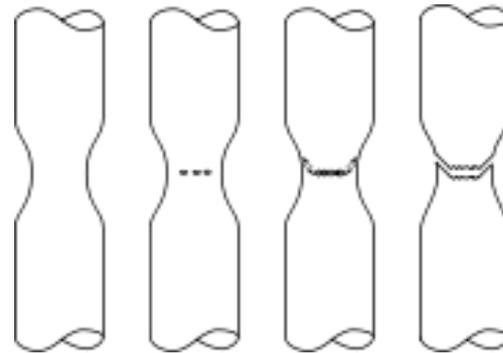
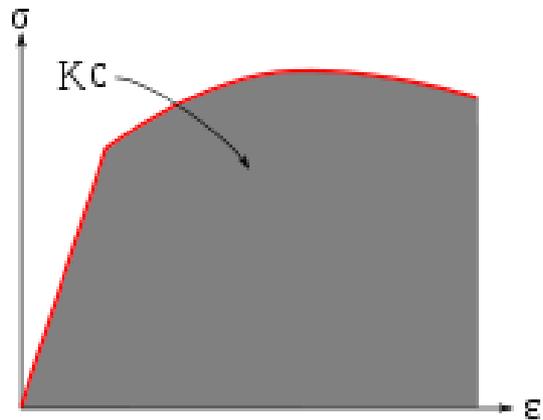


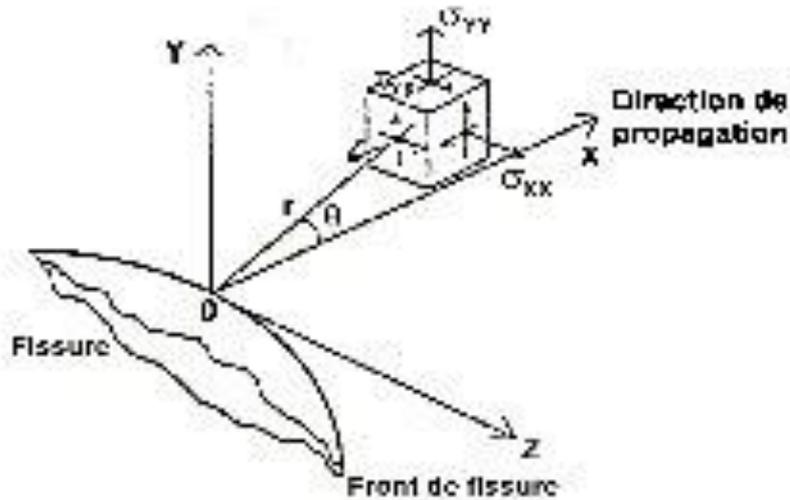
Fig. A10.2 Normalized viscosity versus normalized strain rate.
 (Reprinted from Simmons et al., 1988, with permission
 from Elsevier.)

Résistance à la Fracturation

Fracture Ductile et Fracture Fragile

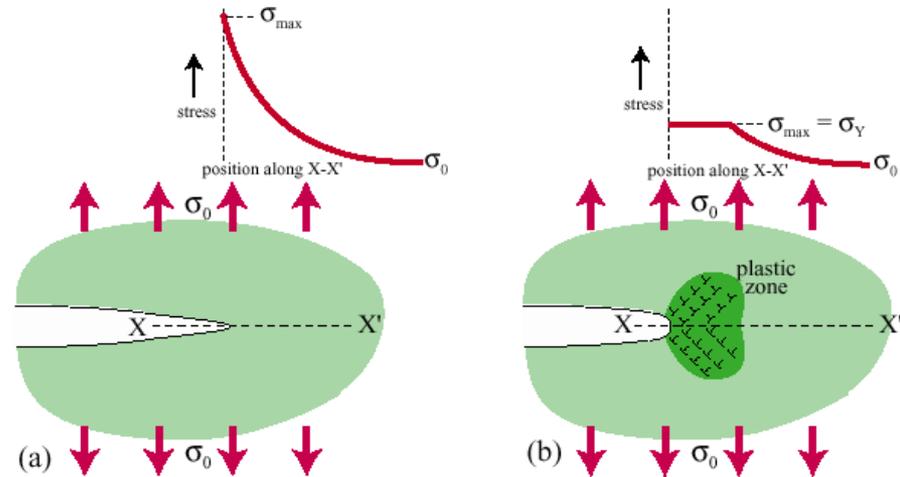
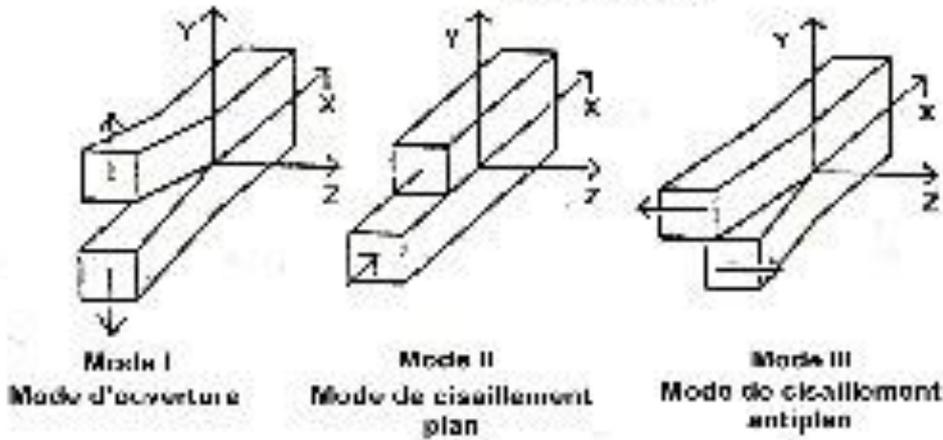


