

## 2. Propriétés des céramiques

Les propriétés des céramiques dépendent largement de leurs liaisons atomiques, de leurs structures cristallines ou amorphes ainsi que de leur microstructure.

### 2.1. Propriétés mécaniques

#### 2.1.1. Elasticité :

Les modules d'élasticité ou modules d'Young dépendent de la rigidité de la liaison et de la densité surfacique des liaisons. Une liaison peut être caractérisée par la raideur  $S$  (N/m) d'un ressort et le module d'Young  $E$  est de l'ordre de :

$$E = \frac{S}{r_0}$$

Avec  $r_0$  le rayon atomique.

La liaison covalente est très rigide ( $S$  est de l'ordre de 20 à 200 N/m), les liaisons ioniques et métalliques sont moins rigides ( $S$  varie de 15 à 100 N/m). Ainsi, les matériaux céramiques présentent des valeurs de module élastique élevées. Les métaux ont des modules élevés car ils ont des empilements compacts et de fortes liaisons. Les polymères contiennent à la fois de fortes liaisons covalentes et de faibles liaisons hydrogène. La liaison faible donne le faible module élastique des polymères.

Le module d'élasticité des céramiques décroît avec la fraction volumique de pores.

Le module élastique décroît également quand le matériau est microfissuré.

Matériau	Module d'Young (GPa)	Matériau	Module d'Young (GPa)
Diamant	1000	UO <sub>2</sub>	186
WC	650	ZrO <sub>2</sub>	205
TiC	460	NaCl	44
SiC	410	Silice vitreuse	70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	390	Verre sodocalcique	69
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	304	Graphite	7-27
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	280	Béton	20-45

Tab.2.1. Valeurs comparées des modules d'Young de différents matériaux céramiques

### 2.1.2. Dureté :

Les matériaux céramiques présentent des duretés généralement élevées du fait de leurs fortes liaisons. Le diamant est le matériau le plus dur (HV= 9000). Le corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), le carbure de silicium (SiC) et bien sûr, le diamant (C), sont utilisés comme abrasifs : ils peuvent couper, meuler ou polir à peu près tout, y compris le verre, qui est lui-même un solide très dur.

Quelques valeurs de dureté sont données dans le tableau ci-dessous. Bien évidemment la dureté dépend également de la porosité, de la présence de fissures ...

Matériau	Dureté Vickers
Diamant	9000
$\text{B}_4\text{C}$	4900
SiC	3300
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2300
$\text{ZrO}_2$	1400
MgO	660
Silice vitreuse	540
NaCl	20

Tab.2.2. Duretés comparées de quelques matériaux céramiques

### 2.1.3. Résistance mécanique :

La résistance mécanique varie beaucoup pour un matériau donné : elle dépend de la taille de grains, du durcissement, du renforcement, de la porosité ...

Dans le cas des métaux, la liaison métallique non localisée n'empêche pas le mouvement des dislocations tandis que les liaisons dirigées covalentes ou ioniques des céramiques bloquent les dislocations (résistance de réseau est forte).

Les céramiques étant fragiles, leur résistance mécanique dépend essentiellement de la taille des défauts (fissures) présents dans le matériau. Cette taille est liée à la microstructure obtenue après élaboration (présence de pores, défauts, fissures ...). D'une manière générale, du fait de la distribution en taille des défauts, la résistance mécanique des céramiques est largement distribuée.

La résistance mécanique diminue de manière sensible avec la fraction volumique de pores. Par exemple pour l'alumine, la résistance en flexion peut varier de 300 MPa pour une alumine dense à 50 MPa pour une alumine avec 30% de pores.

Il faut noter que certains matériaux céramiques ioniques, à l'état monocristallin, avec la structure NaCl ou fluorite, présentent un comportement ductile du au mouvement de dislocations. Les céramiques polycristallines peuvent également avoir un comportement ductile à hautes températures.

Les céramiques sont les seuls matériaux résistants au-dessus de 1000°C, la plupart des métaux se ramollissent vers 800°C et les polymères ayant des résistances faibles au-dessus de 200°C.

