UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION D'UNE JAUGE À OXYGÈNE MINIATURISÉE

par

Claude ARMAND

DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉTALLURGIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU GRADE DE MAÎTRE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES (M.Sc.A.)

Juillet 1989

© Claude Armand 1989

National Library of Canada
Bibliothèque nationale du Canada

Canadian Theses Service
Service des thèses canadiennes

Ottawa, Canada
K1A 0N4

The author has granted an irrevocable non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of his/her thesis by any means and in any form or format, making this thesis available to interested persons.

L'auteur a accordé une licence irrévocable et non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de sa thèse de quelque manière et sous quelque forme que ce soit pour mettre des exemplaires de cette thèse à la disposition des personnes intéressées.

The author retains ownership of the copyright in his/her thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without his/her permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège sa thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

ISBN 0-315-52696-3

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Ce mémoire intitulé:

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION D'UNE
JAUGE À OXYGÈNE MINIATURISÉE

présenté par Claude Armand
en vue de l'obtention du grade de
Maître ès Sciences Appliquées (M.Sc.A.)
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. Arthur Pelton, Ph.D., président

M. Alain Dubreuil, Ph.D.

M. Christopher W. Bale, Ph.D.

à Issa

SOMMAIRE

Des tubes de zircone stabilisée à la chaux (ZSC) ont été fabriqués par la technique de coulée de barbotine. Le but visé par ce travail est la miniaturisation d'un design déjà connu d'une sonde à oxygène. Nous avons utilisé différents mélanges de poudre métallique et d'oxyde comme référence interne; Pd/PdO, Ni/NiO, et Co/CoO.

Les tubes de ZSC (10mm x 3mm) contenant 6% massique de CaO furent frittés à 1675°C pendant 8 heures.

Lorsqu'utilisés comme sonde à oxygène, ces tubes miniaturisés ne donnèrent pas les résultats escomptés. Nous avons alors observé la microstructure des tubes afin de déterminer la cause de ce mauvais fonctionnement.

L'observation préliminaire d'échantillons au microscope électronique à balayage révéla la présence de pores et d'une phase distincte aux joints de grains. L'analyse de la composition chimique de cette phase par spectrofluorescence-X identifia cette phase comme étant Si et Ca ce qui suggère une phase vitreuse. Nous avons déterminé le pourcentage volumique occupé par cette phase par analyse d'images.

Nous avons étudié l'influence de différentes températures et de différents temps de frittage sur la microstructure en vue d'établir un cycle de frittage des tubes qui minimise le pourcentage de phase vitreuse.

ABSTRACT

Small calcia-stabilized zirconia (CSZ) tubes were fabricated by a slip casting technique. The purpose of this work was to miniaturise a known design of oxygen probe. The internal reference was a mixture of metal powder and its oxide. We used several mixtures, Pd/PdO, Ni/NiO and Co/CoO.

CSZ tubes (10mm x 3mm), containing 6% CaO, fabricated by a powder slip casting technique were sintered at 1675°C for 8 hours.

Due to gas penetration they proved to be unsatisfactory when used as oxygen probes. Microstructural analyses were performed to determine the cause of this undesirable behaviour.

Preliminary observations of the samples by scanning electron microscopy revealed the presence of pores and a separate phase at the grain boundaries. Analysis by X-spectrofluorescence indentified the phase as being Si and Ca, suggesting a glass phase. The extent of the phase was determined by images analysis.

With the study of the effect of different sintering temperatures and residence times on the microstructure we wanted to establish a treatment to sinter the slip-cast tubes with a minimum of glass formation.

REMERCIEMENTS

Je désire remercier mon directeur de thèse, le professeur Christopher Bale. Ses conseils et son support m'ont aidé dans la réalisation de ce travail.

Je tiens également à remercier d'une façon spéciale le docteur Alain Dubreuil et le docteur Jitka Kirchnerova pour nos nombreuses discussions sans quoi la réalisation de ce travail n'aurait pas été possible.

Je tiens spécialement à témoigner ma reconnaissance à mes compagnons de travail et aux membres du département de génie métallurgique.

Je désire remercier sincèrement madame Céline Labelle et monsieur Jacques Desrochers pour la mise en page de ce texte.

Enfin, que Issa, mon époux, trouve ici l'expression de toute ma gratitude pour l'aide et la compréhension qu'il a su manifester tout au long de mes études de maîtrise.

TABLE DES MATIÈRES

PAGE

SOMMAIRE..... v

ABSTRACT..... vi

REMERCIEMENTS..... vii

LISTE DES TABLEAUX..... xii

LISTE DES FIGURES..... xiv

CHAPITRE 1 - INTRODUCTION..... 1

CHAPITRE 2 - CADRE THÉORIQUE..... 5

2.1 Sonde à oxygène..... 5

2.1.1 Fonctionnement de la sonde..... 5

2.1.2 Limites d'utilisation..... 10

2.1.3 Pourquoi miniaturiser?..... 12

2.2 Choix des éléments constitutifs de la minijauge..... 13

2.2.1 Électrolyte solide..... 13

2.2.1.1 Le dopage de la zircone..... 15

2.2.1.2 La conductivité de la zircone stabilisée.... 19

2.2.1.3 Écart de tension mesuré aux bornes..... 23

PAGE

2.2.2 Référence interne..... 25

2.2.3 Choix d'un conducteur métallique..... 27

2.2.4 Choix d'un émail devant assurer l'étanchéité de la sonde..... 27

CHAPITRE 3 - TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES..... 29

I - MINIATURISATION..... 29

3.1 Coulée de barbotine..... 29

3.1.1 Fabrication de la barbotine..... 29

3.1.2 Fabrication du moule..... 30

3.1.3 Coulée, séchage et démoulage..... 30

3.2 Paramètres influencant la qualité des tubes..... 32

3.2.1 Temps de broyage..... 32

3.2.2 Concentration de la barbotine..... 32

3.3 Frittage..... 33

3.3.1 Détermination d'un cycle de frittage..... 33

3.4 Contact électrique..... 34

3.4.1 Dépôt d'acide chloroplatinique..... 34

3.4.1.2 Problèmes rencontrés..... 35

3.4.2 Électrodes de platine..... 35

3.5 Mise en place de l'électrode de référence..... 36

3.6 Scellage du tube de zircone..... 36

3.6.1 Fabrication du verre..... 36

3.6.2 Application et cuisson du verre..... 38

PAGE

3.7 Montage expérimental..... 39

II - CARACTÉRISATION..... 40

3.8 Spectrofluorescence-X..... 40

3.8.1 Théorie de l'analyse R-X..... 42

3.8.1.1 Correction ZAF..... 44

3.8.2 Volume d'intéraction électrons-matière..... 46

3.9 Analyse d'images..... 49

3.9.1 Détermination du pourcentage volumique occupé par la phase vitreuse et les pores..... 51

3.9.2 Évaluation de la distribution de la surface des grains..... 54

CHAPITRE 4 - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX 56

4.1 Résultats découlant de la miniaturisation..... 56

4.1.1 Utilisation du couple Pd-PdO comme électrode de référence..... 57

4.1.2 Utilisation des couples Ni-Nio et Co-CoO comme électrode de référence..... 59

4.1.3 Élaboration de nouveaux verres..... 62

4.2 Résultats découlants de la caractérisation..... 65

4.2.1 Détermination du pourcentage volumique occupé par la phase vitreuse et les pores..... 65

4.2.2 Évaluation de la distribution de la surface des grains..... 68

PAGE

4.2.3 Analyse chimique..... 70

4.2.4 Analyse de la structure cristalline par diffractométrie..... 75

CHAPITRE 5 - DISCUSSION..... 76

5.1 Analyse des résultats découlant de la miniaturisation..... 77

5.1.1 Problèmes rencontrés lors de l'élaboration des..... mini-jauges..... 77

5.1.2 Essais de dilatométrie..... 87

5.2 Analyse des résultats découlant de la caractérisation..... 91

5.2.1 Structure cristalline..... 91

5.2.2 Observations microscopiques et analyse d'images..... 95

5.2.3 Analyse de la composition de la vitre et des grains... 98

CHAPITRE 6 - CONCLUSIONS..... 101

REFERENCES..... 103

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU		PAGE
2.1	Influence d'un dopant sur la conductivité ionique de la zircone	18
3.1	Cycle de frittage	33
3.2	Éléments constitutifs du verre A et leur coefficient de dilatation thermique respectif	37
3.3	Énergie critique d'ionisation des éléments chimiques se retrouvant dans la zircone	41
3.4	Liste des températures et des temps de frittage étudiés	50
4.1	Composition des verres A, B et C	63
4.2	Pourcentage volumique de la phase vitreuse et des pores en fonction du temps et de la température de frittage	66
4.3	Diamètre moyen en fonction de la température et du temps de frittage. N représente le nombre de champs analysés	68
4.4	Composition chimique de la poudre de ZSC et d'un tube en ZSC non fritté	70
4.5	Composition chimique de la zircone en fonction du temps et de la température de frittage (10 kV, 400 sec)	71

TABLEAU PAGE

4.6 Composition chimique de la zircone en fonction du temps et de la température de frittage (15 kV, 400 sec)..... 72

4.7 Composition chimique de la phase vitreuse d'un tube de ZSC fritté à 1675°C pendant 8 heures..... 74

LISTE DES FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Schéma d'une sonde à oxygène	6
2.2	Structure fluorite du $(ZrO_2)_{.875}(CaO)_{.125}$	17
2.3	Diagramme d'équilibre ZrO_2-CaO	17
2.4	Influence de la composition de chaux sur la résistivité électrique de la zircone	18
2.5	Influence de la pression d'oxygène sur la prédominance d'un type particulier de conductivité	21
2.6	Influence de la température sur la conductivité	21
2.7	Domaine électrolytique de la zircone	22
2.8	Microsystème existant au point de contact électrolyte/métal inerte et le flux d'oxygène	25
2.9	Dilatation thermique d'un échantillon de composition $(ZrO_2)_{.875}$ $(CaO)_{.125}$	28
3.1	Schéma de la technique de coulée de barbotine	31
3.2	Montage expérimental	39
3.3	Influence de E_O/E_c sur la section efficace	41
3.4	Schéma du volume d'interaction	47
3.5	Appareillages utilisés pour l'analyse des images	50
3.6	Microstructure d'un tube de zircone. Microscope optique 500X	52

FIGURE PAGE

3.7 Discrimination de la phase vitreuse (rouge) et des pores (blanc) de la figure 3.6 par traitement d'image..... 52

3.8 Identification individuelle des pores de la figure 3.7.... 53

3.9 Champ perçu par l'analyseur..... 55

3.10 Identification individuelle des grains de la figure 3.9... 55

4.1 Courbes théoriques et expérimentales du potentiel d'oxygène en fonction de la température (Pd/PdO)..... 58

4.2 Courbes théoriques et expérimentales du potentiel d'oxygène en fonction de la température (Ni/NiO)..... 61

4.3 Courbes théoriques et expérimentales du potentiel d'oxygène en fonction de la température (Co/CoO)..... 61

4.4 Courbe de dilatation du verre A..... 63

4.5 Courbe de dilatation du verre B..... 64

4.6 Courbe de dilatation du verre C..... 64

4.7 Courbe de dilatation de la zircone..... 65

4.8 Micrographie, microscope JEOL 840..... 66

4.9 Variation du pourcentage volumique occupé par les pores et par la phase vitreuse en fonction de la température de frittage (temps = 0,5 heure)..... 67

4.10 Variation du pourcentage volumique occupé par les pores et par la phase vitreuse en fonction du temps pour une température constante de frittage, 1675°C..... 67

4.11 Variation du diamètre moyen des grains en fonction du temps de frittage. La température est fixée à 1675°C..... 69

FIGURE PAGE

4.12 Variation du diamètre moyen des grains en fonction de la température. Le temps de frittage est fixée à 0,5 heure... 69

4.13 Rapport des concentrations et des intensités de la zircone et de la chaux en fonction de la température de frittage (temps = 0,5 heure)..... 73

4.14 Rapport des concentrations et des intensités de la zircone et de la chaux en fonction du temps de frittage (température = 1675°C)..... 73

4.15 Spectres caractéristiques de a) la matrice de zircone et b) de la phase vitreuse..... 74

4.16 Analyse de la structure cristalline par diffractométrie... 75

5.1 Vue de la référence interne..... 79

5.2 Porosités dans un tube de ZSC..... 82

5.3 Fissure dans le verre..... 84

5.4 Rupture à l'interface verre/zircone..... 85

5.5 Fissures et pores dans le verre..... 85

5.6 Fissures dans un tube de zircone..... 86

5.7 Influence de certains oxydes sur a)le coefficient de..... dilatation thermique et b) la tension superficielle d'un.. verre à base de silice..... 89

5.8 Diagrammes d'équilibre du système ZrO_2CaO..... 93

5.9 Base d'un tube de ZSC..... 95

5.10 Phase vitreuse aux joints de grains..... 96

5.11 Micrographie d'un tube de ZSC..... 98

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Depuis près d'un siècle plusieurs groupes de chercheurs ont montré la possibilité d'obtenir des données thermodynamiques valables à partir de piles galvaniques. Ces piles galvaniques ont été conçues à partir de la théorie des électrolytes solides. Nous devons les premiers travaux importants sur les défauts ioniques dans un crystal à Kiukkola et Wagner (KIUK57). Les résultats maintenant classiques qu'ils obtenèrent en 1957 portant sur la zircone stabilisée et sur la thorine dopée furent la base d'un développement technologique considérable, les électrolytes solides. Dès lors les travaux de nombreux chercheurs du monde entier ont permis l'avancement de notre compréhension de la conductivité électrique des oxydes par des espèces ioniques (PATT71)

La mesure de la force électromotrice d'une pile galvanique réversible est une technique relativement simple qui permet d'obtenir des données thermodynamiques précises et fiables se rapportant à des équilibres chimiques.

Plusieurs scientifiques ont orienté leurs recherches sur les électrolytes solides à prédominance de conductivité ionique tel la zircone stabilisée à la chaux et ont fait évoluer le principe de la sonde à oxygène (BOUR74,KRAF84).

Trois différents types d'électrodes de référence peuvent être utilisées soient des électrodes solides, liquides et gazeuses. L'élaboration de notre sonde se fait à partir d'une électrode de référence gazeuse qui fixe une pression partielle d'oxygène. Le processus permettant la mesure de l'activité de l'oxygène est le transport d'ions d'oxygène à travers l'électrolyte solide.