Champ de contraintes au voisinage d'une fracture:

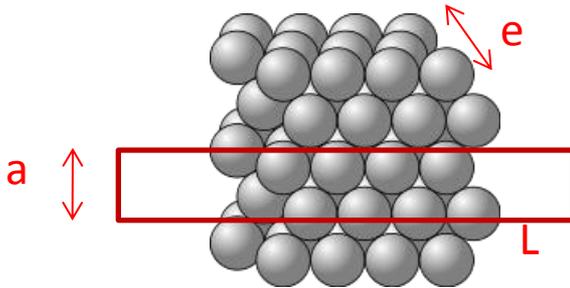


$$\sigma_{ij} = \frac{K}{\sqrt{2\pi \cdot r}} f_{ij}(\theta)$$

$$K = \sigma_0 \cdot \sqrt{\pi \cdot c}$$



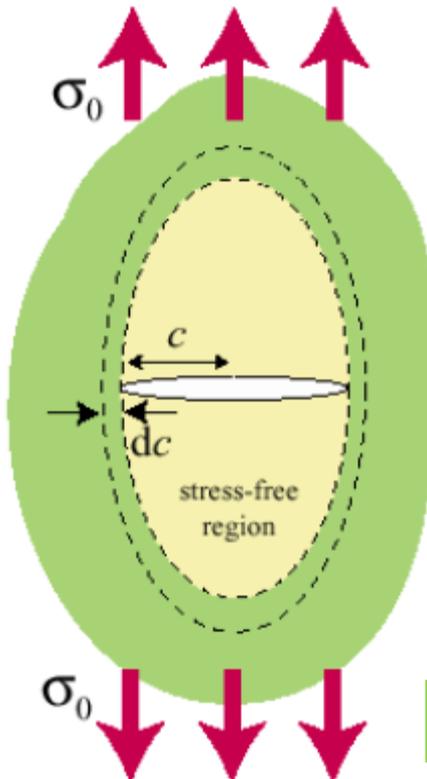
Critère naïf de fracturation fragile:



$$W_{el} = \frac{1}{2} \cdot \sigma_0 \cdot \frac{\sigma_0}{E} \cdot a \cdot L \cdot e > W_{diss} = 2\gamma \cdot L \cdot e$$

$$\Leftrightarrow \sigma_0 > \sqrt{\frac{4\gamma \cdot E}{a}} \quad \text{Valeur trop élevée !}$$

Critère de Irwin-Griffith: pré-fissuration, longue portée des interactions.



Energie élastique relaxée lors de l'avancée de la fracture de dc

$$W_{el} = \frac{1}{2} \cdot \sigma_0 \cdot \frac{\sigma_0}{E} \cdot 2\pi \cdot dc \cdot e$$

Energie dissipée pour créer la fissure

$$W_{diss} = 2\gamma \cdot dc \cdot e$$

Critère de Griffith :