#### **2.1.4. Résistance à la rupture des céramiques**

Le prix à payer lorsqu'on fait le choix d'un matériau à très forte friction de réseau, c'est la fragilité : la ténacité est faible. Même à l'extrémité d'une fissure, où existe une très forte concentration de contraintes, la friction de réseau rend les glissements très difficiles. C'est la plasticité en tête de fissure qui confère aux métaux leur ténacité élevée : de l'énergie est absorbée dans la zone plastique, ce qui rend beaucoup plus difficile la propagation de la fissure. Bien qu'un peu de déformation plastique puisse apparaître également en tête de fissure dans les céramiques, elle reste toujours très limitée ; l'énergie absorbée est faible et la ténacité est basse.

Le résultat est que les céramiques ont des valeurs de ténacité  $K_{IC}$  qui sont en gros un cinquantième de celles des bons métaux ductiles. De plus, elles contiennent pratiquement toujours des fissures et des cavités. Les fissures apparaissent de plusieurs manières. Le plus souvent, les méthodes d'élaboration laissent subsister de petites cavités : les produits frittés, par exemple, contiennent généralement de petits pores anguleux à l'échelle de la taille des poudres (ou des grains). Les contraintes thermiques liées au refroidissement ou au cyclage thermique peuvent produire de petites fissures. Même s'il n'y a pas de fissures liées à l'élaboration ou au choc thermique, la corrosion (souvent par l'eau) ou l'abrasion (par les poussières) sont suffisantes pour faire apparaître des fissures en surface de n'importe quelle céramique. Et si elles ne se sont pas formées autrement, les fissures apparaissent pendant la mise en charge d'un solide fragile, provoquées par les effets de l'anisotropie de l'élasticité des grains ou par un glissement plus facile sur un système isolé.

L'usage qu'on peut faire en construction d'une céramique est donc conditionné par sa faible ténacité et par la longueur des microfissures qu'elle contient. Dans un échantillon donné, si la plus longue microfissure a une longueur  $2a_m$ , alors la résistance à la traction est simplement :

$$R_{mt} = \frac{K_c}{\sqrt{\pi a_m}}$$

en vertu de l'équation qui gouverne la propagation brutale des fissures. Quelques céramiques techniques ont des résistances à la traction de l'ordre de la moitié de celle d'un acier, soit environ 200 MPa. Avec une ténacité typique de  $2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , la plus longue microfissure y mesure donc  $60 \text{ }\mu\text{m}$ , ce qui est du même ordre que la taille des particules de poudre d'origine. La poterie, la brique et la pierre ont en général des résistances à la traction beaucoup plus faibles, de l'ordre de 20 MPa. Ceci correspond à des longueurs de défauts de l'ordre de 2 mm pour une ténacité typique de  $1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . La résistance à la traction des ciments et bétons est encore plus faible, jusqu'à 2 MPa dans les grandes sections, ce qui implique la présence d'au moins une fissure de 6 mm de long au minimum pour une ténacité de  $0,2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Il y a deux manières d'améliorer la résistance mécanique des céramiques : diminuer la longueur des microfissures en contrôlant soigneusement la qualité, et augmenter la ténacité par alliage ou par constitution d'un composite à partir de cette céramique.

### 2.1.5. Module de rupture

Il est difficile d'effectuer des essais de traction sur les matériaux fragiles : les éprouvettes ont tendance à se briser prématurément à l'endroit où elles sont amarrées à la machine de traction. La méthode la plus courante pour tester les céramiques est l'essai de flexion-trois points, qui permet de mesurer le module de rupture. Le dispositif d'essai est schématisé sur la figure 2.1 et le module de rupture est calculé selon la formule :

