

NOM:
Prénom:



**PROGRAMME DE GÉNIE DES MATÉRIAUX
COURS MTR4520 – MATÉRIAUX CÉRAMIQUES
CORRECTION DE L'EXAMEN DE MI-SESSION, AUT'06 - 3 OCT. 06**

Durée: 2 h
Documentation autorisée: Aucune
Pondération de la note finale: 25%

- (1 point) 1- a) la silice, l'oxyde de zircon, etc.
b) problèmes de fissuration par variation volumique importante.
- (1 point) 2- Non. Les matériaux vitrocéramiques possèdent des microcristaux qui permettent de contrôler le développement de microfissurations lorsque soumis à des chocs thermiques. Le procédé de fabrication contient alors une étape de germination-croissance d'une phase spécifique. Les deux courbes de vitesse doivent idéalement se chevaucher légèrement pour obtenir une gamme de températures étroite où la germination et la croissance des cristaux peuvent être très contrôlées.
- (1 point) 3- matériaux hétérogènes:
- céramiques = matériaux polycristallins, polyphasés, fabriquées à partir de mélanges de différentes matières premières, avec différentes étapes de fabrication successives, etc.
- (1.5 pts) 4- $T_{f1}=1050^{\circ}\text{C}$ et $T_{f2}=2275^{\circ}\text{C}$.

- Résistance mécanique du matériau #2 > résistance mécanique du matériau #1.
La plus forte température de fusion est reliée à un caractère covalent plus fort des liaisons cristallines du matériau. Les liaisons covalentes impliquent des comportements mécanique plus résistants que les liaisons ioniques.

- les nitrures
- (1.5 pts) 5- Règle des phases: $V = N - P + 2$
À pression et température constantes: $V = N - P$
Avec $N = 4$, on obtient au mieux 4 phases à l'équilibre (pour $V=0$).

NOM:
Prénom:

(3.5 pts) 6- Structure cristalline

6-1: Absence de phase liquide.

6-2: L'absence de phase liquide ou sa très faible quantité minimise les diffusions atomiques lors de l'étape de frittage des céramiques. La consolidation de la structure et l'élimination de la porosité du matériau sont donc réduites.

6-3: Structure hexagonale compacte. Il faut avoir la même structure cristalline pour obtenir une solution solide complète (règles de Hume-Rothery).

6-4: La densité est donnée par: $\rho = \frac{M}{V}$ avec M la masse et V le volume de l'échantillon. Considérons la masse et le volume d'une maille cristalline.

La densité de l'alumine est alors donnée par:

$$\rho_{Al_2O_3} = \rho_{Cr_2O_3} \cdot \frac{M_{\text{maille d}'Al_2O_3}}{M_{\text{maille de } Cr_2O_3}} \cdot \frac{V_{\text{maille de } Cr_2O_3}}{V_{\text{maille d}'Al_2O_3}}$$

Dans une maille d'une structure hexagonale compacte, on trouve 4 cations (2/3 de 6 sites octaédriques) et donc 6 anions pour conserver la neutralité électronique.

Soit:

$$M_{\text{maille d}'Al_2O_3} = (27 \times 4 + 16 \times 6) \cdot z = 204 \cdot z \text{ g}$$

$$M_{\text{maille de } Cr_2O_3} = (52 \times 4 + 16 \times 6) \cdot z = 304 \cdot z \text{ g}$$

z: constante de proportionnalité

Les côtés de la maille de Cr_2O_3 sont ~4% plus gros. Soit:

$$V_{\text{maille de } Cr_2O_3} = 1.04^3 \times V_{\text{maille d}'Al_2O_3}$$

Avec la formule donnant la densité, on a alors:

$$\rho_{Al_2O_3} = \rho_{Cr_2O_3} \cdot \frac{204}{304} \cdot 1.04^3 = 5.22 \cdot \frac{204}{304} \cdot 1.04^3 = 3.94 \text{ g/cm}^3$$