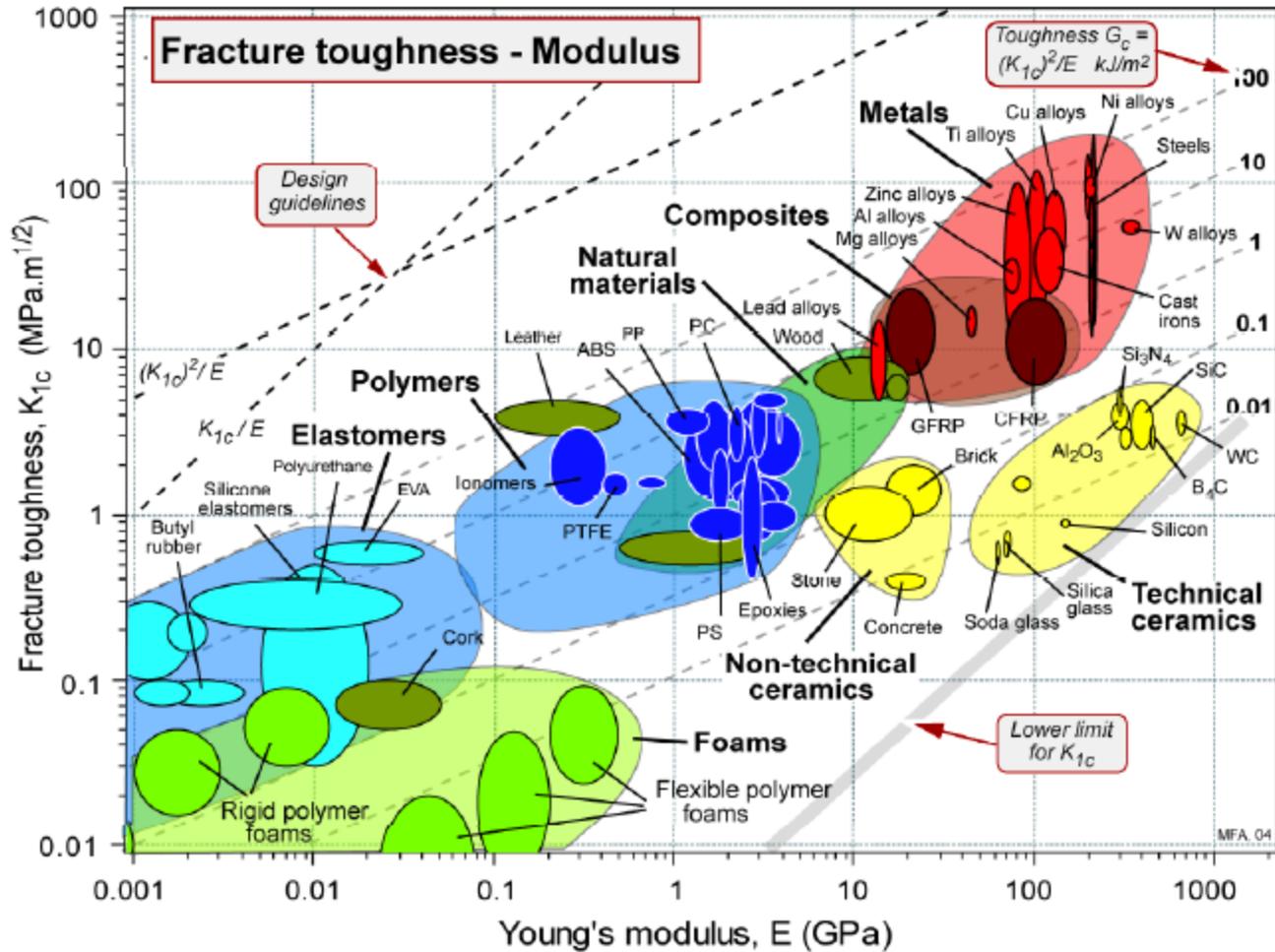
$$\sigma_0 \cdot \sqrt{\pi c} > \sqrt{2\gamma \cdot E}$$