$$\sigma_r = \frac{3Fl}{2bd^2}$$

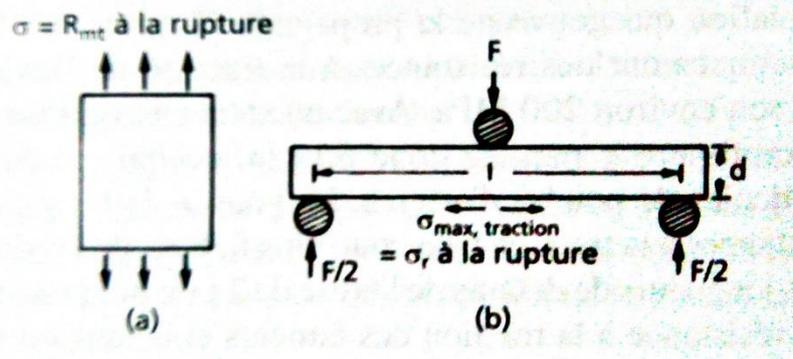


Fig.2.1. Les essais qui permettent de mesurer la résistance à la rupture des céramiques. (a) l'essai de traction fournit la résistance à la traction  $R_{mt}$ . (b) l'essai de flexion permet de déterminer le module de rupture  $\sigma_r$ .

Le module de rupture est plus grand que la résistance à la traction. C'est une conséquence de l'interaction sélective entre l'état de contrainte non uniforme dans l'éprouvette de flexion trois points et la distribution de défauts du type fissure. La résistance à la traction peut être déduite du module de rupture à l'aide de l'équation:

$$R_{mt} = \frac{\sigma_r}{[2(m + 1)^2]^{1/m}}$$

### 2.1.6. Essai de compression

De nombreuses céramiques supportent bien les efforts de compression, ce qui évite les risques (et les incertitudes) liés à l'essai de traction. L'essai de compression mesure la résistance à la compression  $R_{mc}$  (figure 2.2).

Cet essai est très utilisé sur des échantillons de dimension standard de ciments et de bétons pour les contrôles de qualité pendant une construction.

Pour les métaux (ou n'importe quel autre solide plastique), la résistance mesurée en compression est la même que celle mesurée en traction. Mais il n'en est pas de même pour les solides fragiles pour eux, la résistance à la compression est environ 15 fois plus élevée, soit:

$$R_{mc} = 15R_{mt}$$

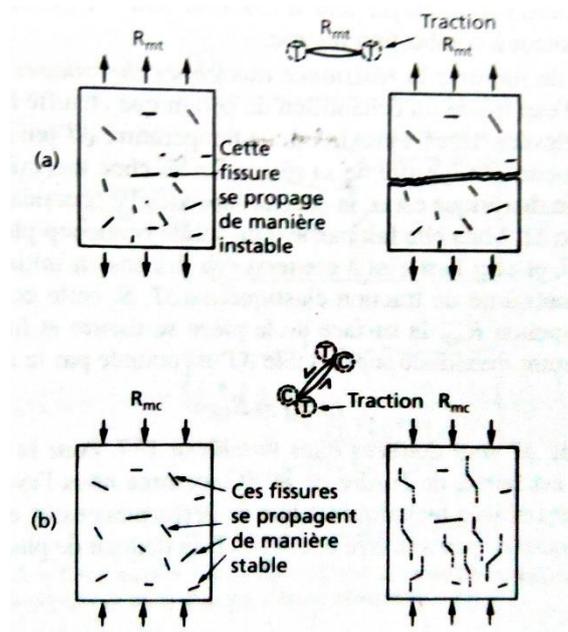


Fig.2.2. (a) En traction, la plus longue fissure contenue dans l'échantillon se propage de manière instable. (b) En compression, de multiples fissures se propagent de manière stable pour conduire à un écrasement généralisé.

En compression, les fissures se propagent de manière stable et dévient de leur orientation initiale pour se propager parallèlement à l'axe de compression. La rupture n'est pas provoquée par la propagation rapide et instable d'une fissure unique, mais par la lente progression de nombreuses fissures qui forment une zone d'écrasement. Ce n'est donc pas la longueur ( $a_m$ ) de la plus grande fissure qui compte, mais la longueur moyenne  $\bar{a}$ . La résistance à la compression est encore donnée par l'équation :

$$R_{mc} = C \frac{K_c}{\sqrt{\pi \bar{a}}}$$

mais la constante C vaut cette fois environ 15 au lieu de 1.