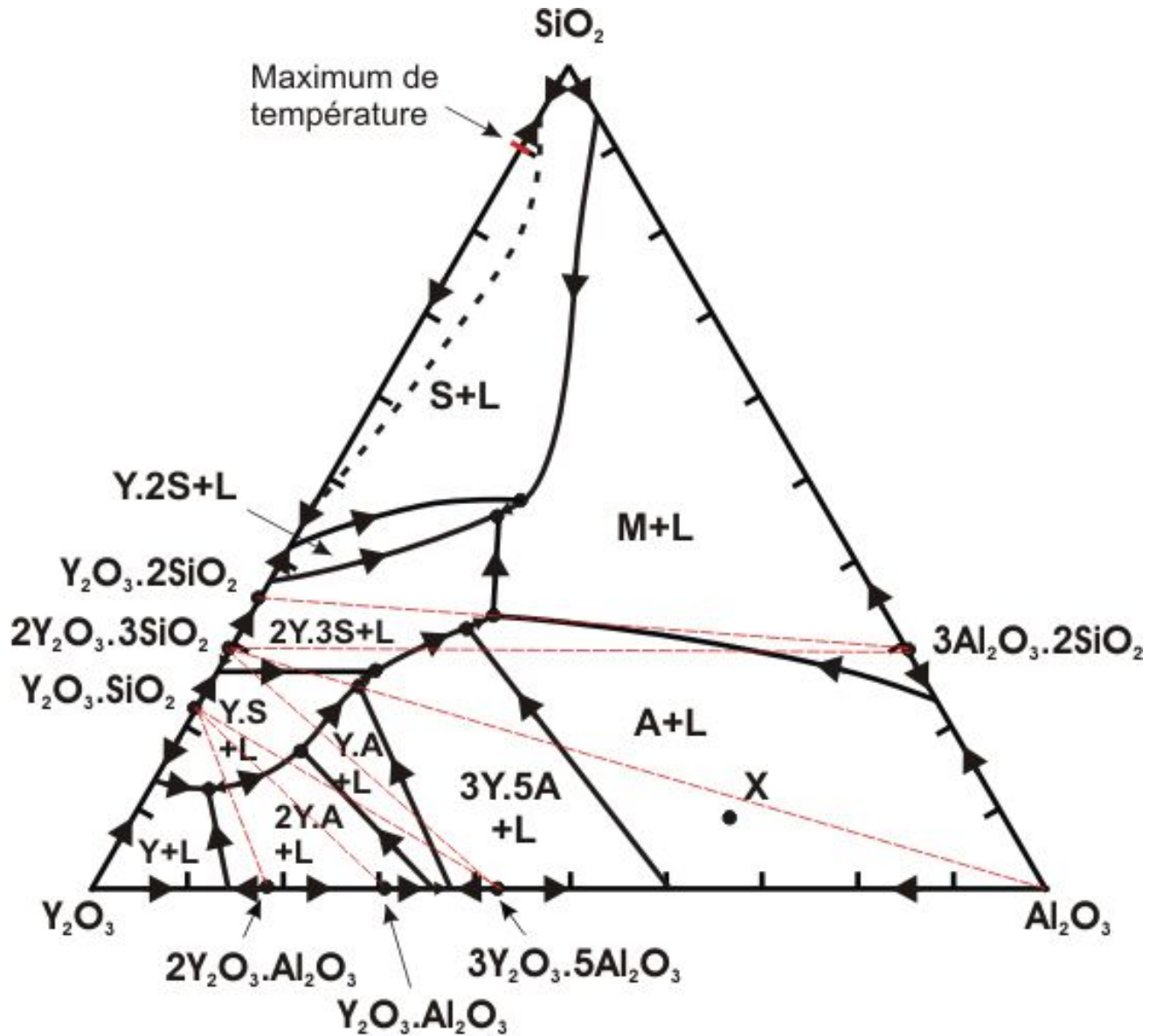
Note: La densité réelle de l'alumine est de 3.97 g/cm^3 .

NOM:
Prénom:

(10.5 pts) 7- Diagrammes binaires et ternaires

7-1:

(0.5 pts) - champs de cristallisation primaires.



(1 pt) - lignes d'Alkemade:

1: Y - A

2: A - S

3: Y - S

4: Y.S - 2Y.A

5: Y.S - Y.A

6: Y.S - 3Y.5A

7: 2Y.3S - 3Y.5A

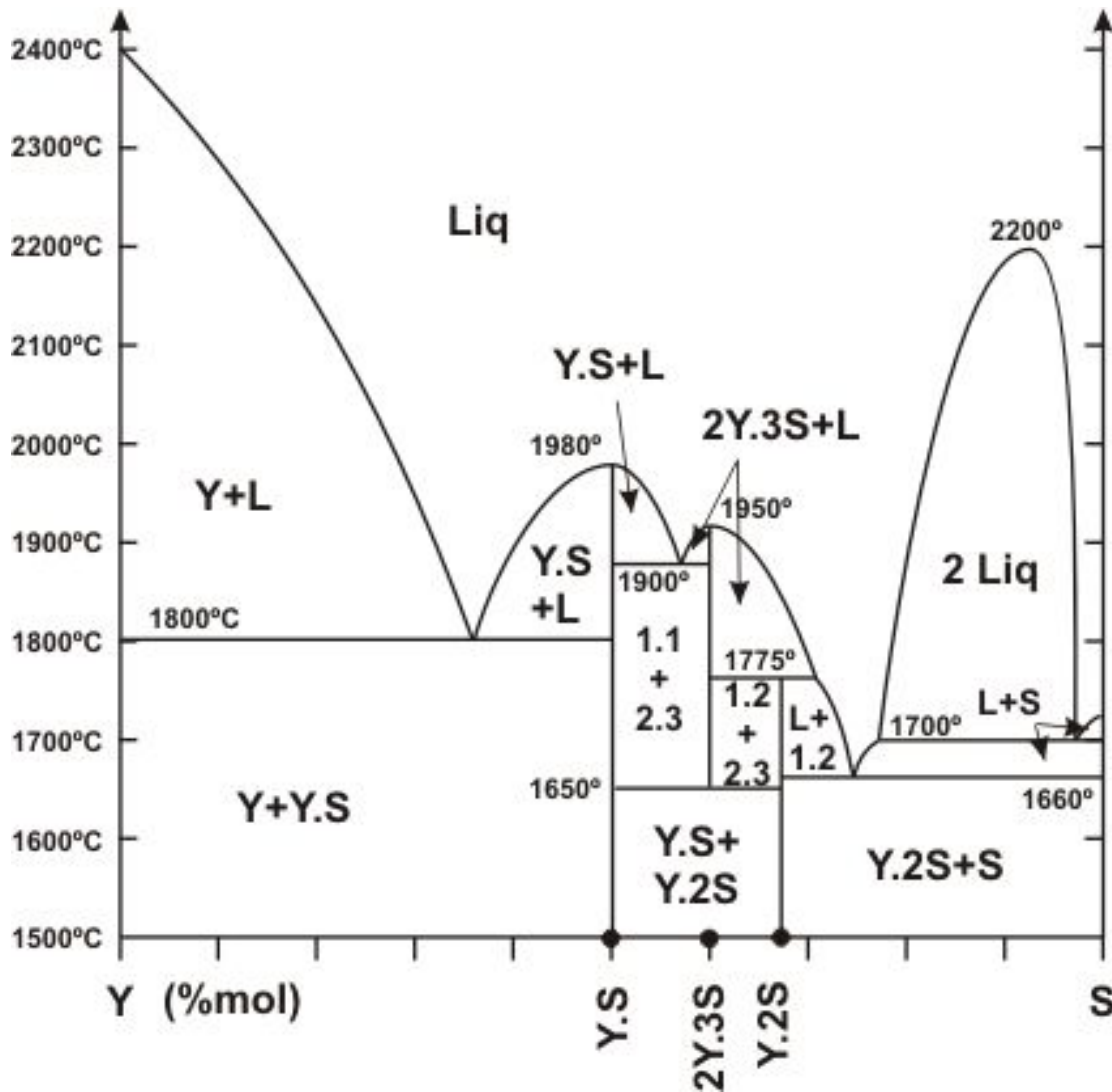
8: 2Y.3S - 3A.2S

9: 2Y.3S - A

10: Y.2S - 3A.2S

NOM:
Prénom:

(3 points) 7-2: diagramme binaire



(2 points) 7-3: cf. premier schéma.

(2 points) 7-4: Composition X: cf. schéma suivant.

- Chemin suivi par le liquide en rouge:
La composition X appartient au domaine de cristallisation primaire de A.
En partant de X, la composition du liquide s'éloigne du sommet A pour aller vers la première ligne cotectique rencontrée, soit le point a sur la frontière $3Y.5A / A$.
Le solide final doit avoir la même composition finale que la composition initiale

NOM:
Prénom:

du liquide, i.e. doit appartenir au triangle de compatibilité $3Y.5A / A / 2Y.3S$. La variation de la composition du liquide s'arrêtera donc au premier point ternaire rencontré, soit P1.

Lorsque le liquide atteint *a*, la teneur en liquide est de: $57/81 = \sim 70\%$.

Lorsque le liquide atteint P1, la teneur en liquide est de: $20/77 = \sim 26\%$.