$$K > K_c$$

Ténacité

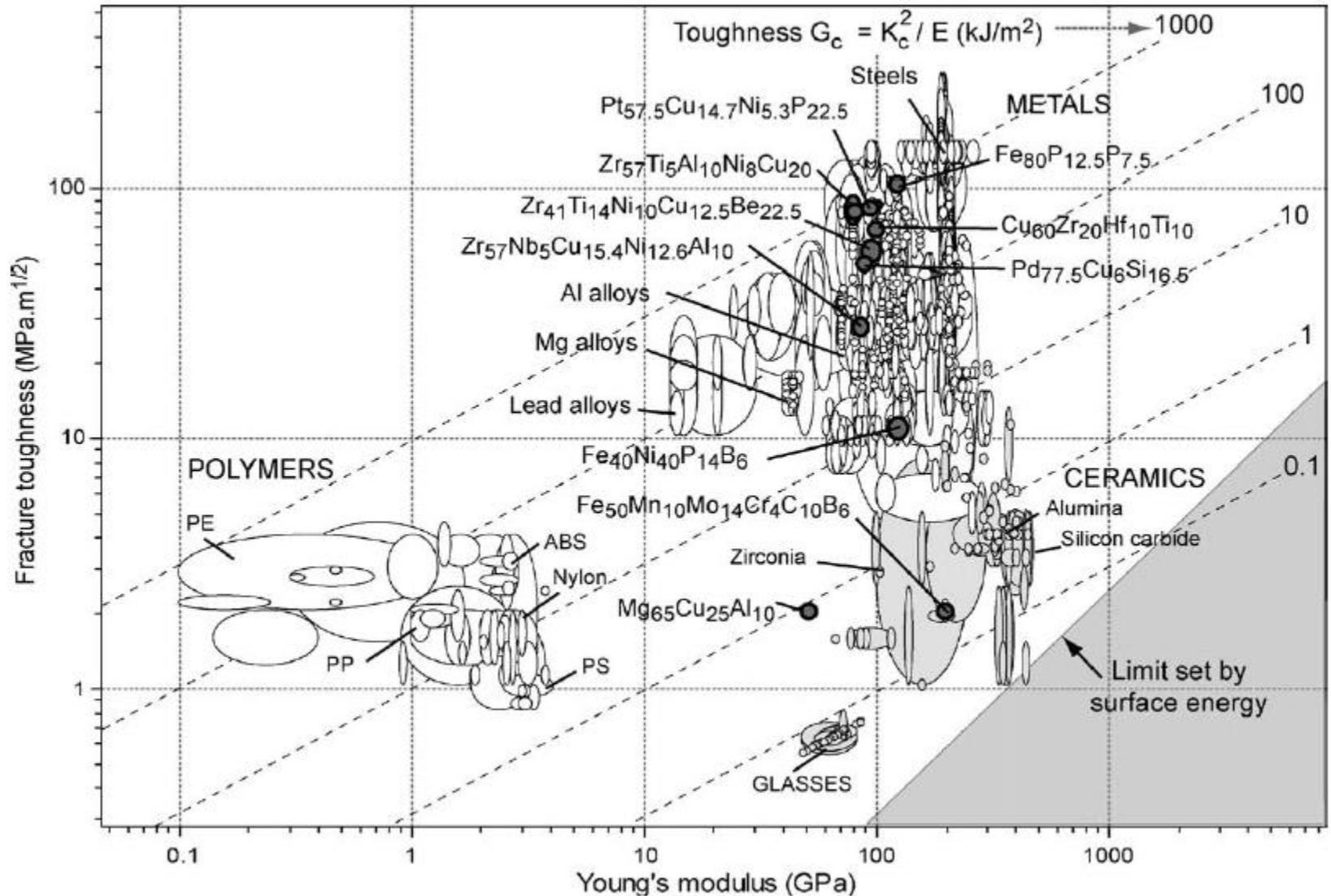
Facteur d'intensité de contraintes

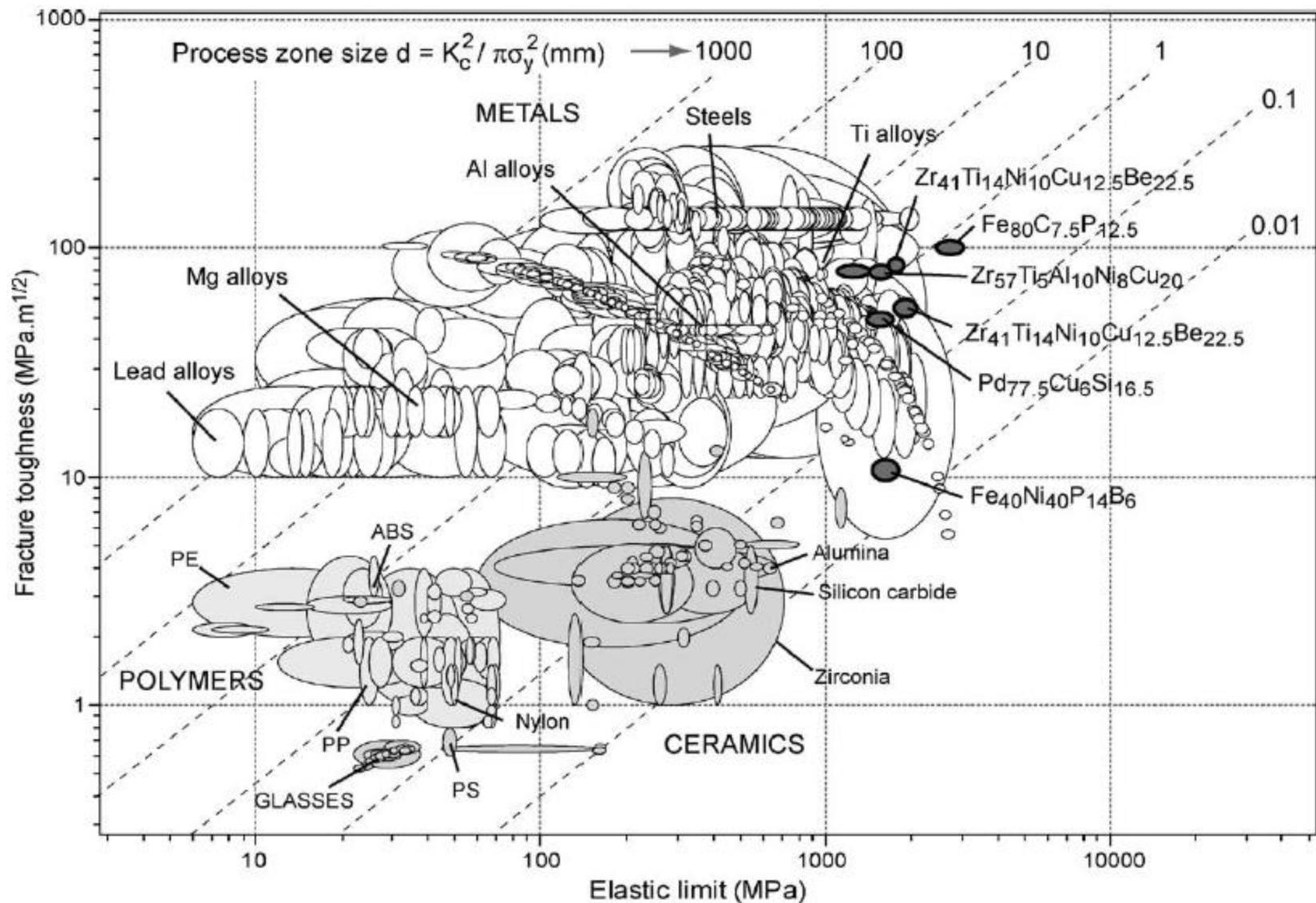
Résistance à la fracturation: matériaux fragiles