### 2.1.7. Résistance aux chocs thermiques

La rupture provoquée par de brutales variations de température est un problème typique des céramiques. Mais tandis que certaines (comme le verre ordinaire), ne pourront encaisser qu'un « choc » thermique de 80 °C avant de casser, d'autres (comme le nitrure de silicium), pourront supporter une variation brutale de 500 °C, ce qui est assez pour permettre d'envisager leur utilisation dans des environnements aussi hostiles qu'un moteur à combustion interne.

Une manière de mesurer la résistance aux chocs thermiques consiste à laisser tomber dans de l'eau froide un échantillon de céramique chauffé à des températures de plus en plus élevées. L'écart maximum de température  $\Delta T$  (en K) auquel il survit sans se casser donne une mesure de sa résistance au choc thermique. Si son coefficient de dilatation thermique est  $\alpha$ , la couche

superficielle brutalement refroidie subit une contraction  $\alpha \Delta T$ . Mais elle fait partie d'un solide beaucoup plus volumineux qui est encore chaud, et ceci l'astreint à conserver sa dimension initiale: elle doit donc supporter une contrainte de traction élastique  $E\alpha\Delta T$ . Si cette contrainte excède la résistance à la traction  $R_{mp}$  la surface de la pièce se fissure et finalement s'écaille. Donc la température maximale supportable  $\Delta T$  est donnée par la relation :

$$E\alpha\Delta T = R_{mt}$$

### **2.1.8. Variation au cours du temps de la résistance mécanique des céramiques**

Pratiquement tout le monde, au cours de son existence, a fait l'expérience frappante de la désintégration soudaine, apparemment sans raison, d'un verre à boisson (presque toujours un verre « trempé ») ou de la rupture spontanée d'un pare-brise d'automobile. Ces événements qui paraissent dus à la malice d'un mauvais génie sont en réalité provoqués par la croissance lente des fissures.

Pour être plus précis, si un barreau de verre se rompt à la température ambiante sous une contrainte  $\sigma$  au bout d'un temps bref  $t$ , un barreau identique soumis à la contrainte  $0,75\sigma$  se rompra au bout d'un temps de l'ordre de  $10t$ . La plupart des oxydes présentent ce type de comportement, qui doit donc être pris en compte au niveau de la conception de pièces mécaniques. Les carbures et nitrures (par exemple SiC ou SiN) ne souffrent pas de ces effets de rupture différée à la température ambiante, bien qu'ils puissent les présenter à haute température.

L'origine en réside dans la croissance lente de microfissures superficielles causée par une interaction chimique entre la céramique et l'eau de son environnement. L'eau ou la vapeur d'eau qui atteint le fond de la fissure réagit chimiquement avec les molécules qu'elle rencontre pour former un hydroxyde, en rompant les liaisons Si-O-Si ou M-O-M (figure 2.3).

Lorsque la fissure atteint la longueur critique de rupture sous la contrainte appliquée, la pièce casse brutalement, souvent après un temps de fonctionnement assez long.

Comme ceci rappelle la rupture par fatigue, mais sous une contrainte statique, on l'appelle parfois « fatigue statique ». Le verre trempé est particulièrement sujet à ce genre de phénomène car il contient des contraintes résiduelles qui peuvent provoquer la croissance lente de fissures, de même que la rupture brutale lorsqu'une fissure a une longueur suffisante.

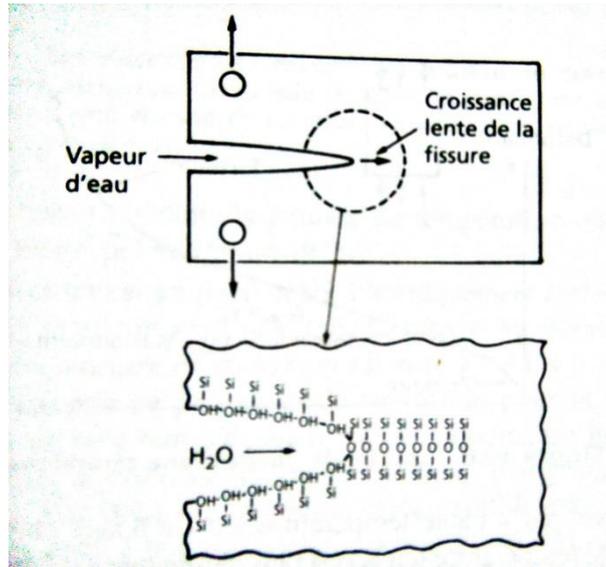


Fig.2.3. Croissance lente de fissure provoquée par l'hydratation superficielle dans les céramiques à base d'oxydes

### 2.1.9. Fluage des céramiques

Comme les métaux, les céramiques fluent à haute température. La courbe de fluage (figure 2.4) est tout à fait semblable à celle d'un métal.