Le principe du fonctionnement de la sonde électrochimique est fort simple; il se base sur la différence du potentiel d'oxygène entre les surfaces, interne et externe, de la sonde. En fixant un de ces potentiels vous obtenez l'autre...

On retrouve la sonde à oxygène dans plusieurs sphères d'application. Elle est couramment utilisée dans l'industrie de l'acier (TURK72,BAKE66,SAEK78,MIYA81) ainsi que dans l'industrie automobile (MEHR74,MCGE81).

Le présent travail a pour but la miniaturisation d'un design usuel d'une sonde à oxygène en zircone stabilisée à la chaux, ZSC, $((ZrO_2)_{1-x}(CaO_x))$. Il s'agit d'un tube fabriqué à partir d'une céramique ionique, ZSC, par coulée de barbotine. Une fois fritté adéquatement, le tube est rempli avec une référence interne qui fixera un potentiel d'oxygène. Il va de soi que le tube doit être scellé de façon étanche...

Nous désirons obtenir un produit final fonctionnel, donnant une réponse quasi-instantannée, peu coûteux, et facilement réalisable. Il serait en effet très intéressant de pouvoir coupler cette mini-jauge à tout autre montage servant à mesurer des émanations de gaz toxiques tel l'arsenic sans devoir apporter d'importantes modifications aux appareils déjà existants. La précision des valeurs obtenues est donc très importante.

Ce travail se divise en deux parties, la miniaturisation et la caractérisation. Dans un premier temps nous allons décrire plus en détails l'aspect théorique de la thermodynamique derrière le fonctionnement d'une sonde à oxygène. Ensuite nous allons nous attarder à chacun des composants de la sonde.

Suivra le chapitre portant sur la technique expérimentale décrivant les diverses étapes de la fabrication d'une mini-jauge ainsi que les différentes techniques utilisées pour caractériser la zircone stabilisée à la chaux en fonction de divers temps et températures de frittage.

Nous présenterons ensuite les résultats de l'utilisation de trois références internes différentes, de la fabrication de verres pour sceller les tubes ainsi que les résultats portant sur la caractérisation des tubes de zircone par microscopie électronique à balayage, par spectrofluorescence-X, par diffractométrie et par analyse d'images.

Le chapitre de la discussion nous permettra d'expliquer les difficultés rencontrées et de trouver des solutions.

Les principaux éléments ressortant de cette discussion seront ensuite résumés lors de la conclusion.

CHAPITRE 2

CADRE THÉORIQUE

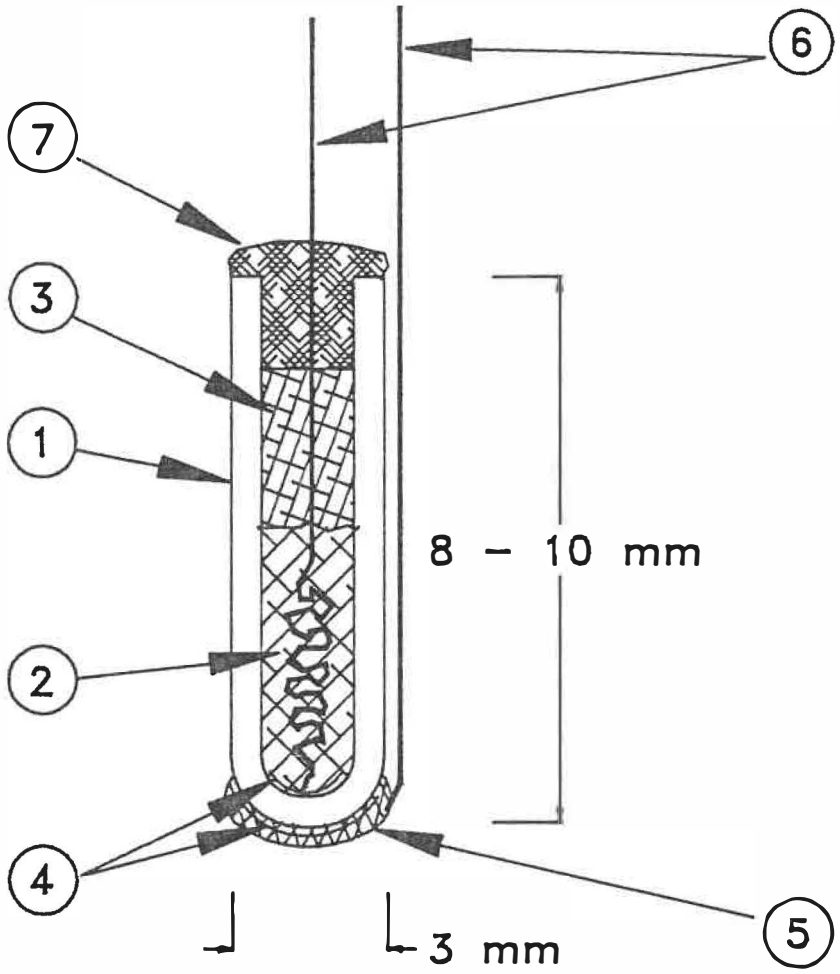
Dans cette section nous allons couvrir la théorie concernant l'aspect thermodynamique du fonctionnement d'une sonde à oxygène. Nous allons aussi traiter de différents aspects importants à tenir compte lors de l'élaboration d'une mini-jauge, allant du choix de l'électrolyte solide et de la référence interne à la sensibilisation aux limites d'utilisations.

2.1 SONDE À OXYGÈNE

2.1.1 Fonctionnement de la sonde

La mesure de la force électromotrice d'une pile galvanique réversible est une technique qui permet d'obtenir des données thermodynamiques précises et fiables se rapportant à des équilibres chimiques.

Trois différents types d'électrodes de référence peuvent être utilisés soit des électrodes solides, liquides et gazeuses. L'élaboration de notre sonde se fait à partir d'une électrode de référence solide qui fixe une pression partielle d'oxygène. Le processus permettant la mesure de l'activité de l'oxygène est le transport d'ions oxygène à travers l'électrolyte solide. Nous en discuterons plus en détails à la section 2.2.1.2. La figure 2.1 montre le design que nous avons utilisé pour fabriquer les sondes à oxygène.



1 —tube zircone stabilisée
2 —référence interne M/MO
3 —couche de zircone stabilisée
4 —couche de platine
5 —grille en platine
6 —électrodes de platine
7 —verre

FIGURE 2.1 - Schéma d'une sonde à oxygène.

Le transport des ions oxygène a lieu lorsque les surfaces, interne et externe, du tube sont soumises à des pressions partielles d'oxygène différentes. Les équations 2.1 et 2.2 montrent les réactions se produisant à l'anode et à la cathode (BOBE80).

CATHODE $O_{2(g)} + 4e^- \text{-------}> 2O^{2-}$ (2.1)

ANODE $2O^{2-} \text{-------}> O_{2(g)} + 4e^-$ (2.2)

Le principe de fonctionnement de la sonde électrochimique est simple; il se base sur la différence du potentiel d'oxygène entre les surfaces interne et externe. Il suffit de connaître un des deux potentiels pour pouvoir déduire l'autre.

En ce qui concerne le design de sonde que nous utilisons, le potentiel connu est celui de l'électrode interne. Nous pouvons donc, à partir de la mesure de la différence de potentiel, connaître la valeur de la pression partielle de l'oxygène de l'atmosphère ambiant à la sonde. Pour ce faire il faut qu'il existe une relation entre la différence de potentiel mesurée aux deux bornes de la sonde et la différence des pressions interne et externe. Cette relation fut établie par Nernst (RAMA74).

$$E = \frac{R\ T}{Z\ F} \quad \ln \frac{[a_n{}^1]\ \text{mesure}}{[a_n{}^2]\ \text{référence}} \qquad (2.3)$$

où E est la différence de potentiel, T la température en degré absolu, R la constante des gaz, Z le nombre d'e^-, F la constante de Faraday et a_n est l'activité de l'espèce n.

Se basant sur l'expression de Nernst, Wagner développa en 1933 une expression pour le voltage à travers l'électrolyte solide (RAMA74). Le voltage, E, pour un oxyde utilisé comme électrolyte solide est donné par:

$$E = \frac{RT}{4F} \int_{P_{2(O_2)}}^{P_{1(O_2)}} t_{ion} \, d \ln P_{O_2} \qquad (2.4)$$

où $P_{1(O_2)}$ et $P_{2(O_2)}$ sont les pressions partielles d'oxygène aux bornes de l'électrolyte, R la constante des gaz, T la température en degré absolu, F la constante de Faraday et t_{ion} le nombre de transfert ionique de l'oxyde utilisé comme électrolyte solide.

Le domaine d'utilisation de l'électrolyte, c'est-à-dire son domaine de conductivité ionique, est définie par $t_{ion}>.99$ et l'expression de la F.E.M. se simplifie ainsi (STEE86):

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{1(O_2)}}{P_{2(O_2)}} \qquad (2.5)$$

L'existance d'un équilibre thermodynamique local au point de rencontre électrolyte-électrode-gaz est implicite. Les électrodes sont réversibles.

La cellule électrochimique est représentée par la chaîne électrochimique suivante:

Pt, O_2 (mes.) / électrolyte solide / O_2 (réf.), Pt (2.6)

L'utilisation de l'équation 2.5 nécessite la connaissance de la pression partielle d'oxygène à l'électrode de référence.

Nous allons supposer que la pression à l'électrode de référence est fixée par le couple palladium (M)/ oxyde de palladium (MO). L'équilibre chimique interne est donné par l'équation suivante:

$$2\ Pd_{(s)} + O_{2(g)} = 2\ PdO_{(s)} \qquad (2.7)$$

Cet équilibre est monovariant, à chaque température correspond une pression d'oxygène.

La variation de l'enthalpie libre de la réaction 2.7 est donnée par:

$$\Delta G_{(T)} = \Delta G_{(T)}^{\circ} - RT \ln P_{O_2} \qquad (2.8)$$

à l'équilibre nous avons:

$$\Delta G_{(T)} = 0 \qquad (2.9)$$

d'où

$$\Delta G_{(T)}^{\circ} = RT \ln P_{O_2} \qquad (2.10)$$

La pression partielle interne, $P_{2(O_2)}$, varie en fonction de la température. Il est donc nécessaire de connaître la température à l'endroit où la mesure de la différence de potentiel a lieu.

2.1.2 Limites d'utilisation

Voici un bref aperçu des causes qui peuvent limiter l'utilisation de la sonde où encore fausser les résultats.

- Influence de la conductivité électronique. Si t_{ion} est plus petit que .99, on peut quand même intégrer l'équation si on connaît la variation de t_{ion} en fonction du potentiel de l'oxygène υ_{O2}.
- Mise en équilibre des constituants des électrodes. Très souvent, les problèmes rencontrés lors de mesures thermodynamiques sont causés par la difficulté des électrodes à atteindre l'équilibre thermodynamique. Nous utilisons une électrode à deux phases M/MO. Dans ce cas, le temps de mise en équilibre est limité par des processus de diffusion à l'état solide. La formation d'une couche d'oxyde autour des particules de métal peut aussi retarder la mise en équilibre.

Le temps de mise à l'équilibre peut varier de quelques heures à plus de 75 heures.

Une prise de mesure rapide nécessite un temps de mise en équilibre rapide, d'où l'importance du choix de l'électrode de référence.

- Influence de la porosité, des inhomogénéités et des mauvaises propriétés mécaniques.

  Les inhomogénéités dans la structure de l'électrolyte sont la cause de la présence de régions où le nombre de transport électronique peut atteindre 10^{-2}. Si ces régions sont reliées entre elles, le transport à travers l'électrolyte peut se faire dans des conditions de circuit ouvert.

- Un gradient de température à travers la sonde produit une F.E.M qui est générée par un effet thermoélectrique et par une variation de températures aux électrodes. Si la lecture des données se fait dans une zone de température constante de ± 0,5°C l'effet de la température peut être négligé.

2.1.3 Pourquoi miniaturiser?

Voici les principaux avantages de l'utilisation d'une mini-jauge à oxygène (BRO071,DIX063,KING76).

- La petite taille des tubes, la minceur des parois favorisent la résistance aux chocs thermiques.
- Le tube est très mince à l'endroit où l'on mesure la différence de potentiel et la température. La sonde est donc considérée comme étant isotherme.
- La pression interne est stable. Les sondes sont étanches et autonomes.
- Le fond du tube est mince. La réponse de la sonde est donc rapide en plus d'être précise et continue.
- La petite taille du montage nous permet de l'incorporer facilement dans tout autre système de mesure afin de connaître de façon précise la pression partielle d'oxygène.
- La mesure de la F.E.M. est précise et est facilement obtenue en utilisant un électromètre à haute impédance. Le montage est donc très simple.

Cependant, il peut y avoir détérioration de la référence interne ce qui limite le temps de vie de la sonde. La fabrication des sondes demande beaucoup de méticulosité.

2.2 CHOIX DES ÉLÉMENTS CONSTITUTIFS DE LA MINIJAUGE

2.2.1 Électrolyte solide

La qualité des résultats dépend avant tout du choix de l'électrolyte solide utilisé. Un bon électrolyte solide doit répondre aux exigences suivantes (SCHM72,SCAI76):

- Prédominance de la conductivité ionique devant la conductivité électronique et ce pour une grande gamme de pressions et de températures.
- Sélectivité ionique. Nous voulons mesurer la pression partielle d'oxygène. L'électrolyte ne doit donc conduire qu'un seul type d'ions, les ions d'oxygène.
- Conductivité ionique élevée. La prédominance de la conductivité ionique ne suffit pas. Il faut que cette conductivité ionique soit suffisamment élevée pour permettre une mesure précise de la force électromotrice avec un électromètre à haute impédance.
- Stabilité thermique. Il ne doit pas y avoir de transformation allotropique à l'intérieur de la gamme de températures de mesure. La structure cristalline doit être stable dans le domaine d'utilisation.
- Stabilité chimique. Il ne doit pas réagir avec son environnement; l'atmosphère ambiant, la référence interne et le conducteur électrique.