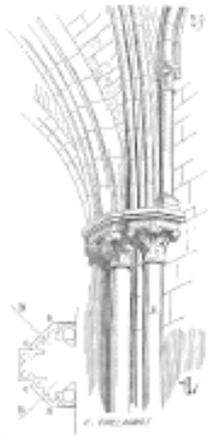


$$G_c = 2\gamma_s = \frac{K_{1c}^2}{E}$$

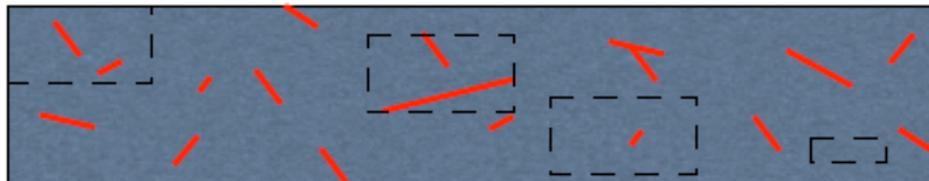
Cas des Verres Métalliques







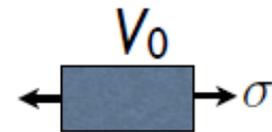
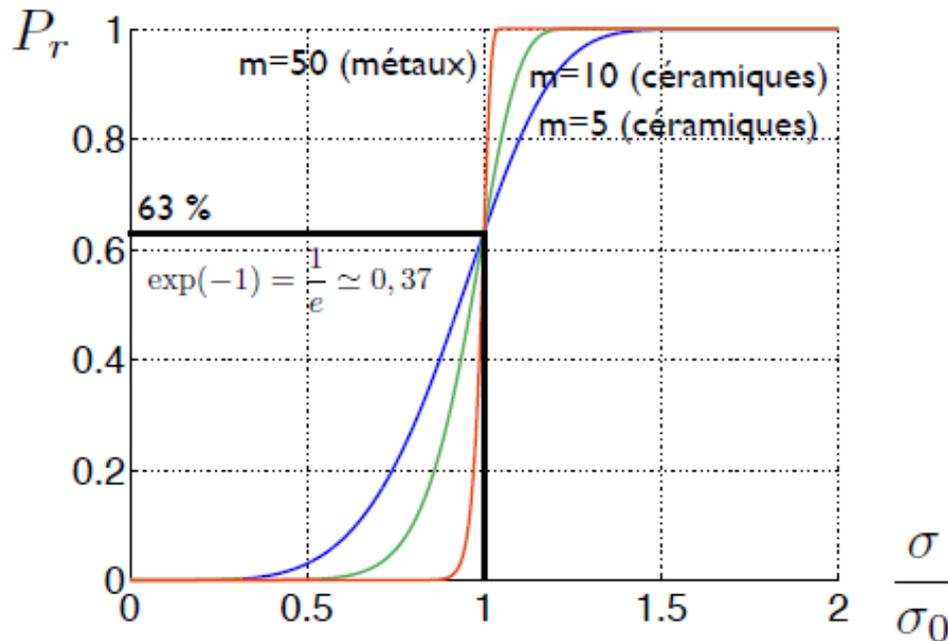
- Observation (L. De Vinci) : pour un verre, une pierre, une céramique... la contrainte limite R_e dépend du volume.
- Weibull (1951) : théorie statistique.
- Un petit volume a moins de chance de posséder de gros défauts.