Pendant le fluage primaire, la vitesse de déformation décroît avec le temps et tend vers la vitesse du stade stationnaire :

$$\dot{\epsilon}'_s = A\sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

Ici,  $\sigma$  est la contrainte, A et n sont des constantes de la loi de fluage, et Q est l'énergie d'activation thermique du fluage. Le calcul de durée de vie de la plupart des structures conçues pour résister au fluage est basé sur cette équation. En fin de vie, la vitesse de fluage s'accélère à nouveau pour conduire au fluage tertiaire et à la rupture.

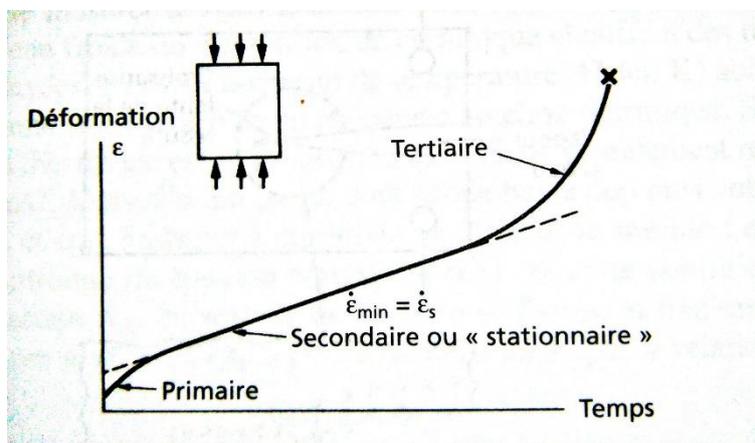


Fig.2.4. Courbe de fluage d'une céramique

Mais qu'entend-on par « haute température » ? Le fluage commence à poser des problèmes lorsque la température (en K) est plus élevée que  $T_f/3$  environ. Or, la température de fusion  $T_f$  des céramiques est généralement élevée- plus de 2 000 °C – de sorte que le fluage ne conditionne la conception que pour les applications à très haute température (les matériaux réfractaires par exemple).

## 2.2. Propriétés physiques

### 2.2.1. Densité :

La densité dépend de la masse atomique, du rayon atomique et de la structure. Les métaux sont denses car les atomes sont lourds et l'empilement est compact, les polymères ont une faible densité car les atomes sont légers. Les céramiques ont en général des densités inférieures à celles des métaux car elles contiennent des atomes légers comme O, N, C mais bien supérieures à celles des polymères.

Le facteur principal déterminant la densité ou la masse volumique est d'abord la masse des atomes dont est constitué le solide. Il est évident que plus la masse atomique est élevée, plus dense est le solide.

Le second facteur est la nature des liaisons et leur caractère plus ou moins directionnel. Les céramiques covalentes ont des structures plus ouvertes et ont tendance à être moins denses que les céramiques ioniques dont les empilements compacts d'anions conduisent à des densités plus élevées. Par exemple, la magnésite ( $MgO$ ) et le carbure de silicium ont des masses molaires voisines (40 g) alors que la masse volumique de  $MgO$  ( $3,58 \text{ g.cm}^{-3}$ ) est plus élevée que celle du  $SiC$  ( $3,2 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Contrairement aux structures d'empilement denses d'anions oxygène, beaucoup de silicates présentent des empilements atomiques peu denses. L'aluminium et le silicium ont des poids atomiques voisins alors que la masse volumique de l'alumine ( $3,98 \text{ g.cm}^{-3}$ ) est très supérieure à celle du quartz ( $2,65 \text{ g.cm}^{-3}$ ).