Souvent, une réaction entre l'électrode et l'électrolyte peut mener à un produit de réaction et former une couche entre l'électrode et l'électrolyte. Si on prend comme exemple la cellule électrochimique suivante:

$$\underset{P^1_{O_2}}{\underline{Pt,O_2}} \;/\; ZrO_2(CaO) \;/\; \underset{P^2_{O_2}}{\underline{M,MO,Pt}} \qquad (2.11)$$

Normalement, la F.E.M. est donnée par l'équation 2.5 lorsque $t_O{}^{-2}$ est unitaire dans l'électrolyte solide. Cependant, si un produit de réaction tel $MZrO_3$ se forme entre l'électrode M-MO et l'électrolyte solide alors la F.E.M. n'est plus donnée par l'équation 2.5 si le nombre de transport des ions d'oxygène dans $MZrO_3$ est plus petit que l'unité.

- <u>Doit posséder une bonne résistance aux chocs thermiques.</u>

La bonne conductivité ionique nécessite une quantité importante d'ions conducteurs devant posséder une grande mobilité dans la structure de l'électrolyte solide. Le transport des ions s'effectue à travers les défauts de la structure cristalline. Le choix de l'électrolyte se limite donc à des oxydes ayant des défauts permettant le mouvement des ions oxygène.

La conductivité électronique doit être nulle sinon négligeable, ce qui limite le choix des oxydes. Nous devons éliminer les oxydes dont les éléments de transitions possèdent plus d'un degré d'oxydation afin de minimiser l'apport de conductivité électronique.

Les composés qui montrent une prédominance de conductivité ionique par l'ion d'oxygène sont généralement des oxydes dont la valence est 4^+ et qui sont crystalisés avec la structure fluorite. Nous avons travaillé avec l'oxyde de zirconium, ZrO_2 stabilisé à la chaux. La figure 2.2 montre la structure fluorite d'une zircone stabilisée à la chaux, $(ZrO_2)_{.875}(CaO)_{.125}$.

La zircone répond très bien aux exigences d'un bon électrolyte solide. La grande stabilité chimique de la zircone minimise la possibilité qu'il y ait réaction entre l'électrolyte et l'électrode. Cette réaction peut être possible si le produit de réaction est un oxyde ternaire très stable, une phase intermétallique ou encore une solution solide d'oxydes (STEE78).

2.2.1.1 Le dopage de la zircone

La zircone utilisée est dopée avec de la chaux. La chaux stabilise la zircone et augmente se conductivité ionique (ETSE70).

L'ajout d'un certain pourcentage de chaux modifie considérablement la structure de la zircone comme le montre le diagramme d'équilibre ZrO_2-CaO de la figure 2.3. La zircone pure subit une transformation allotropique à 1000°C. De tétragonale à hautes températures elle devient monoclinique pour des températures inférieures à 1000°C. Cette transformation s'accompagne d'un changement de volume de l'ordre de ≈ 3%. Il y a donc fissuration. Lorsque la zircone est stabilisée avec de la chaux, de 5 à 15% molaire, la structure tétragonale se transforme en structure monoclinique et cubique. La transformation

tétragonale ---> cubique n'entraîne aucun changement de volume. La structure devient entièrement cubique pour un ajout de chaux de 15 à 28% molaire. Cependant, la structure cubique possède une mauvaise résistance aux chocs thermiques.

L'introduction de la chaux dans le réseau de la zircone augmente sa conductivité ionique en augmentant la concentration de lacunes d'oxygène tel que le montre l'équation suivante:

$$CaO = Ca_{Zr}'' + V_O^{\cdot\cdot} + O_O^x \qquad (2.12)$$

où $V_O^{\cdot\cdot}$ est une lacune d'oxygène de charge +2, O_O^x est un atome d'oxygène sur un site d'oxygène et Ca_{Zr}'' est un ions Ca^{++} sur un site de zircone.

Un ajout d'une mole de CaO entraîne la création d'une mole de lacunes. La conductivité ionique augmente car le transfert de charge se fait par le déplacement de ces lacunes.

Dixon et al. (DIX063) ont étudié l'influence de la concentration de chaux ajouté sur le résistivité électrique de la zircone en fonction de la température. Leurs résultats sont montrés à la figure 2.4. La composition optimale se situe autour de 13% molCaO.

Le tableau 2.1 nous permet de comparer quantitativement l'influence d'un dopant sur la conductivité de la zircone. Nous pouvons aussi voir l'influence de la température sur la conductivité ionique, aussi schématisée à la figure 2.6.

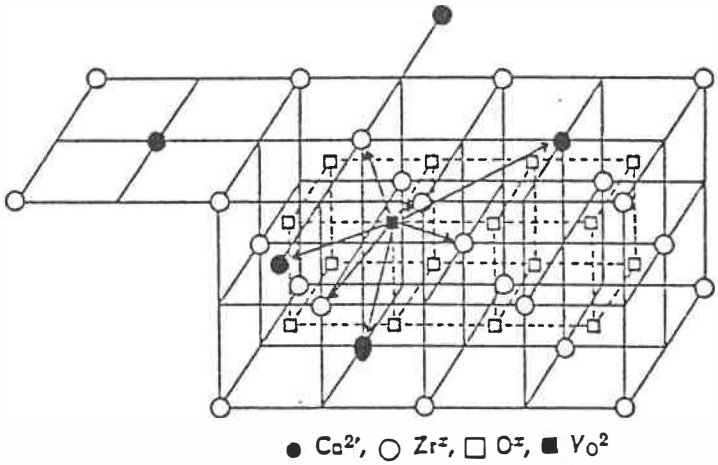


FIGURE 2.2 - Structure fluorite du $(ZrO_2)_{.875}(CaO)_{.125}$.

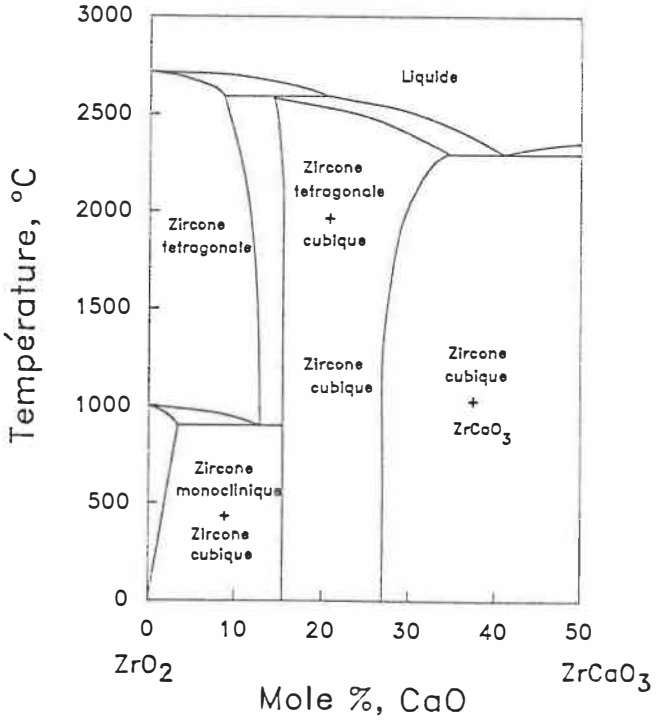


FIGURE 2.3 - Diagramme d'équilibre ZrO_2-CaO. (KING76)

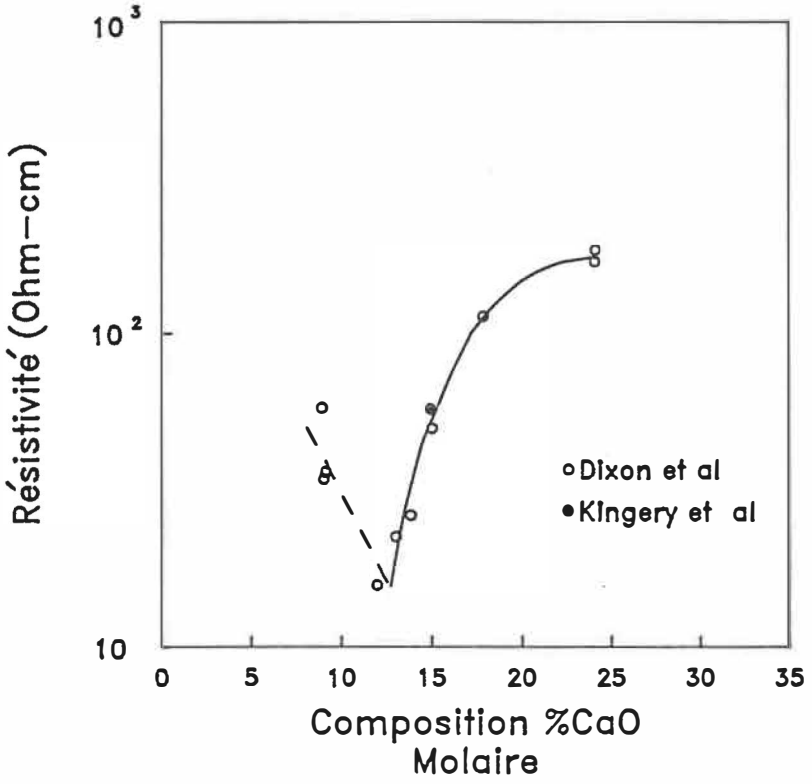


FIGURE 2.4 - Influence de la composition de chaux sur la résistivité électrique de la zircone. (DIX063)

TABLEAU 2.1 - Influence d'un dopant sur la conductivité ionique de la zircone.

	ZIRCONE PURE		ZIRCONE STABILISÉE CUBIQUE (CaO)	
T(°C)	σ_i (ω.cm)	t_i	σ_i (ω.cm)	t_i
800	10^{-7}	≈1	10^{-3}	1
1000	10^{-6}	≈1	10^{-2}	1
1100	-	-	$<10^{-1}$	1
1300	10^{-3}	0,8	-	1

2.2.1.2 La conductivité de la zircone stabilisée

Pour que les oxydes aient une conductivité ionique suffisamment élevée pour être considérés comme électrolytes solides, il est nécessaire de les doper. On forme une solution solide avec un oxyde dont le cation a une valence inférieure à 4 dans un intervalle de concentration d'environ 5 à 20% molaire (BAUM86).

Aussi, pour être un bon électrolyte solide, la conductivité ionique de l'oxyde doit être élevée et son nombre de transport ionique doit tendre vers 1. La conductivité électrique totale est la somme de la conductivité ionique, σ_i, de la conductivité électronique, σ_e, et de la conductivité par trous d'électrons, σ_h:

$$\sigma_{totale} = \sigma_t = \sigma_i + \sigma_e + \sigma_h \qquad (2.13)$$

Le nombre de transport ionique est défini comme suit:

$$t_{ion} = t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_t} \qquad (2.14)$$

Le transfert à l'intérieur de l'électrolyte se fait par le déplacement des lacunes d'oxygène. Il doit y avoir neutralité ionique, les courants ioniques et électroniques correspondants sont donc égaux et de signes contraires.

Friedman et all.(FRIE73) ont expliqué la prédominance d'un type de conductivité en fonction de la pression.

Pression élevée: σ_h

$$1/2\ O_2(g) + V_O{}^{\cdot\cdot} \Leftrightarrow O_O{}^{x} + 2\ h^{\cdot} \qquad (2.15)$$

où $V_O{}^{\cdot\cdot}$ est une lacune d'oxygène de charge 2+

$O_O{}^{x}$ est un ion d'oxygène sur un site d'oxygène

$h^{\cdot}$ est un trou d'électron de charge 1+

Pression faible: σ_{e^-}

$$O_O{}^{x} \Leftrightarrow 1/2\ O_2(g) + V_O{}^{\cdot\cdot} + 2\ e^- \qquad (2.16)$$

Pression intermédiaire: σ_i

La figure 2.5 montre la variation du type de conductivité en fonction de la pression d'oxygène (RAMA74). On y remarque trois domaines de prédominance:

- Un domaine où la conductivité se fait principalement par électrons libres.
- Un domaine où l'électrolyte est conducteur par trous d'électrons.
- Un domaine où la conductivité se fait par les ions d'oxygène. On remarque que la conductivité ionique est indépendante de la pression contrairement aux deux autres types de conductivité. La concentration des lacunes est contrôlée par la composition de l'électrolyte et non par la pression.

La figure 2.6 montre l'influence de la température sur la conductivité. La conductivité augmente avec la température.

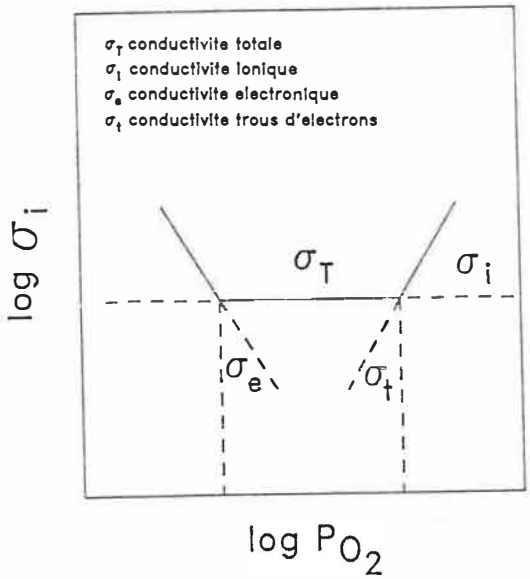


FIGURE 2.5 - Influence de la pression d'oxygène sur la prédominance d'un type particulier de conductivité.

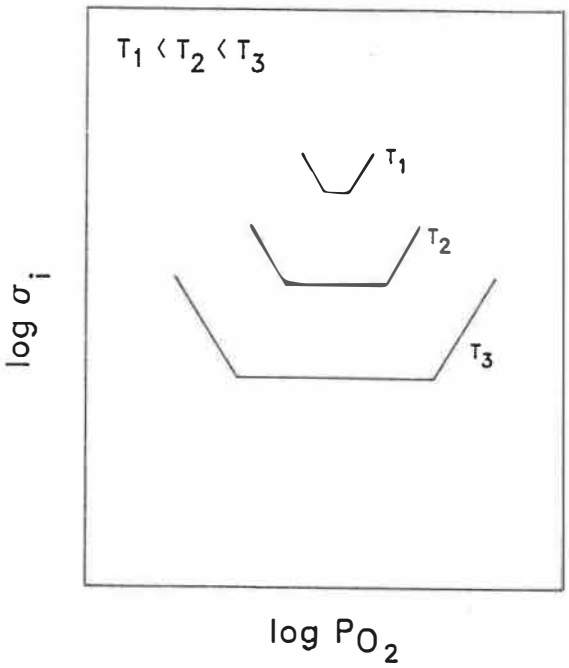


FIGURE 2.6 - Influence de la température sur la conductivité.