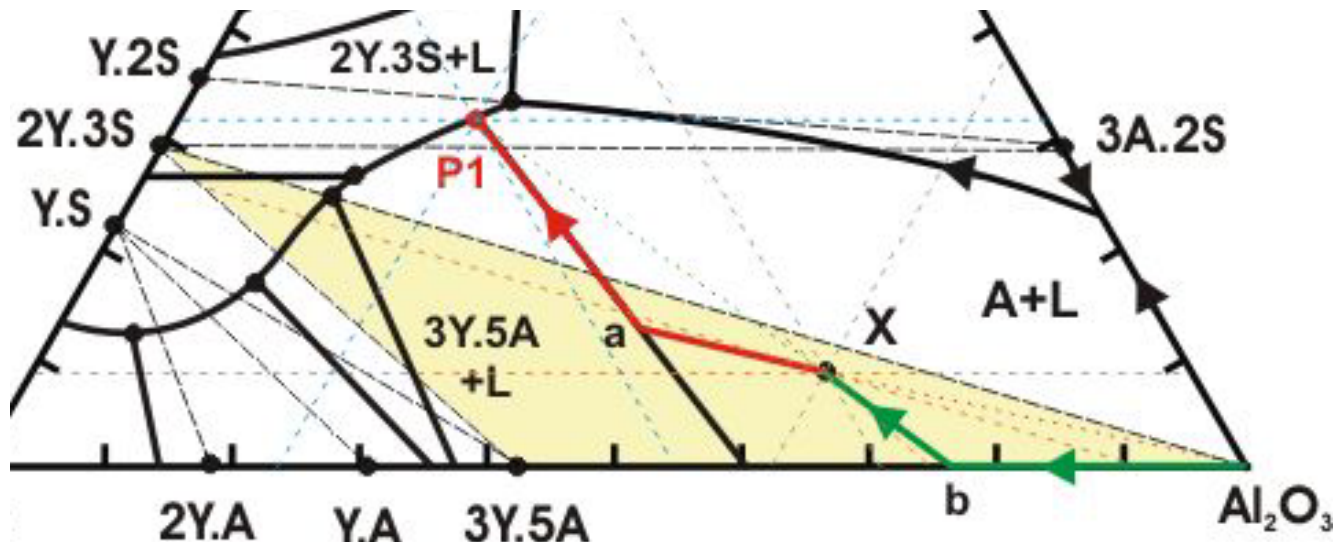
- Chemin suivi par la composition globale du solide en vert:
Le champ de cristallisation primaire de X est A+L. Les premiers cristaux formés seront du Al_2O_3 pur. En arrivant en *a*, des cristaux de $3Y.5A$ et A cristalliseront en même temps à partir du liquide. La tangente en *a* le long de la ligne cotectique intersecte le segment $3Y.5A / A$. La réaction en *a* est donc: $Liq \rightarrow 3Y.5A + A$. La composition globale du solide s'éloigne alors de Al_2O_3 pour suivre la ligne binaire Y – A.
En arrivant à P1, la réaction provoque la cristallisation de A, $2Y.3S$, et $3Y.5A$ à partir du liquide. La composition globale quitte le binaire pour rejoindre le point de composition X.

Lorsque la composition globale atteint *b*, les teneurs en cristaux sont:

$39/96 = \sim 41\%$ de $3Y.5A$

$57/96 = \sim 59\%$ de A.

- Réaction au point ternaire rencontré:
 - en P_1 : il s'agit d'un point péritectique ternaire où la réaction suivante a lieu:
 $L + A \rightarrow 3Y.5A + 2Y.3S$ et il restera du A après complète solidification.



NOM:

Prénom:

- (0.5 pts) - Composition du liquide X pour $T^{\circ}\text{C} > T^{\circ}\text{C}_{\text{liquidus}}$: (lignes grises passant par X)
30% Y_2O_3 (lecture directe)
 $11/141 = 7.9\%$ SiO_2 (mesuré)
 $89/141 = 63.1\%$ Al_2O_3 (mesuré)

Total: $30 + 7.9 + 63.1 = 100\%$
- (1 point) - Fractions des cristaux dans la composition du solide final: (lignes oranges passant par X)
dans le triangle 3Y.5A / A / 2Y.3S
 $45/81.5 = 55.2\%$ Al_2O_3 (mesuré)
 $12.5/81.5 = 15.4\%$ 3Y.5A (mesuré)
 $37/126.5 = 29.3\%$ 2Y.3S (mesuré)

Total: $55.2 + 15.4 + 29.3 = 99.9\%$ (=100% aux erreurs de mesure et d'arrondi près)
- (0.5 pts) - Composition de la dernière goutte de liquide: (lignes bleues passant par P1)
au point P1 dans le triangle initial:
 $64/141 = 45.4\%$ Y_2O_3 (mesuré)
 $44/141 = 31.2\%$ SiO_2 (mesuré)
 $33/141 = 23.4\%$ Al_2O_3 (mesuré)

Total: $45.4 + 31.2 + 23.4 = 100\%$

BONUS:

Bonus #1: Le diagramme montre un comportement de fusion incongruente pour la mullite, alors que le diagramme de la question #7 montre un composé à fusion congruente.

Bonus #2:

- La nature des matières premières utilisées lors des expériences: gels, poudres, etc. Cela affectera la mobilité des espèces lors de la diffusion pendant le chauffage. La cinétique devient alors un facteur important.
- Comme aucune indication n'est donnée, la pression pourrait être un facteur à considérer.