Enfin, le taux de porosité dans la microstructure de frittage influence la densité des matériaux céramiques monophasés.

Le terme «densité» peut être rattaché à plusieurs concepts:

- La densité cristallographique ou densité théorique qui correspond à celle du monocristal et qui peut se calculer à partir de la composition chimique et de la structure cristalline (X-ray densité).
- La densité volumique qui inclut la porosité, les défauts du réseau et les phases secondaires. Les méthodes de mesures basées sur l'immersion dans un liquide (poussée d'Archimède), par pycnométrie hélium ou par porosimétrie au mercure, permettent de séparer la porosité ouverte de la porosité fermée.
- La densité squelettique qui est celle de la céramique en excluant la porosité ouverte.

Matériau	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Matériau	Densité (g/cm <sup>3</sup> )
Céramiques		Métaux	
BN	2.2	Mg	1.74
C (graphite)	2.25	Al	2.7
B <sub>4</sub> C	2.5	Fe	7.87
Cordiérite	2.51	Cu	8.94
SiO <sub>2</sub> (quartz)	2.65	Ag	10.5
SiC	3.2	W	19.3
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3.2	Polymères	
C (diamant)	3.51	Polyéthylène	0.92-0.96
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.98	Polystyrène	1.05
BaTiO <sub>3</sub>	5.85	plexiglass	1.2
ZrO <sub>2</sub>	6		
HfO <sub>2</sub>	10.1		
WC	15.7		

Tab.2.3. Densités comparées de quelques céramiques, métaux et polymères

Pour les matériaux céramiques polyphasés denses, la densité  $\rho$  se calcule simplement par une combinaison linéaire des densités  $\rho_i$  des différentes phases pondérées par leurs fractions volumiques  $V_i$  :

$$\rho = \sum \rho_i V_i$$

### 2.2.2. Comportement à la fusion et température de fusion

La fusion intervient lorsque suffisamment d'énergie est fournie au matériau pour surmonter les énergies de liaisons qui lient les atomes entre eux à l'état cristallin.

La chaleur absorbée à la fusion correspond à l'enthalpie de fusion  $\Delta H_F$  et à la chaleur de la réaction:



$\Delta H_F$  mesure la différence d'enthalpie entre l'état solide et l'état liquide à la température de fusion. De manière similaire la différence d'entropie  $\Delta S$  entre le liquide et le solide est définie par:

$$\Delta S_F = \frac{\Delta H_F}{T_F}$$

ou  $T_F$  est la température de fusion en Kelvins. Cette différence d'entropie  $\Delta S_F$ , est une mesure directe du degré de désordre qui intervient lors du processus de fusion et elle est nécessairement positive puisque l'état liquide est toujours plus désordonné que l'état solide. Certaines céramiques présentent une fusion congruente, d'autres une fusion incongruente (sans changement ou avec changement de composition chimique locale). Certaines se subliment, d'autres se décomposent: cela peut dépendre fortement de l'atmosphère. La fusion et la sublimation dépendent très fortement de la nature et de la force des liaisons atomiques.

composition	Température de fusion (°C)	Entropie de fusion (J.mole <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2014	47.7
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2330	49.8
MgO	2852	25.8
SiO <sub>2</sub>	1423	4.6
ZrO <sub>2</sub>	2677	29.5
B <sub>4</sub> C	2470	38

Tab.2.4. Températures et entropies de fusion de divers composés céramiques

## 2.3. Propriétés thermiques

### 2.3.1. Coefficient de dilatation thermique :

Le coefficient linéaire de dilatation thermique  $\alpha$  des matériaux est inversement proportionnel au module d'Young E. Le diamant qui a un module élevé à l'un des plus faibles coefficients de dilatation thermique. Les polymères qui ont des faibles modules élastiques présentent les coefficients de dilatation les plus élevés. Les métaux ont des coefficients intermédiaires.

Le coefficient de dilatation dépend de l'intensité des liaisons : plus les liaisons sont fortes, plus le coefficient de dilatation est faible (NaCl qui a une liaison ionique faible a un coefficient élevé alors que SiC a un coefficient faible).