La gamme de pressions d'oxygène et de températures à l'intérieur de laquelle la conductivité ionique est élevée se nomme le domaine électrolytique. La figure 2.7 montre le domaine électrolytique de la zircone stabilisée à la chaux (RAMA74). La localisation exacte des frontières du domaine électrolytique dépend de la pureté de l'électrolyte. Dans les régions près des frontières, une faible concentration d'impuretés, compensée par un excès d'électrons, peut introduire de la conductivité électronique (RAMA74).

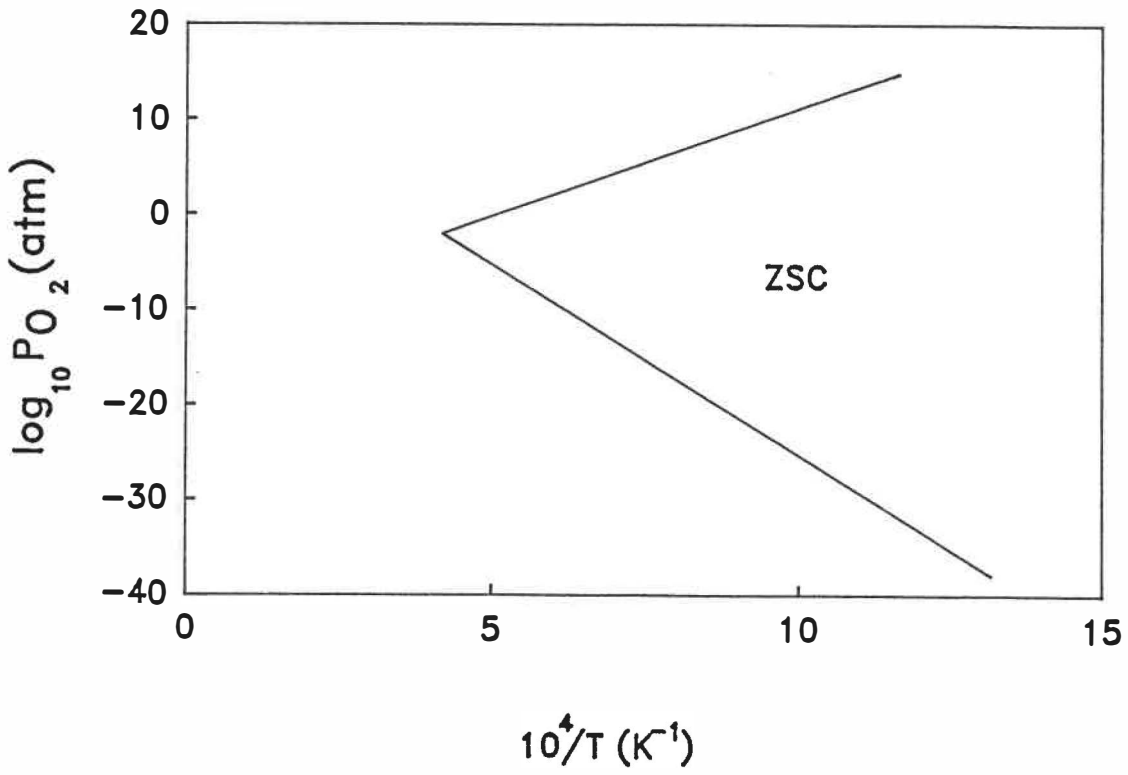


FIGURE 2.7 - Domaine électrolytique de la zircone. (RAMA74).

2.2.1.3 Écart de tension mesuré aux bornes

Peut on se fier aux valeurs de F.E.M. obtenues si la conductivité électronique est importante?

Soit la chaîne électrochimique suivante:

$$Pt, P_{O_2} \text{ mesure} \mid ZrO_2(CaO)_x \mid P_{O_2} \text{ référence}, Pt \qquad (2.17)$$

La réaction électrochimique réversible, se produisant à l'anode et à la cathode, est la suivante:

$$O_{2(g)} + 4e^- \text{ (platine)} \Leftrightarrow 2O^{2-} \text{ (électrolyte solide)} \qquad (2.18)$$

Fouletier et al. (FOUL76) suggèrent l'existence d'un "micro-système" schématisé à la figure 2.8. L'électrode formée par le contact du métal et de l'électrolyte solide mesure l'activité de l'oxygène dans un micro-système qui échange plus ou moins facilement l'oxygène avec le gaz environent. C'est une façon simple de représenter le point de contact triple "électrolyte-électrode-gaz".

Si l'électrolyte est un conducteur ionique parfait, la différence de potentiel entre les deux électrodes de la chaîne (éq. 2.17) est:

$$E_{i=0} = E_{th} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P(O_2)_1}{P(O_2)_2} \qquad (2.19)$$

où E_{th} est la tension thermodynamique théorique de la pile. La valeur du potentiel est valable uniquement si le courant est nul.

Si la conductivité électronique est importante, la tension mesurée est plus basse que celle donnée par l'équation 2.19 Cette diminution est due au court-circuit provoqué par une part de conductivité électronique d'où:

$$E_{mesuré} < E_{théorique} \qquad (2.20)$$

Lorsque la cinétique de la réaction 2.18 est assez rapide pour ne pas perturber le microsystème on démontre (FOUL76) que:

$$E_{mesuré} = E_{th} * t_{ion} \qquad (2.21)$$

$$\text{donc } t_{ion} = E_{mesuré} / E_{théorique} \qquad (2.22)$$

où t_{ion} est le nombre de transfert ionique moyen à l'intérieur de l'électrolyte entre les deux électrodes. L'erreur peut être considérée comme négligeable pour autant que le domaine de travail se situe à l'intérieur du "domaine électrolytique" de l'électrolyte, $t_{ion}>0.99$ (ETSE70).

Dans le cas où la pression d'oxygène est fixée par un tampon chimique tel qu'un un métal et son oxyde, l'écart de tension aux bornes par rapport à la valeur théorique dû à la conductivité électronique est négligeable.

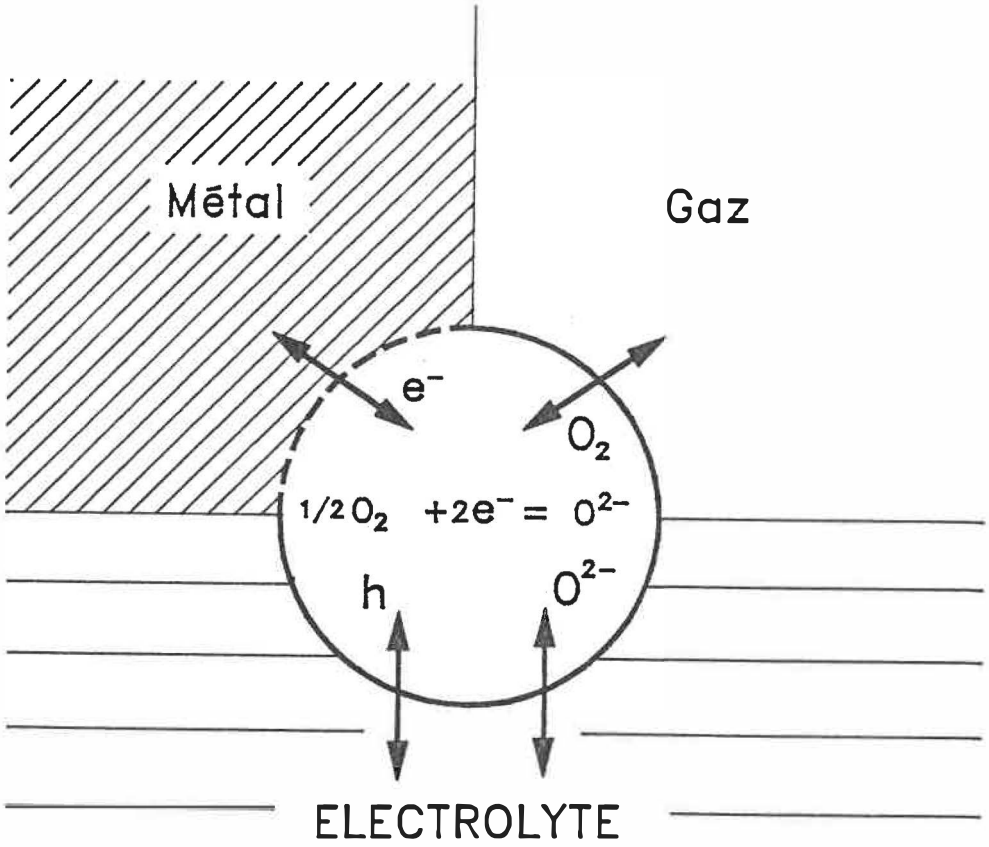


FIGURE 2.8 - Microsystème existant au point de contact électrolyte, métal inerte et le flux d'oxygène (FOUL76).

2.2.2 Référence interne

Le choix de l'électrode de référence est tout aussi important que le choix de l'électrolyte solide. Il se base sur la capacité de l'électrode à maintenir un potentiel électrochimique stable à l'interface électrode/électrolyte.

Nous travaillons avec une électrode gazeuse. Le potentiel d'oxygène est fixé par un couple métal/oxyde de métal. Plusieurs autres critères interviennent dans le choix de l'électrode de référence:

- Stabilité chimique. L'électrode ne doit pas réagir avec l'électrolyte et le fil conducteur.
- Mise en équilibre rapide. La sonde doit réagir rapidement à tout changement de températures. L'électrode de référence doit donc atteindre l'équilibre rapidement. La cinétique de réaction d'équilibre des couples métal/oxyde de métal est importante. Le temps de mise en équilibre peut varier de 3 à 75 heures pour des températures entre 800 et 1000°C selon le couple M/MO utilisé.
- La pression d'équilibre, P_{O_2} correspondant à la décomposition de M/M_xO_y doit se située à l'intérieur du domaine électrolytique de l'électrolyte solide utilisé.
- Texture de la poudre. Si la sonde n'est pas parfaitement étanche, il y a épuisement de la référence interne ce qui diminue la durée de vie de la minijauge. Dans le cas d'une sonde étanche, Gantès suggère que le temps d'épuisement de la référence interne peut être amélioré si on augmente la surface spécifique des grains. Cependant la forme des grains doit minimiser la quantité de points de contact de ces derniers afin d'éviter le frittage de la poudre (GANT80).
- Les températures de fusion du métal et de son oxyde doivent être plus élevées que la température maximale d'utilisation de la sonde ou de la température de scellage de la sonde.

2.2.3 Choix d'un conducteur métallique

Le métal conducteur doit posséder certaines propriétés:

- Être chimiquement inerte.
- Avoir un point de fusion élevé et une tension de vapeur faible.
- Ne doit pas contaminer l'électrolyte.

Le platine est fréquemment utilisé pour des températures allant jusqu'à 1770°C (BROO71,YANA70).

2.2.4 Choix d'un émail devant assurer l'étanchéité

L'émail utilisé doit avoir les propriétés suivantes:

- Une température de ramollissement supérieure à la température maximale d'utilisation de la sonde.
- Une faible conductivité électrique à haute température.
- Un coefficient de dilatation thermique semblable à celui de la zircone stabilisée.

Le coefficient linéaire de dilatation thermique est utilisé pour exprimer l'augmentation de longueur par unité de longueur par augmentation de degré en température. Le coefficient de dilatation volumique est comme étant trois fois le coefficient linéaire. (Handbook of glass manifacture)

Duclot et Déportes (DUCL69) présentent le coefficient de dilatation thermique (voir figure 2.9) d'un échantillon de zircone de composition $(ZrO_2)_{.875}(CaO)_{.125}$. L'ajout de 12,5% de CaO permet d'obtenir une structure cubique face centrée de type fluorite. Nous pouvons donc utiliser ce résultat pour connaître le comportement de la zircone que nous utilisons.

Nous avons utilisé la composition d'un verre élaboré par Gantès (GANT80) pour sceller des tubes de zircone stabilisée à la chaux. Ce verre se compose principalement de silice d'alumine et de chaux.

Le coefficient de dilatation théorique de la zircone stabilisée est 9×10^{-6}.

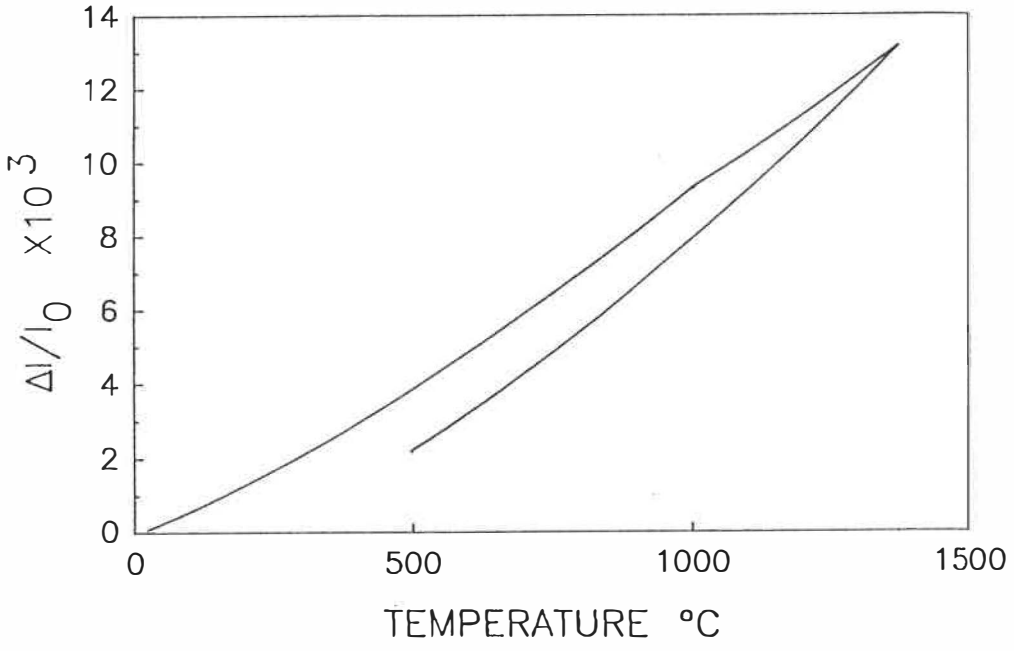


FIGURE 2.9 - Dilatation thermique d'un échantillon de composition $(ZrO_2)_{.875}(CaO)_{.125}$ (DUCL69).