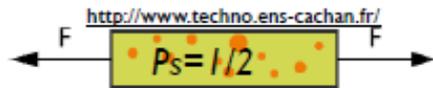
Approche Statistique des critères de fracturation:

- Probabilité de rupture $P_r(V_0) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right)$
- Probabilité de survie $P_s(V_0) = 1 - P_r(V_0)$

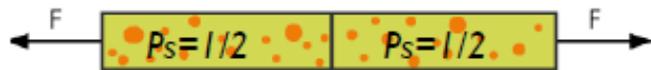
$$= \exp\left(-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right)$$



● Pour un volume double : $P_s(2V_0) = P_s(V_0)^2$



Essai 1 : 1 éprouvette, Volume V_1 , Contrainte σ_1



Essai 2 : 2 éprouvettes, Volume $2xV_1$, Contrainte σ_1



Essai 3 : 1 éprouvette, Volume V_n , Contrainte σ_1

donc :

$$P_s(nV_0) = P_s(V_0)^n$$

$$= \exp\left(-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right)^n$$

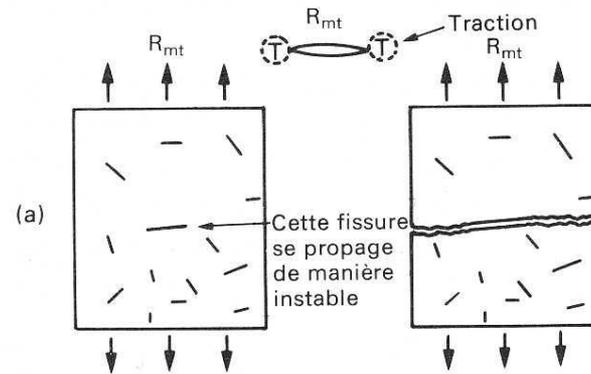
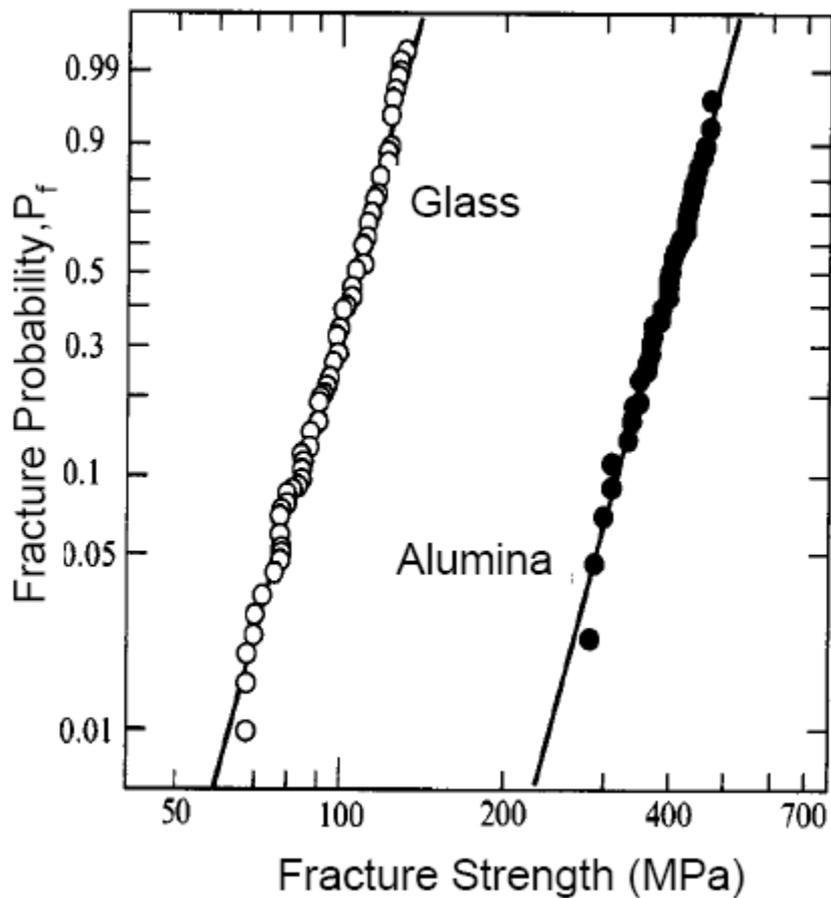
$$= \exp\left(-n\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right)$$

Pour un volume V
quelconque :

$$P_s(V) = \exp\left(-\frac{V}{V_0}\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right)$$

$$V = nV_0$$

$$P_r(V) = 1 - \exp\left(-\frac{V}{V_0}\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right)$$