Dans les composés ioniques les structures correspondent en général à des empilements compacts. Cela donne des coefficients de dilatation thermique relativement élevés. Dans les matériaux à liaison covalente, cette contribution est compensée par les espaces vides (empilement non compact d'atomes). Cela a pour conséquence des coefficients de dilatation relativement faibles. De même, les verres étant peu denses, leurs coefficients de dilatation sont en général faibles.

Le module élastique étant proportionnel à la température de fusion  $T_f$ ,  $\alpha$  varie donc avec l'inverse de  $T_f$  ce qui est bien vérifié pour les métaux et les céramiques. La tenue aux chocs thermiques des matériaux dépend de leur coefficient de dilatation thermique, une excellente tenue aux chocs thermiques est obtenue pour un très faible coefficient de dilatation.

Un coefficient linéaire de dilatation thermique  $\alpha$  se définit par:

$$\alpha = \frac{dl}{ldT}$$

### 2.3.2. Conductivité thermique :

La propriété contrôlant un flux de chaleur à travers un matériau est la conductivité thermique  $\lambda$  (W/mK), celle contrôlant le flux de chaleur transitoire est la diffusivité thermique  $D$  ( $m^2/s$ ).

Dans le cas des céramiques, on a une conduction par phonons et la conductivité thermique peut être élevée pour les structures ordonnées avec de faibles poids atomiques.

Le diamant et le graphite ont des conductivités élevées.

Pour BeO, BN, SiC,  $B_4C$ , AlN, les masses atomiques sont faibles et similaires : les conductivités sont élevées.

Les conductivités thermiques des céramiques décroissent avec le poids atomique des cations : MgO,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  présentent des conductivités intermédiaires tandis que  $ZrO_2$ ,  $UO_2$  et  $ThO_2$  ont des conductivités faibles. La cordiérite a une conductivité thermique faible.

La conductivité thermique décroît avec la porosité (les céramiques poreuses ont de plus faibles conductivités que les mêmes céramiques denses), avec la présence de microfissures et avec la non cristallinité (cas des verres qui ont une faible conductivité).

### 2.3.3. Résistivité électrique :

Comme pour la conductivité thermique, la conductibilité électrique dépend largement du type de liaison atomique et de la structure cristalline.

Les conducteurs électriques ont une conductibilité électrique élevée (ou une faible résistivité électrique). Il s'agit essentiellement des métaux, de quelques céramiques et peu de polymères.

Les isolants électriques, appelés également et plus ou moins improprement diélectriques, sont des matériaux avec une résistivité très élevée : la plupart des céramiques et des polymères sont des isolants.

Les diélectriques présentent une bande interdite très large, ce qui ne permet pas aux électrons de passer dans la bande de conduction sous l'effet de l'agitation thermique : il s'agit essentiellement de matériaux de liaisons ioniques ou covalentes fortes.

Les semi-conducteurs ont des valeurs de résistivité intermédiaires et présentent un niveau de conductivité électrique modéré dans certaines conditions : il s'agit essentiellement de céramiques covalentes.

Matériau	Résistivité ( $\Omega.m$ )	Matériau	Résistivité ( $\Omega.m$ )
<b>Conduction électronique</b>		<b>Isolant</b>	
Cu	$1.7.10^{-8}$	SiO <sub>2</sub>	$>10^{12}$
Al	$2.6.10^{-8}$	Stéatite	$>10^{12}$
Fe	$10.10^{-8}$	Brique argileuse	$10^6$
W	$5.6.10^{-8}$	Alumine pure	$>10^{13}$
ReO <sub>3</sub>	$2.10^{-8}$	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$>10^{12}$
CrO <sub>2</sub>	$3.10^{-7}$	Verre Pyrex	$\sim 10^{13}$
Graphite	$\sim 10^{-5}$	Diamant naturel	$10-10^{14}$
<b>Semi-conducteur</b>		Téflon	$10^{16}$
SiC	$10^{-1}$	Nylon	$10^{14}$
B <sub>4</sub> C	$5.10^{-3}$	Polystyrène	$10^{18}$
Ge	$4.10^{-1}$		
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$10^{-4}$		

Tab.2.5. Valeurs comparées des résistivités de quelques matériaux