CHAPITRE 3

TECHNIQUES EXPÉ RIMENTALES

I - MINIATURISATION

Dans cette section, nous allons décrire les différentes étapes qui mènent à la mise en service d'une mini-jauge à oxygène.

3.1 COULÉE DE BARBOTINE

Les tubes de ZSC sont obtenus par coulée de barbotine, (figure 3.1). Cette technique utilisée fut développée par Rivier et Pelton (RIVI78). Dans un premier temps nous allons décrire la technique de coulée et par la suite nous allons présenter l'influence des étapes de la fabrication sur la qualité des tubes à vert et après frittage.

3.1.1 Fabrication de la barbotine

La poudre de zircone stabilisée est mise en suspension dans de l'éthanol sec. La poudre doit être sèche avant d'être mélangée à l'alcool afin d'éviter la formation d'agglomérats. Elle est séchée dans une étuve à vide partiel à 200°C pendant 2 semaines. On verse l'alcool et la poudre dans un broyeur à billes et le tout est mélangé pendant 3 semaines. Le broyeur est en alumine et les billes sont en zircone afin de limiter la contamination de la barbotine.

3.1.2 Fabrication du moule

L'étape de fabrication du moule est importante. Nous compactons une poudre de zircone dans le fond d'un bécher de 80 ml. Nous déposons une tige de verre à bout arrondi ayant les dimensions désirées au centre du bécher et remplissons le bécher de poudre sans bouger la tige; si elle bouge le fond du moule est endommagé et le tube de zircone ne sera pas bon. La poudre ajoutée autour de la tige doit être compactée. Nous retirons ensuite la tige de verre en penchant le bécher afin d'éviter que des particules de poudre n'entrent dans le moule.

3.1.3 Coulée, séchage et démoulage

Il faut ensuite couler la barbotine dans le moule. L'épaisseur du tube à vert est proportionnelle au temps de coulée. Lors du choix d'un temps de coulée il ne faut pas oublier de tenir compte du retrait lors du frittage. En moyenne, la contraction volumique est de 20%. Le temps de coulée est de une minute. Il est important de minimiser l'épaisseur des parois afin d'augmenter la résistance aux chocs thermiques. En gardant constantes les dimensions externes des tubes plus les parois sont minces plus le volume interne est grand. Nous laissons sécher pendant un minimum de 24 heures.

La dernière étape est le démoulage des tubes (voir fig. 3.1). Les tubes à vert en zircone sont excessivement fragiles comparativement aux tubes à vert d'alumine, de magnésie, etc... Le démoulage occasionne donc une perte importante de tubes à vert. Nous évaluons la perte à 20%.

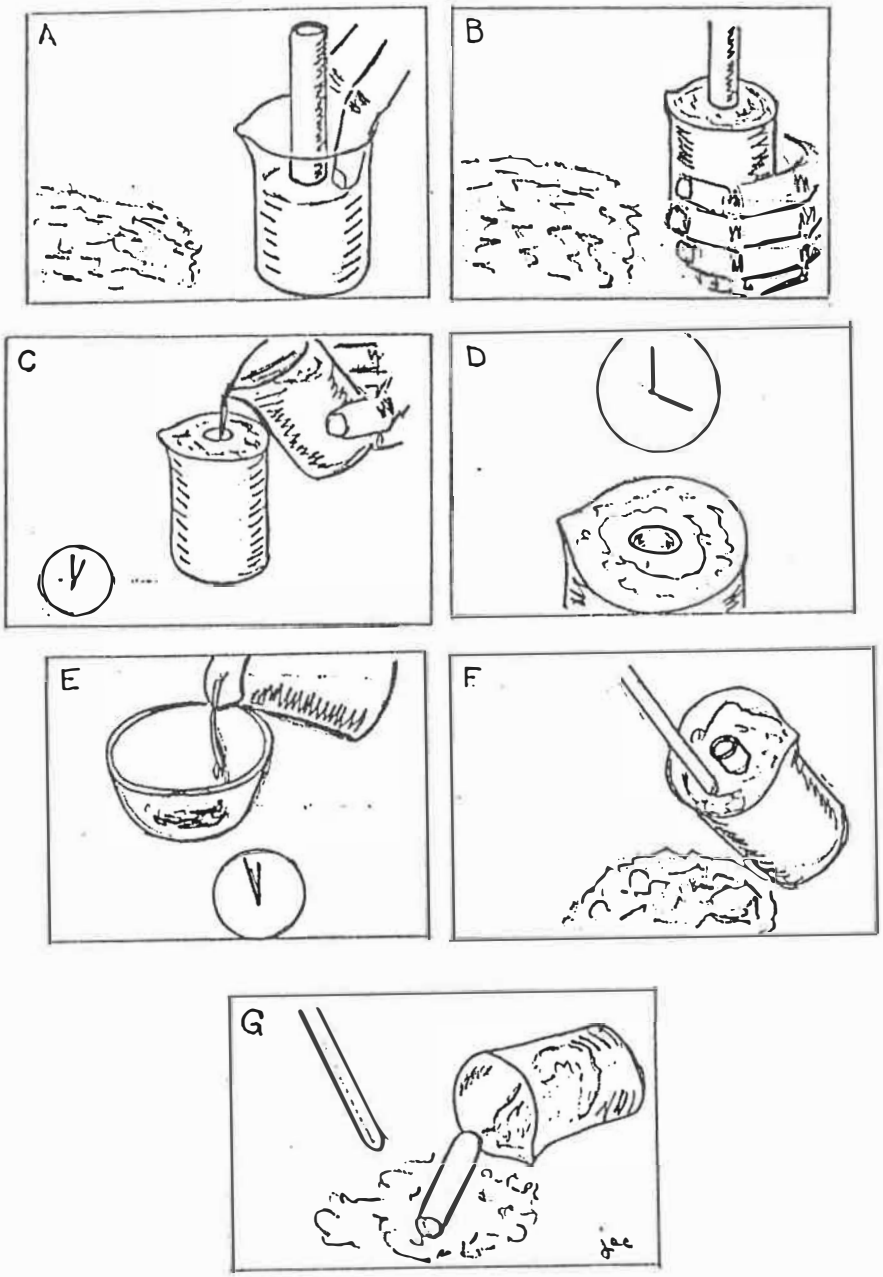


FIGURE 3.1 - Schéma représentant les étapes de fabrication d'un tube par la technique de coulée de barbotine.

3.2 PARAMÈTRES INFLUENÇANT LA QUALITÉ DES TUBES

3.2.1 Temps de broyage

Le temps de broyage a une influence sur la densité relative à vert et sur la contraction volumique lors du frittage. En effet Taguchi et al. (TAGU85) ont démontré que la densité relative à vert augmente avec une augmentation du temps de broyage. Le pourcentage de contraction volumique diminue avec l'augmentation du temps de broyage. Cependant, en augmentant le temps de broyage nous augmentons les risques de contamination de la barbotine par l'alumine du broyeur. L'utilisation des billes de zircone minimise le risque de contamination.

3.2.2 Concentration de la barbotine

La concentration de la barbotine a une influence sur la densité relative à vert et sur la contraction volumique lors du frittage. Taguchi et al. (TAGU86) ont montré qu'une augmentation du pourcentage poids solide de la barbotine entraîne une augmentation de la densité relative à vert tout en diminuant le pourcentage de contraction volumique. La barbotine utilisée pour la fabrication des tubes de zircone a un pourcentage solide de 70%. Si la concentration est plus faible, la densité à vert n'est pas satisfaisante et si la concentration est trop élevée, la viscosité de la barbotine est trop élevée et on ne peut pas la couler.

3.3 FRITTAGE

Avant de fritter les tubes il faut enlever le surplus de poudre restant sur leur surface.

Nous avons utilisé un four PYROX vertical. L'enceinte du four a un diamètre de 2.5". Les tubes à vert sont déposés dans un creuset de magnésie dont le fond est recouvert de zircone préfrittée et broyée.

3.3.1 Détermination d'un cycle de frittage

Il est préférable d'obtenir de gros grains afin d'optimiser la conductivité ionique de notre électrolyte. Cependant, l'amélioration de de la conductivité se fait au détriment du comportement mécanique des tubes. Après différents essais nous avons établi le cycle de frittage donné au tableau 3.1:

TABLEAU 3.1 - Cycle de frittage

TEMPÉRATURE (°C)	TEMPS MONTÉE OU DESCENTE (heures)	TEMPS DE MAINTIEN (heures)
700	2h30	0h30
1100	4h00	3h00
1675	3h30	8h00
1100	3h30	0h00

Nous vérifions l'état de surface des tubes par ressuage. Nous laissons la teinture sur les tubes pendant 5 minutes avant de les rincer avec de l'éthanol. Si les tubes restent teintés, ils ne sont pas suffisamment denses.

Les tubes denses sont ensuite sciés avec une scie à diamant et ont une longueur finale de 10 mm.

3.4 CONTACT ÉLECTRIQUE

3.4.1 Dépôt d'acide chloroplatinique

Le contact se fait à l'aide des électrode de platine, une à l'intérieur et une à l'extérieur du tube. Pour améliorer le contact électrique entre la zircone et le platine nous déposons une couche d'acide chloroplatinique au point de contact entre le platine et la zircone (voir figure 2.1).

L'acide chloroplatinique est dilué à 10%. Nous déposons de l'acide chloroplatinique au fond des tubes en utilisant une seringue munie d'une micro aiguille, ensuite nous chauffons à 400°C pendant 2 heures.

Nous déposons une goutte d'acide sur le fond extérieur des tubes placés à l'envers. Les tubes sont ensuite insérés, à l'envers, dans un creuset rempli de poudre de zircone pré-frittée à 1200°C et mis au four à 400°C pendant 2 heures. L'acide coule le long du tube et le dépôt n'est pas bon. Nous avons ensuite essayé de déposer de l'acide chloroplatinique sur un tube suspendu. L'acide est séché à l'air avant de déposer le tube dans le four. Il est nécessaire de faire plusieurs couches pour obtenir un bon dépôt.

3.4.1.2 Problèmes rencontrés

Lors de l'utilisation des sondes à haute température, le dépôt de platine s'évapore. Le contact électrique n'est plus adéquat et la sonde ne répond plus. La surface des tubes frittés est lisse. Nous avons voulu augmenter l'adhérence du dépôt de platine en attaquant la base des tubes avec de l'acide fluoridrique avant de faire le dépôt. Lorsque le temps d'attaque est trop grand le tube est attaqué sur toute son épaisseur. Il y a alors un court-circuit. Même en limitant le temps d'attaque les résultats ne furent pas satisfaisants. Le problème fut résolu en sablant la base des tubes avec un papier d'émeri grossier avant de faire le dépôt d'acide chloroplatinique.

3.4.2 Électrodes de platine

La mesure de la F.E.M. se fait à l'aide des deux électrodes de platine connectées au voltmètre à haute impédance. Un fil de platine est inséré dans le tube avant l'incorporation de l'électrode de référence. L'extrémité du fil déposée au fond du tube est tortillée afin d'augmenter la surface de contact avec l'électrode de référence. L'électrode extérieure est fixée au tube à l'aide d'un "petit chapeau" fabriqué avec une grille de platine. Le fil de platine est soudé à la grille de platine.

3.5 MISE EN PLACE DE L'ÉLECTRODE DE RÉFÉRENCE

On mélange le même pourcentage massique de poudre métallique et d'oxyde avant de remplir le tube. On immobilise le tube afin de faciliter le travail. Le mélange de poudre est compacté à l'aide d'une fine tige métallique. Le tube de zircone est rempli à la demi-hauteur. On dépose ensuite une couche de poudre de zircone stabilisée à la chaux sur l'électrode de référence. Nous voulons ainsi éviter toute réaction entre le verre et la référence interne.

3.6 SCELLAGE DU TUBE DE ZIRCONE

La sonde doit être étanche. L'utilisation de ciment pour sceller le tube est donc à rejeter. Les tubes sont scellés avec un verre.

3.6.1 Fabrication du verre

Tel que mentionné dans le chapitre précédent, nous avons fabriqué un verre à partir de la composition d'un verre élaboré par Gantès (GANT80). Nous nommerons ce verre le verre A. Le tableau 3.2 donne la composition de ce verre et le coefficient de dilatation thermique de chacun de ses constituants.

TABLEAU 3.2 - Éléments constitutifs du verre A et leur coefficient de dilatation thermique respectif

OXYDE	% MASSIQUE	COEFFICIENT DE DILATATION THERMIQUE ($x10^{-6}/°C$)
SiO_2	61,82	0,8
CaO	16,27	5,0
Al_2O_3	10,40	5,0
ZrO_2	6,27	2,1
ZnO	2,06	2,1
K_2O	1,91	8,5
Na_2O	1,27	10,0
	100,00	-

Soit a_1, a_2, a_3 ..., les pourcentages des différents constituants d'un verre et x_1, x_2, x_3 ..., leurs coefficients de dilatation respectifs, le coefficient de dilatation du verre est donné par l'équation suivante (DAMO29, MORE38):

$$\alpha = a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + etc... \qquad (3.1)$$

Étant limité par le volume occupé par le mélange des oxydes, nous travaillons avec 50 grammes du verre A.

Le verre est déposé dans un creuset d'alumine et fondu au four à 1340°C pendant 5 minutes. Un verre refroidi trop rapidement présente des tensions internes. C'est pourquoi nous effectuons un maintien en température lors du refroidissement, une heure à 500°C afin d'enlever les contraintes résiduelles. Le verre adhère aux parois du creuset d'alumine. Il faut casser le creuset et récupérer le verre. Le verre fondu occupe 20% de son volume initial. Si la "pastille" de verre n'est

pas homogène il faut broyer le verre et le refondre afin d'homogénéiser la composition.

Le verre homogène est ensuite broyé dans un broyeur à billes de tungstène pendant 2 heures. La poudre de verre obtenue est tamisée et les grosses particules sont rebroyées.

3.6.2 Application et cuisson du verre

Le verre est appliqué sur la couche de zircone qui protège l'électrode de référence. Nous nous sommes rendu compte que si le verre est déposé tel quel il ne mouille pas la paroi interne du tube de zircone lors de la cuisson. Lorsque mélangé avec de la glycérine diluée avec de l'eau la mouillabilité du verre est excellente.