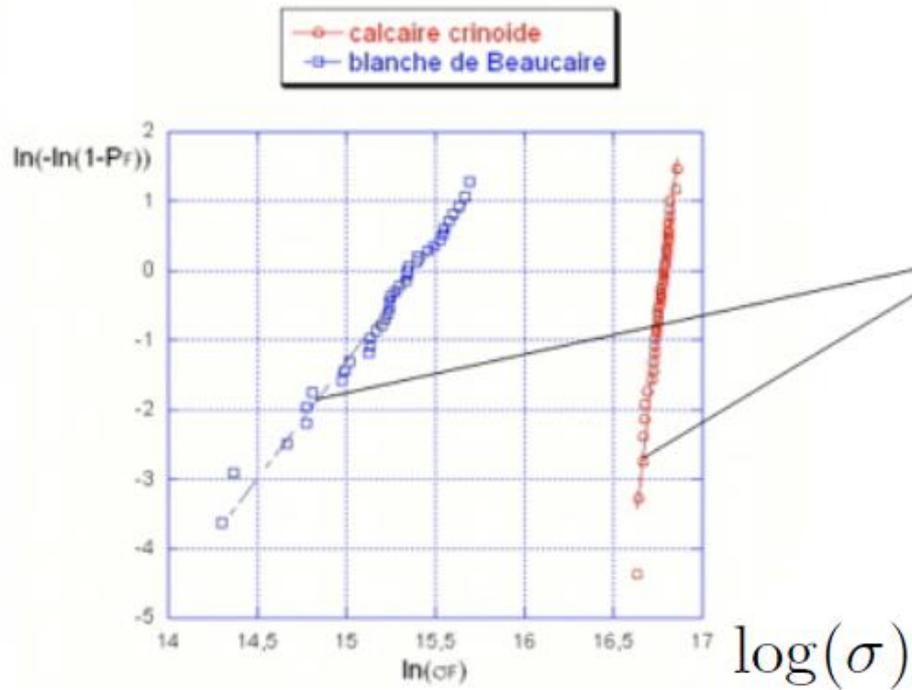
Loi de Weibull (1951):

$$P_{rupt} = 1 - \exp\left(-\frac{V}{V_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right)$$

Plus m (module de Weibull) est faible,
plus la dispersion est grande

Ex: Acier $m=100$, Craie $m=5$

Céramiques techniques $m=10$

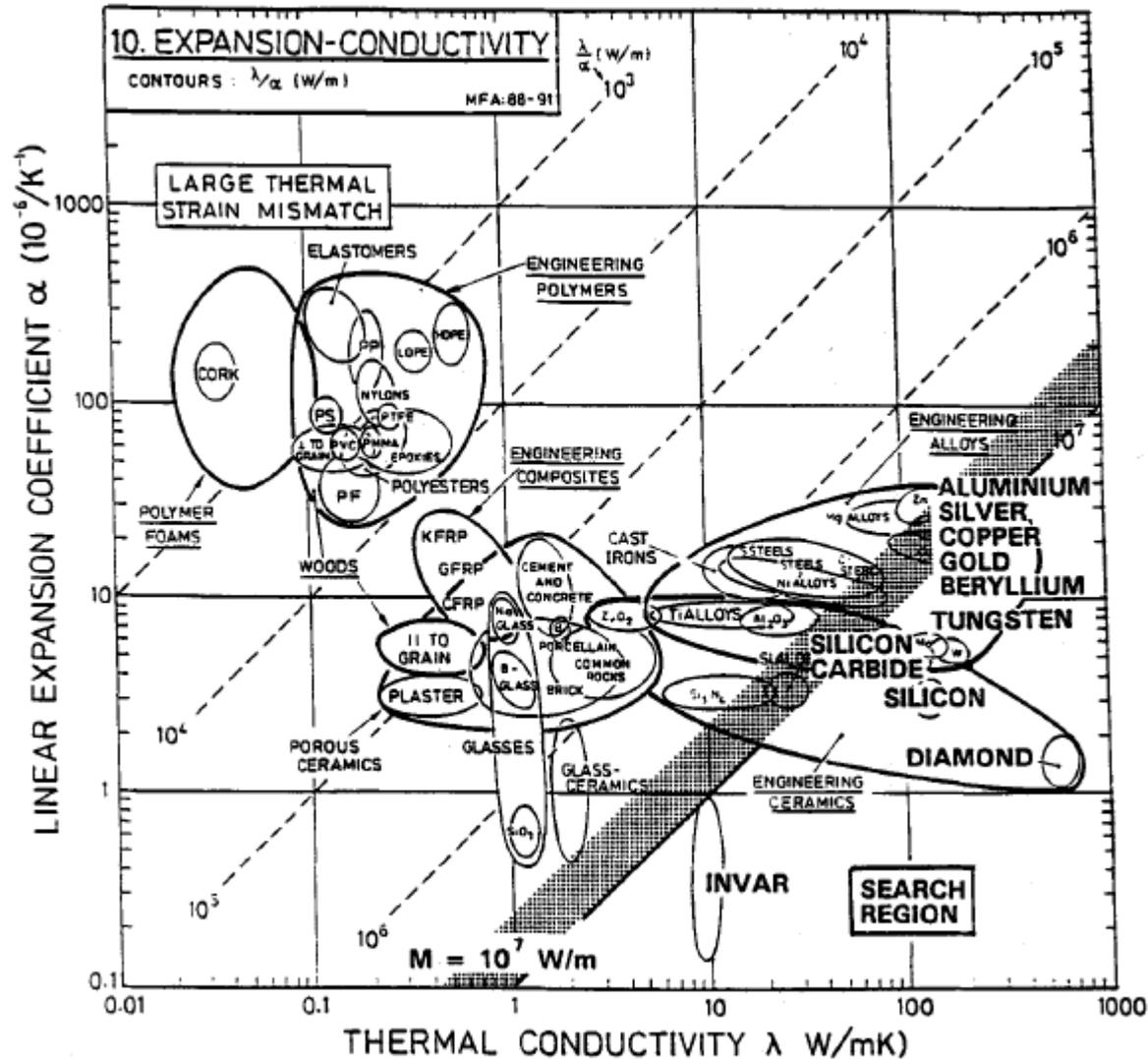


La pente de la droite obtenue par interpolation linéaire correspond au module de Weibull du matériau.