Le verre fut fondu à la torche afin de limiter l'exposition de la sonde à des températures élevées. Nous voulions ainsi éviter le frittage de la référence interne. Cependant, le tube craque sous l'effet d'un choc thermique et l'électrode de platine fond. Même si le tube ne craque pas, ce qui est peu fréquent, il est difficile de resouder le fil de platine.

Par la suite, nous avons perforé un cylindre préfritté de zircone stabilisée obtenue par compression. Ce cylindre fut fritté à 1675°C pendant 8 h avant d'être utilisé comme support lors du scellage des sondes dans le four Pyrox. Nous avons fondu le verre au four avec le même cycle de température que celui utilisé pour sa fabrication. La zircone stabilisée ne subit pas de choc thermique et le fil de platine ne fond pas.

3.7 MONTAGE EXPÉRIMENTAL

Le montage expérimental est montré à la figure 3.2. Tel que dit plus tôt il est nécessaire de connaitre la température à l'endroit de la prise de mesure. Nous avons donc soudé un thermocouple, Pt-Pt/10Rh, sur la grille de platine à la base de la sonde. Ce thermocouple est relié à un thermomètre digital (DORIC, Trendicator 411A et 402A).

La sonde est placée dans une cage de Faraday reliée à la masse dans un four à induction (Lindberg modèle 52032)

Un voltmètre à haute impédance (Keithley 614) >1000 MΩ) relié à un engregistreur graphique a permis l'acquisition des résultats. Nous avons polarisé les électrodes à l'aide d'un coulomètre (Sargent Welch, modèle IV).

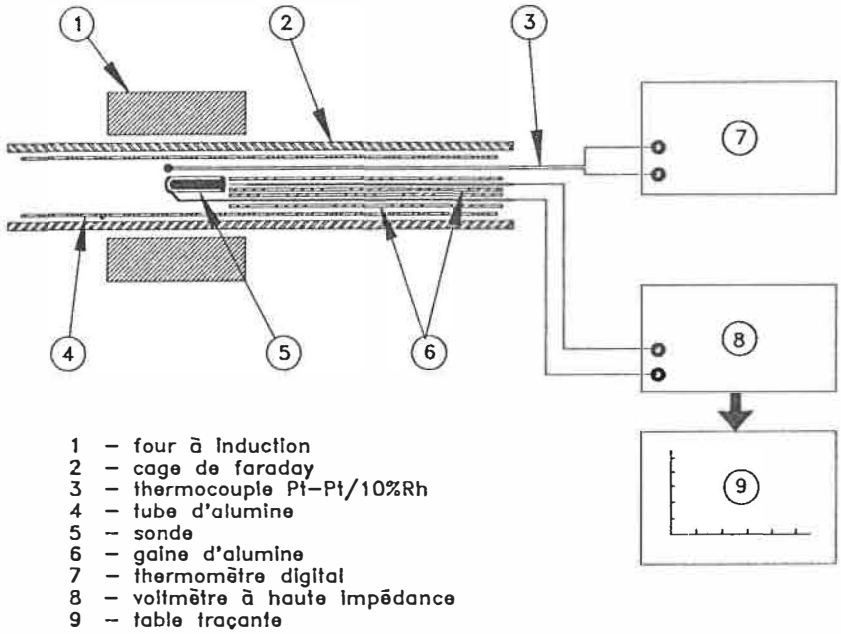


FIGURE 3.2 - Montage expérimental.

II - CARACTÉRISATION

Pour faire suite aux résultats obtenus lors de la miniaturisation, nous avons décidé de caractériser la zircone en fonction des paramètres de frittage. Nous avons observé une phase vitreuse aux joints de grains.

3.8 SPECTROFLUORESCENCE-X

Nous avons utilisé un microscope électronique à balayage, JEOL-840 pour étudier la nature chimique de la phase vitreuse et des grains. Les analyses chimiques sont obtenues par spectrofluorescence-X (LINK ANALYTICAL AN 10/55S).

Une analyse comparative valable des spectres obtenus nécessite le maintien constant des conditions d'opération du microscope; le courant de sonde, la profondeur de champ, le temps de comptage, la tension d'accélération des électrons, et le temps mort. Les conditions d'opération doivent minimiser l'effet de charge qui est associé à la formation d'un nuage électronique à la surface de l'échantillon. Des zones très brillantes apparaissent sur l'image. L'effet de charge peut être amoindri en utilisant de faibles tensions d'accélération (2 à 5KV) ou encore en déposant une mince couche d'un métal conducteur tel l'or ou le carbone.

Les analyses furent effectuées sous deux tensions d'accélération différentes soit 10KV et 15KV. La première tension d'accélération fut déterminée en tenant compte de l'énergie des raies caractéristiques des éléments détectés. L'utilisation d'une tension de 15 KV sera commentée dans la section résultats expérimentaux.

La figure 3.3 montre l'influence du voltage sur la section efficace d'ionisation. Un optimum d'ionisation est atteint lorsque E_0/E_c se situe entre 3 et 5. (GOLD84)

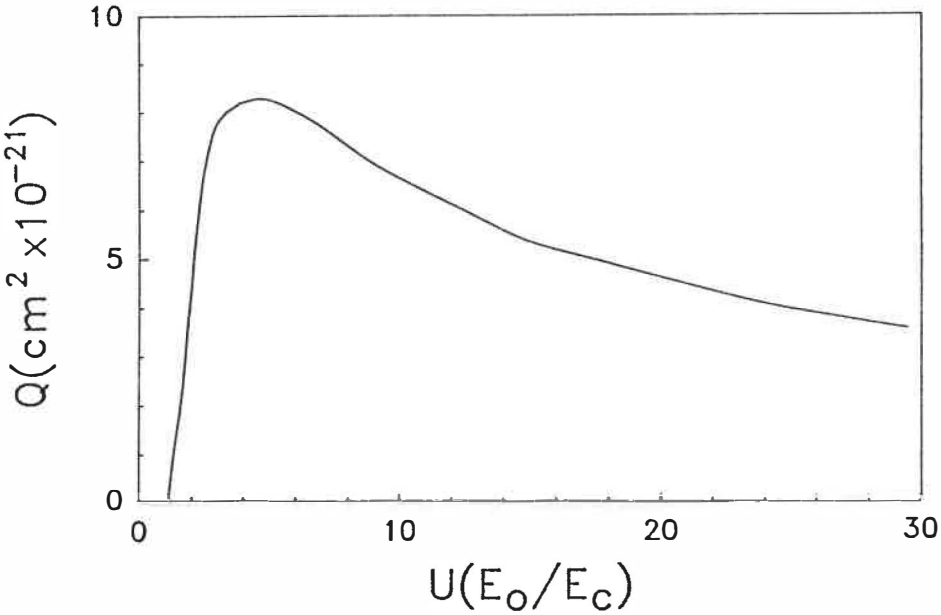


FIGURE 3.3 - Influence de E_0/E_c sur la section efficace. (GOLD84)

Le tableau 3.3 présente les énergies critiques d'ionisation des éléments détectés dans nos échantillons.

TABLEAU 3.3 - Énergie critique d'ionisation des éléments chimiques se retrouvant dans la zircone.

	Zr	Ca	Si	Al	Mg
E_c	2.20	4.04	1.84	1.56	1.30

Une couche de carbone fut déposée sur chacun des échantillons afin de limiter l'effet de charge. Nous ne pouvons pas travailler avec un dépôt d'or-palladium car les raies de l'or couvrent celles du zirconium.

Voici les conditions de travail utilisées:

courant : $1.2*10^{-9}$ A

tension: : 10 KV et 15 KV

temps : 200, 400, 600 secondes

profondeur de champ: 39 mm optimise l'angle de détection de RX

3.8.1 Théorie de l'analyse R-X

Castaing a dans sa thèse (1951) décrit une méthode pour obtenir des analyses R-X quantitatives à partir d'une petite région d'un échantillon massique (SCOT83). Le traitement de Castaing peut être représenté par l'équation suivante où n est le nombre moyen d'ionisation de l'élément i généré dans l'échantillon par le faisceau incident d'électrons avec une énergie E_0.

$$n = \frac{N_0 \rho C_i}{A_i} \int_{E_0}^{E_c} \frac{Q}{-dE/dX} \, dE \qquad (3.2)$$

où dE/dX est la perte moyenne d'énergie d'un électron ayant traversé une distance dX dans l'échantillon, N_0 est le nombre d'Avogadro, ρ est la densité du matériau, A_i est le poids atomique de l'élément i, C_i est la concentration de i, E_c est l'énergie critique d'ionisation de la ligne caractéristique d'intérêt (K,L, ou M) de l'élément i, et Q est la section efficace d'ionisation. La section

efficace est définie comme étant la probabilité par unité de longueur qu'un électron d'une énergie donnée cause l'ionisation d'une couche particulière (K,L ou M) d'un atome dans l'échantillon. En fait, le terme $(N_0 \rho C_i / A_i)$ donne le nombre d'atomes de l'élément i par unité de volume.

Castaing suggère l'utilisation d'un échantillon témoin comme standard et mesure le rapport $I_i / I_{(i)}$, où I_i et $I_{(i)}$ sont respectivement les intensités mesurées à partir de l'échantillon et du standard.

L'intensité R-X de l'élément i est mesurée par le même détecteur R-X pour l'échantillon et le témoin. Les conditions d'opérations, E_0, le courant de sonde l'angle de détection, doivent être maintenues constantes (GOLD84).

Nous obtenons ainsi l'équation suivante:

$$\frac{C_i}{C_{(i)}} \quad \alpha \; [\;] \; \frac{I_i}{I_{(i)}} \tag{3.3}$$

où le terme entre crochets doit tenir compte de ρ, Q, et dE/dX. Castaing suggère, en première approximation que les termes ρ, Q et dE/dX sont les mêmes pour l'échantillon et le standard. Donc, si le standard est composé de l'élément i à 100% l'équation 3.3 devient:

$$C_i = \frac{I_i}{I_{(i)}} \tag{3.4}$$

L'équation 3.4 est connue comme étant la première approximation de Castaing et peut être utilisée pour obtenir une estimation de la composition.

3.8.1.1 Correction ZAF

Supposons maintenant que nous pouvons obtenir de bonnes mesures de $I_i/I_{(i)} = k_i$. Les valeurs de k_i obtenues doivent être corrigées afin de tenir compte de différents effets tels (1) la différence entre l'échantillon et le standard pour la rétrodiffusion des électrons appelé l'effet du numéro atomique Z_i; (2) l'effet d'absorption des R-X dans l'échantillon A_i; (3) les effets de fluorescence F_i (SCOT83).

L'influence de la correction ZAF est exprimée par l'équation 3.5.

$$C_i = (ZAF)_i \; k_i \qquad (3.5)$$

où C_i est la fraction massique de l'élément d'intérêt.

L'analyse quantitative de nos spectres nécessite l'utilisation de la technique de correction ZAF. La fiabilité des analyses est fonction des standards et des conditions d'opération (courant, voltage,...) utilisés. Il est à noter que la correction ZAF a des limites d'utilisation. Elle ne s'applique pas pour de faibles voltages et ne donne pas de bon résultats lorsque des éléments légers sont impliqués dans l'analyse.

La correction ZAF fut effectuée à l'aide du ZAF-4/FLS du LINK ANALYTICAL. Voici les conditions du traitement:

Inclinaison	:	0
Élevation	:	40
Angle Azimuth	:	0
Cosinus	:	1
KV	:	10
EV/Canal	:	10
Élement de calibration	:	Cu
Énergie (keV)	:	8.0410

L'utilisation de la correction ZAF nécessite l'acquisition de spectres témoins des éléments détectés lors de la prise des spectres sur les échantillons: Zr, Ca, Si, Al et Mg

La définition de ces spectres témoins se fait comme suit:

1- Définition des fenêtres d'énergie

2- Édition du fichier standard: KV, inclinaison, élevation, nom, valence, CSTD, FST, où CSTD est le pourcentage poids de l'élément standard dans l'échantillon utilisé, et le FST est la correction ZAF pour le standard.

Le calcul du FST se fait à partir du pourcantage poids des éléments compris dans le composé utilisé comme standard. Nous avons utilisé les composés suivants:

STANDARD DÉSIRÉ	COMPOSÉ UTILISÉ
Zr	ZrO_2
Ca	$Ca(PO_4)_6(OH_2)$
Si	Si pur
Al	Al pur
Mg	Mg pur

Exemple de calcul du FST:

ÉLEMENT	%POIDS	
Ca	39,9	--> FST calculé .937
P	18,5	
O	41,4	
N	0,2	

Voici les autres valeurs de FST:

ÉLEMENT	FST
Zr	0,886
Si	1,0
Al	1,0
Mg	1,0

3.8.2 Volume d'interaction électrons-matière

Lorsque les électrons pénètrent dans l'échantillon ils intéragissent avec la matière. La distribution spatiale de cette interaction est le volume d'interaction. Ce volume peut avoir une largeur de quelques micromètres avec une profondeur plus grande que la largeur ce qui lui confère une allure rappelant une poire. L'origine de cette forme s'explique en regardant les caractéristiques de la diffusion élastique et inélastique.

Ce volume d'interaction est fonction du numéro atomique de la matière bombardée, de l'énergie du faisceau incident, et de l'angle d'inclinaison (figure 3.4). Lorsque l'on effectue des analyses chimiques dans différentes phases d'un échantillon il est nécessaire de pouvoir calculer le volume d'interaction. En effet il est important que le volume d'interaction ne dépasse pas les frontières de la phase à analyser.

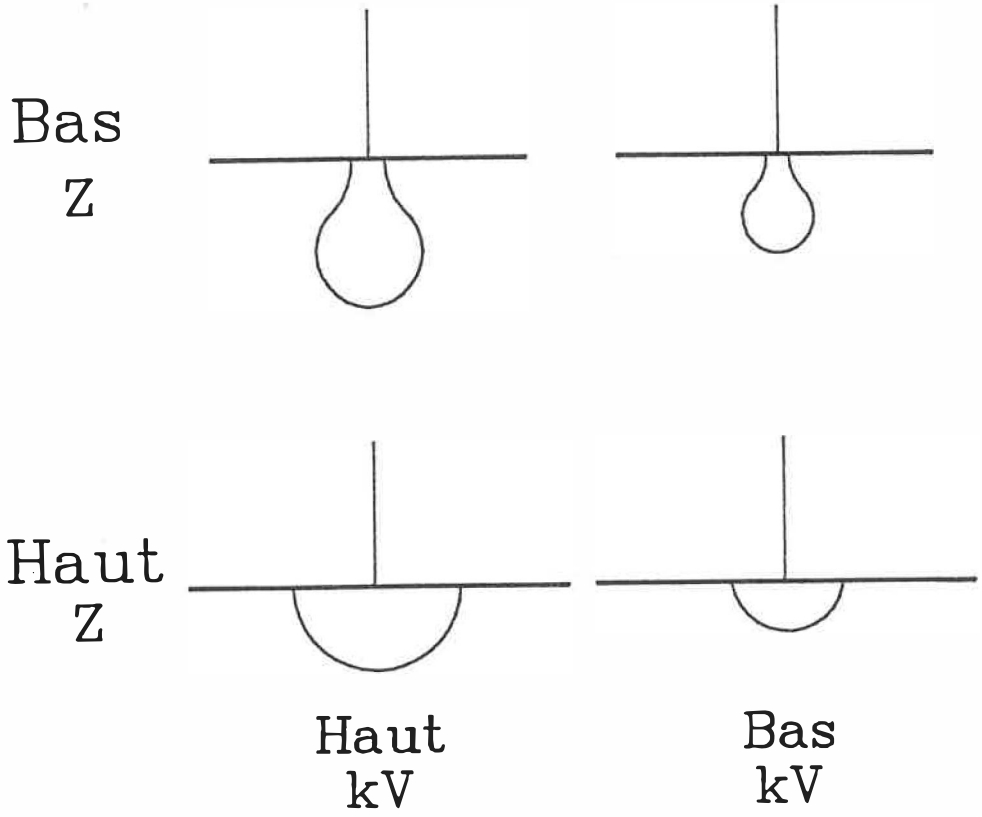


FIGURE 3.4 - Schéma du volume d'interaction (SCOT83)

Lorsque l'expression de la perte d'énergie d'un électron dans la matière est connue, $\delta E/\delta x$, il est alors possible de définir une expression de la distance totale parcourue par un électron type. Selon Bethe cette expression est donnée par l'équation suivante (GOLD84):

$$R = \int_{E=E_0}^{E=0} \frac{1}{dE/dX} \, dE \qquad (3.6)$$

En incluant la densité de la cible dans l'équation 3.6 on obtient "Behte mass range" définie en terme de g/cm²:

$$\rho R_B = \int_{E=E_0}^{E=0} \frac{1}{(dE/dX)\ (1/\rho)} \, dE = \int_{E=E_0}^{E=0} \frac{dE}{dS} \qquad (3.7)$$

où $\delta E/\delta x = -2\pi e^4 N_0 \ (Z\rho/AE_m)\ln(1.666E_m/J)$ keV/cm (3.8)

et S est le pouvoir d'arrêt.

En 1972 Kanaya et Okayama ont défini l'expression suivante pour la profondeur maximale d'interaction d'un électron (GOLD84):

$$R_{KO} = 0.0276AE_0^{1.67}/(Z^{0.889}\rho) \qquad (\mu m) \qquad (3.9)$$

Pour calculer le volume d'intraction nous avons utilisé l'approximation suivante:

$$d = 0.77\ (E_0^{1.5} - E_c^{1.5})\ /\ \rho$$

Phase vitreuse $d \approx 1.175\ \mu m$

Matrice de zircone $d \approx 0.350\ \mu m$

3.9 ANALYSE D'IMAGES

Nous avons par analyse d'images déterminé l'influence du temps et de la température de frittage sur le pourcentage volumique occupé par la phase vitreuse et les pores ainsi que sur la distribution de la surface des grains et des pores.

L'analyse d'une image se fait en plusieurs étapes: (1) Acquisition de l'image; (2) Traitement de l'image; rehaussement du contraste, filtrage, rehaussement localisé des interfaces... (3) Formation des phases binaires, séparation des objets du fond (4) Quantification des phases binaires (5) Traitement des données.

Il est important de comprendre que l'étape du traitement de l'image occasionne une perte d'information importante. L'étape déterminante de la qualité de notre analyse est donc l'étape d'acquisition de l'image. Plus l'image à traiter est de qualité, moins il y aura de modifications de l'information à effectuer afin de pouvoir obtenir les résultats désirés.

L'appareil utilisé est l'analyseur d'images ZEISS IBAS.

Le tableau 3.1 donne la liste des températures et des temps de frittage étudiés.

TABLEAU 3.4 - Liste des températures et des temps de frittage étudiés.

	TEMPÉRATURE °C	TEMPS h
Tubes 1a et 1b	1675	8
Tubes 2a et 2b	1675	3
Tubes 3a et 3b	1675	1/2
Tubes 4a et 4b	1650	1/2
Tubes 5a et 5b	1625	1/2
Tubes 6a et 6b	1600	1/2
Tubes 7a et 7b	1500	1/2

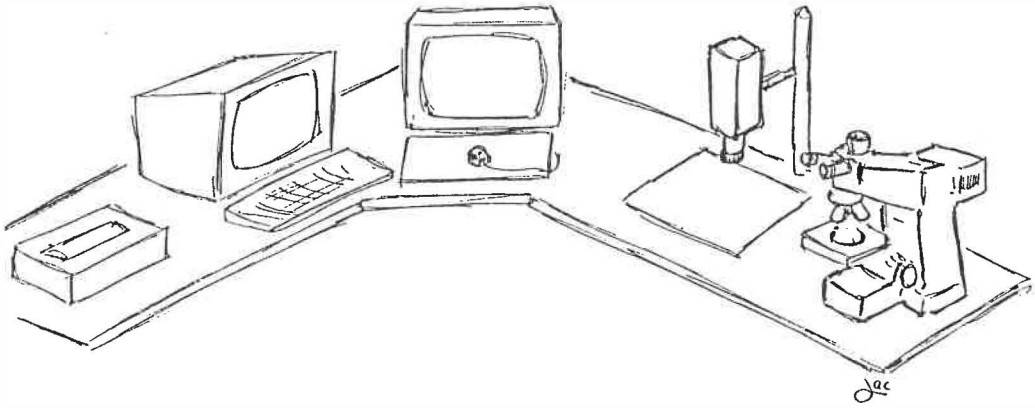


FIGURE 3.5 - Appareillages utilisés pour l'analyse d'images.

3.9.1 Détermination du pourcentage volumique occupé par la phase vitreuse et les pores

L'observation de l'échantillon se fait à l'aide d'un microscope optique couplé à une caméra qui assure le transfert de l'image sur l'écran de l'analyseur d'images comme le montre la figure 3.5. La figure 3.6 montre un champ de l'échantillon tel que perçu par l'analyseur. Nous avons discriminé les phases en présence, (grains, pores, phase vitreuse) par reconnaissance des niveaux de gris. L'analyseur reconnaît 256 niveaux de gris. Le niveaux 0 correspondant au noir et le niveau 255 correspondant au blanc. Sa reconnaissance des niveaux est discrète. Il n'y a pas de niveau 1.5 ...

Le résultat de ce traitement à partir de la figure 3.6 est montré à la figure 3.7 où nous voyons les pores en blanc et la phase vitreuse en rouge. Le programme affiche ensuite une image contenant juste les pores (figure 3.8) et fait le calcul de la surface occupée. Il refait cette étape pour la phase vitreuse. Cependant il arrive que l'analyseur ne différentie pas les deux phases car leur niveau de gris respectif se confond. Pour parer à ce problème nous avons ajouté une étape qui nous permet, à l'aide d'une souris, d'enlever les sections de pores considérées comme de la vitre et d'ajouter la valeur de la surface totale enlevée au total de la surface des pores.

National Library
of Canada

Canadian Theses Service

Bibliothèque nationale
du Canada

Service des thèses canadiennes

NOTICE

QUALITY OF THIS MICROFICHE
HEAVILY DEPENDENT UPON THE
ITY OF THE THESIS SUBMITTED
MICROFILMING.

ORTUNATELY THE COLOURED
STRATIONS OF THIS THESIS
ONLY YIELD DIFFERENT TONES
REY.

AVIS

LA QUALITE DE CETTE MICROFICHE
DEPEND GRANDEMENT DE LA QUALITE DE LA
THESE SOUMISE AU MICROFILMAGE.

MALHEUREUSEMENT, LES DIFFERENTES
ILLUSTRATIONS EN COULEURS DE CETTE
THESE NE PEUVENT DONNER QUE DES
TEINTES DE GRIS.

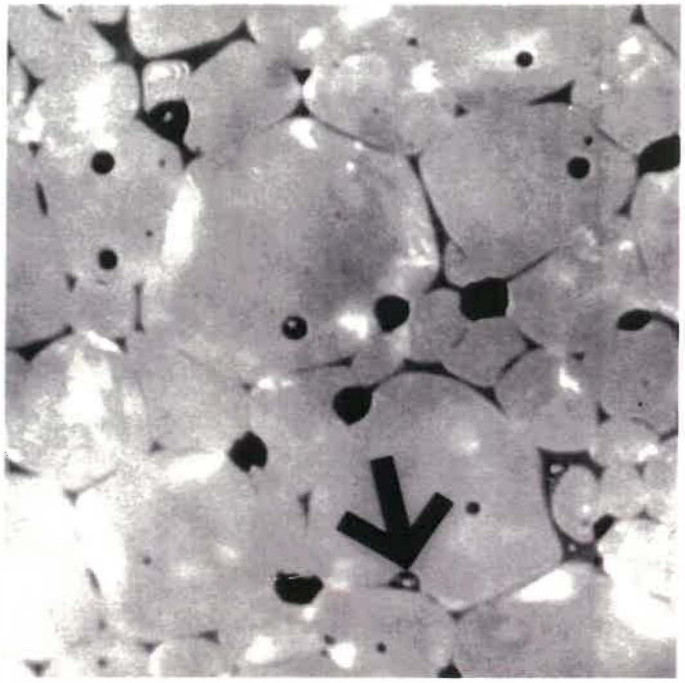


FIGURE 3.6 - Microstructure d'un tube de zircone. Microscope optique 500X.

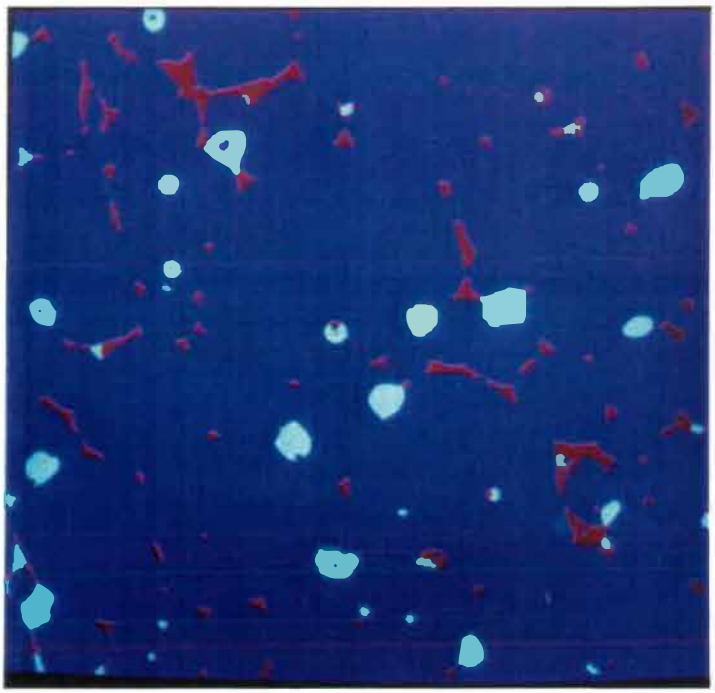


FIGURE 3.7 - Discrimination de la phase vitreuse (rouge) et des pores (blanc) de la figure 3.6 par traitement d'image.

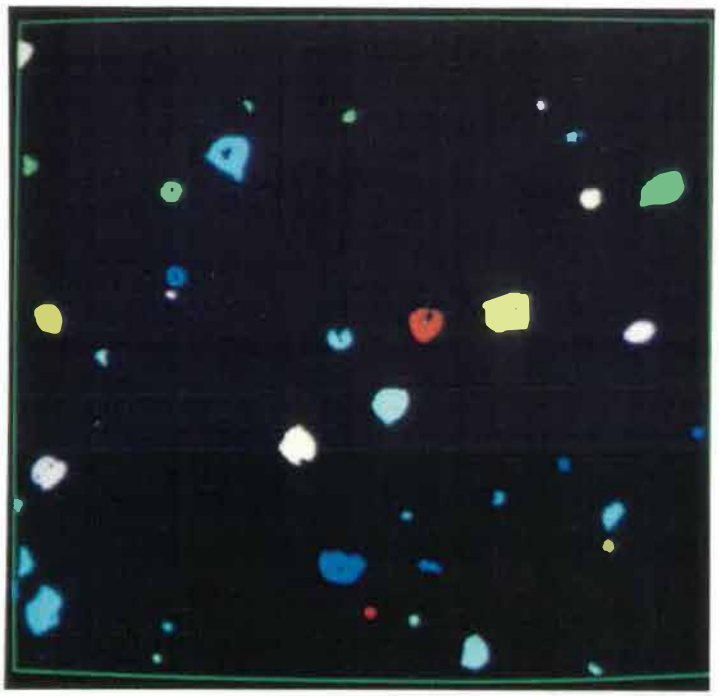


FIGURE 3.8 - Identification individuelle des pores de la figure 3.7

La méthode d'analyse de surface introduite par Delesse en 1848 (VAND84) montre que la fraction surfacique A_A est une estimation de la fraction volumique V_V comme le montre l'équation suivante:

$$V_v = \frac{\Sigma A_\alpha}{A_T} = A_A \qquad (3.10)$$

où ΣA_α est la sommation de la surface occupée par la phase d'intérêt α et A_T est l'aire totale de la surface observée.

Nous avons observé quarante champs pour chacun des échantillons avec un grossissement de 500X.

3.9.2 Évaluation de la distribution de la surface des grains

La technique utilisée est sensiblement la même que celle décrite plus haut. Cependant nous travaillons avec chaque particule séparément et non en champ. Les images traitées par l'analyseur d'images sont des photos prises au microscope optique (NIKON) à 200X.