L'intersection avec l'origine permet de calculer le deuxième paramètre $\sigma_0 V_0^{1/m}$

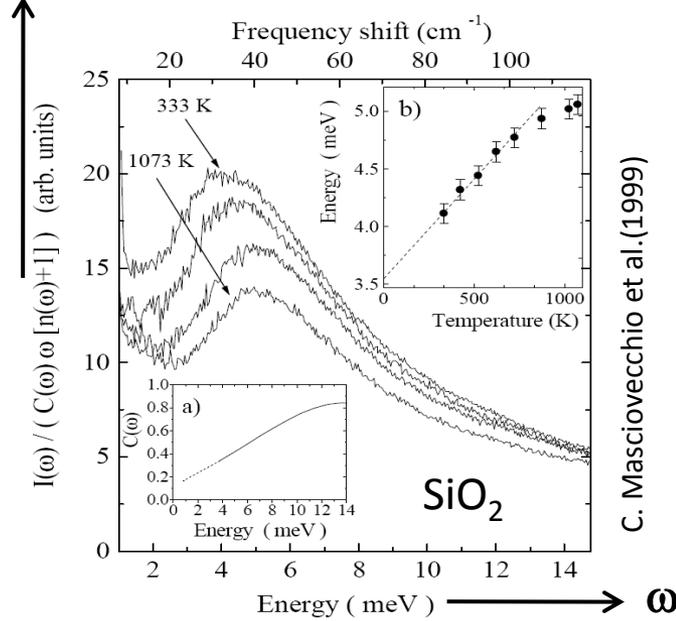
Propriétés Thermiques

Conductivité thermique: faible



Vibrational Properties ($T < T_g$)

$$\frac{g(\omega)}{\omega^2} \propto \frac{g(\omega)}{g_D(\omega)}$$



C. Masciovecchio et al. (1999)

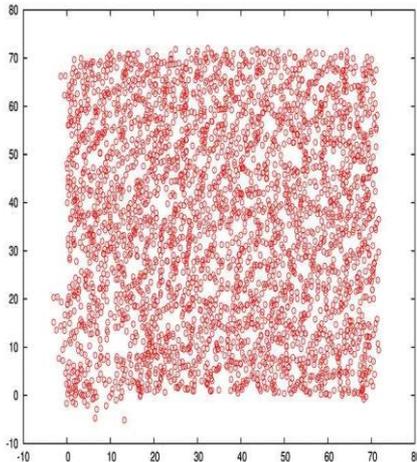
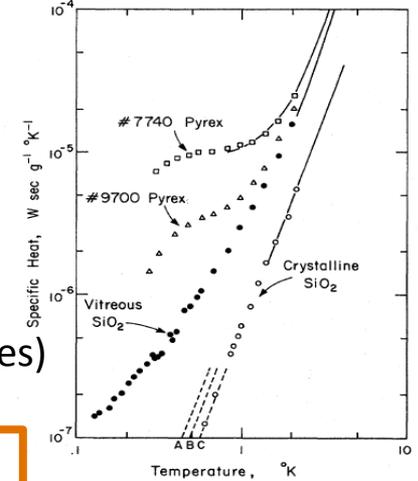
The example of silica glass:

High Heat Capacity

$$\delta Q = C_v \cdot dT$$

(high density of low-frequency modes)

High Thermal storage



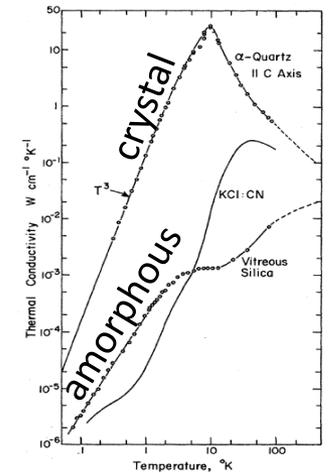
B. Mantisi et al. (2010)

Low Thermal Conductivity

$$du / dSdt$$

$$= -\lambda \cdot dT / dx$$

(low mean free path)



R. Zeller et R. Pohl (1971)

Bibliographie:

« Les céramiques industrielles : propriétés, mise en forme et applications »
G. Fantozzi, J.-C. Nièpce, G. Bonnefont, Dunod ed. (2013)

« Le verre: science et technologie »
J. Barton, C. Guillemet, EDP sciences ed. (2005)