Les échantillons adéquatement polis sont attaqués avec une solution diluée d'acide fluoridrique. Nous avons dans un premier temps tenté, par traitement des images, de faire une reconstruction des joints de grains à partir des photos aggrandies. L'analyseur d'images confond plusieurs petits grains en un seul gros grain, et fausse de façon significative les résultats. Pour éliminer cette erreur nous avons décalqué les joints de grains et ce pour toutes les photos. L'évaluation de la distribution de la surface des grains fut effectuée à partir de ces décalques. La figure 3.9 montre une section du décalque tel que vu par l'analyseur. Le programme ne tient pas compte des grains qui intercepte les limites du champ d'analyse comme le montre la figure 3.10. Sur la figure 3.10, le programme a exécuté l'étape d'identification de chacun des grains pour ensuite en calculer le diamètre moyen.

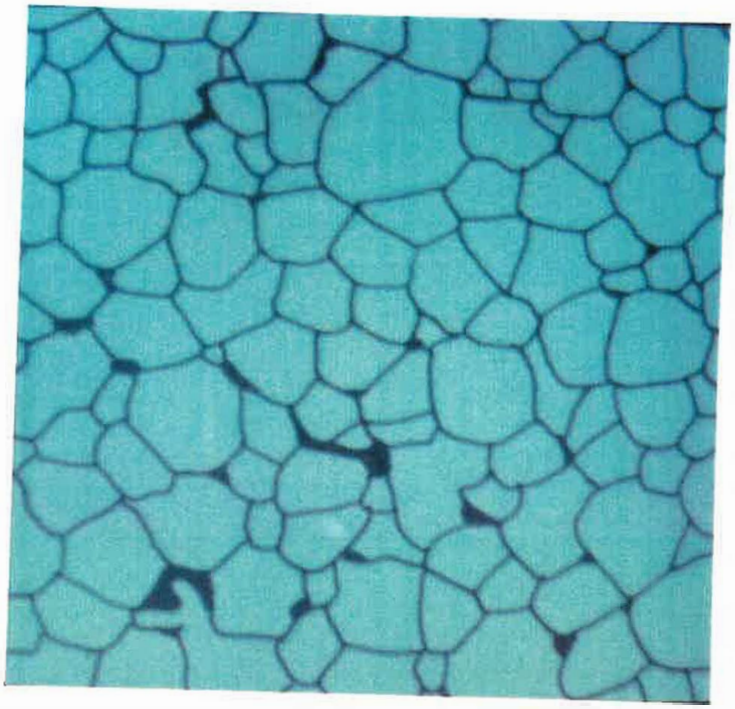


FIGURE 3.9 - Champ du décalque perçu par l'analyseur.

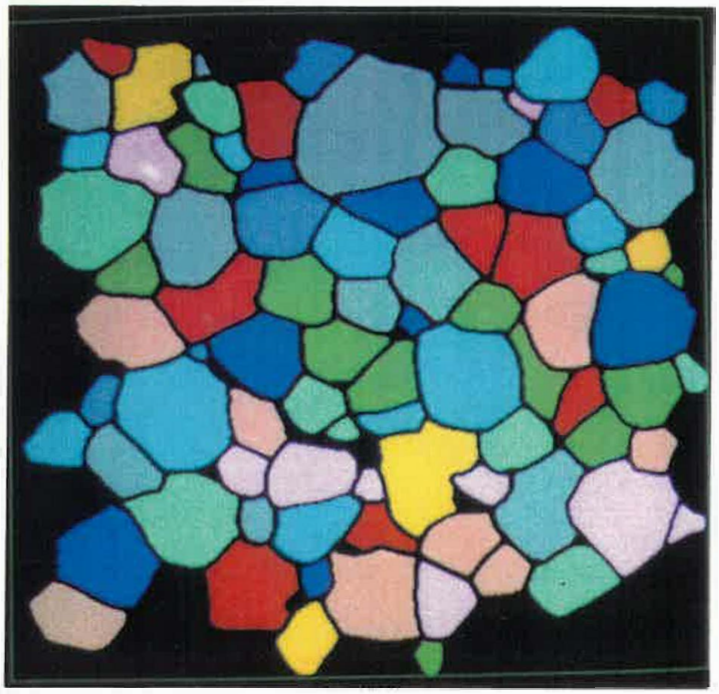


FIGURE 3.10 - Identification individuelle des grains de la figure 3.9.

CHAPITRE 4

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus lors de la miniaturisation ainsi que les résultats découlant de l'observation microscopique des tubes de zircone. Les résultats se rapportant à la miniaturisation sont présentés par ordre chronologique d'avancement des travaux tandis que les résultats concernant la caractérisation sont présentés de façon globale.

4.1 RESULTATS DECOULANT DE LA MINIATURISATION

Tel qu'expliqué lors de la revue théorique, le choix de la référence interne s'avère être une étape primordiale dans la conception d'une sonde. C'est en effet la référence qui assure le fonctionnement de la sonde.

Nous avons décidé de travailler avec les couples métal/oxyde de métal (M/MO) suivants: Pd/PdO, Ni/NiO et Co/CoO.

4.1.1 Utilisation du couple Pd-PdO comme électrode de référence

L'équilibre en fonction de la température pour ce système est donné par l'équation 4.1:

$$2\ PdO(s) = 2\ Pd(s) + O_2(g) \qquad (4.1)$$

$$\Delta G^{\circ}_{Pd}(Cal) = -27013 + 14.0T\log T - 6.16*10^{-3}T^2 - 0.1*10^5T^{-1} - 12.19T$$

pour des températures comprises entre 298 et 1200K (WARN67).

Les points de fusion du palladium et de l'oxyde de palladium sont respectivement 1552°C et 870C.

La mise en équilibre de la référence interne est gouvernée par la cinétique de diffusion du métal dans son oxyde. Le temps de mise en équilibre est important car c'est lui qui limite le début d'utilisation de la sonde.

Nous avons utilisé .05mg de Pd et .05mg de PdO. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 4.1.

Plus de trente expériences furent réalisées avec le couple Pd/PdO comme référence. Pour chacune des expériences la lecture du potentiel est tombé à zéro. Le temps nécessaire au mauvais fonctionnement du montage variait entre dix heures à plus de 3 jours. Nous avons avant chaque expérience vérifié la stabilité du montage.

Nous pouvons expliquer ce comportement par un mauvais contact électrique soit interne ou externe. Si l'électrode de platine interne se déplace lors du remplissage de la sonde il se peut qu'il n'y est plus contact. Le contact extérieur peut aussi être déficient dû à un

mauvais dépôt de platine sur le fond du tube de zircone. Nous avons augmenté le nombre de couches d'acide chloroplatinique afin d'améliorer le contact électrique.

La figure 4.1 présente les résultats des expériences les mieux réussies. Lorsque une sonde ne répond pas à l'augmentation de la température, le voltmètre indique une valeur de voltage très faible qui correspond au bruit de fond électronique du montage.

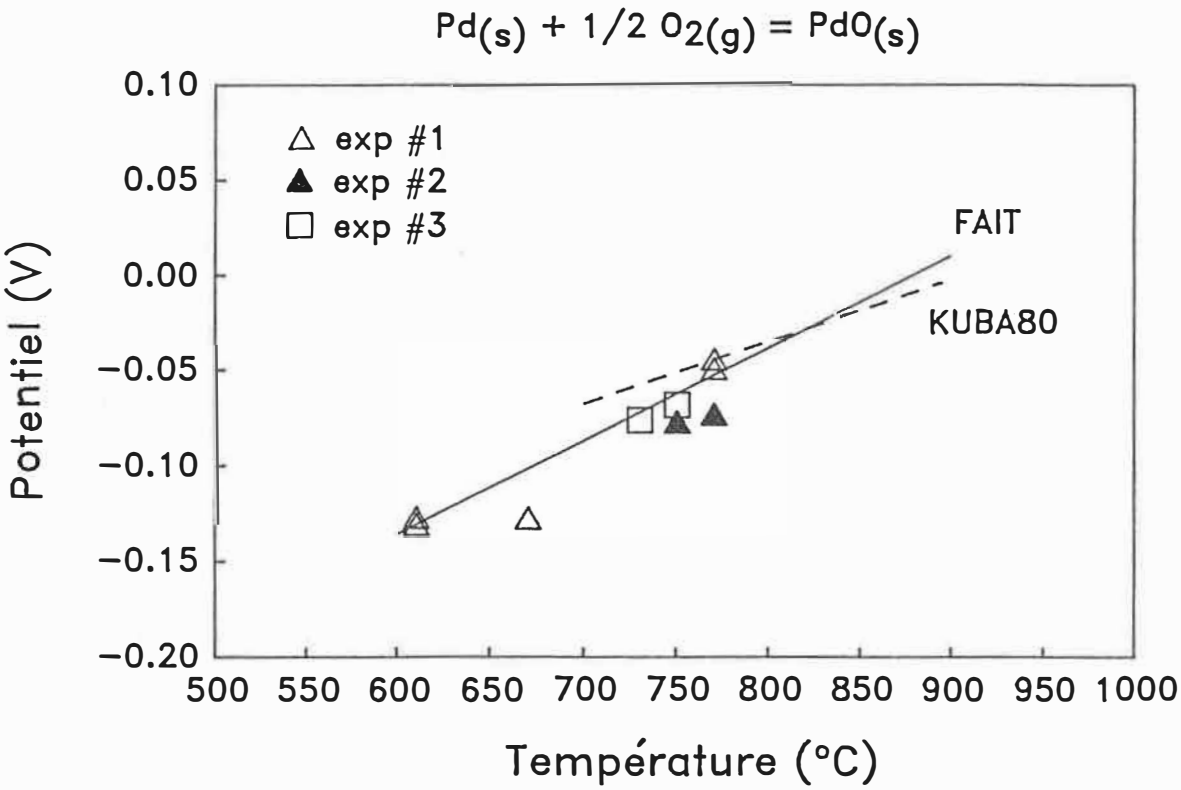


FIGURE 4.1 - Courbes théoriques et expérimentales du potentiel d'oxygène en fonction de la température (Pd/PdO).

4.1.2 Utilisation des couples Ni/NiO et Co/CoO comme électrode de référence

Les équilibres en fonction de la température pour chacun des sytèmes sont:

$$2\ Ni(s) + O_2(g) \simeq 2\ NiO(s) \qquad (4.2)$$

$$\Delta G^{\circ}_{Ni}(cal) = 116900 - 47.1\ T$$

$$2\ Co(s) + O_2(g) \simeq 2\ CoO(s) \qquad (4.3)$$

$$\Delta G^{\circ}_{Co}(cal) = 111800 - 33.8\ T$$

pour des températures comprises entre 298 et 1725K (KUBA79).

Les températures de fusion du nickel et de l'oxyde de nickel sont respectivement 1453°C et 1984°C. Les températures de fusion du cobalt et de l'oxyde de cobalt sont respectivement 1495°C et 1795°C.

La mise en équilibre de la référence interne est gouverné par la cinétique de diffusion du métal dans l'oxyde. Le coefficient d'autodiffusion du nickel dans son oxide étant plus faible que le coefficient de diffusion du cobalt dans son oxyde (RHOD66), on peut donc prévoir que la mise en équilibre de la référence Co/CoO sera plus rapide que celle de la référence Ni/NiO)

En plus d'utiliser le couple M/MO comme référence, nous avons tenté l'expérience en n'utilisant que le métal. Nous utilisons ≈1mg de mélange à 50%poids métal/oxyde ou ≈ 1mg de métal pur.

Plusieurs sondes furent préparées en utilisant chacune des deux électrodes de référence.

Nous avons débuté les expériences en utilisant les sondes fabriquées avec le couple Ni/NiO.

Nous avons mis en marche 15 expériences en utilisant le couple Ni-NiO et 15 autres en utilisant le couple Co-CoO. Les modifications apportés à la référence interne seront détaillées au chapitre de la discussion. Nous avons attendu 72 heures pour chacune d'entre elles afin de laisser le temps au système d'atteindre un équilibre après quoi nous avons fermé le système.

Nous allons expliquer plus en détails les causes de ce mauvais fonctionnement dans la discussion mais les deux plus apparentes sont le bris du verre scellant et le frittage de la référence interne autour de l'électrode de platine interne. Nous parlerons de ce qui a trait au verre à la section suivante.

Comme le montre les résultats présentés aux figures 4.2 et 4.3, les modifications apportées pour minimiser le frittage de la poudre autour de l'électrode ne donnèrent pas les résultats espérés.

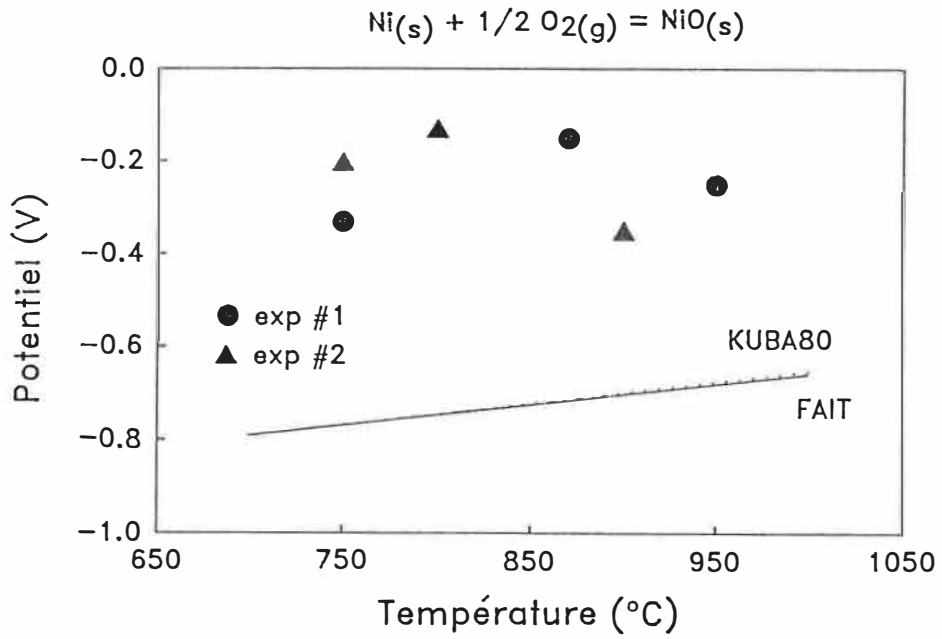


FIGURE 4.2 - Courbes théoriques et expérimentales du potentiel d'oxygène en fonction de la température (Ni/NiO).

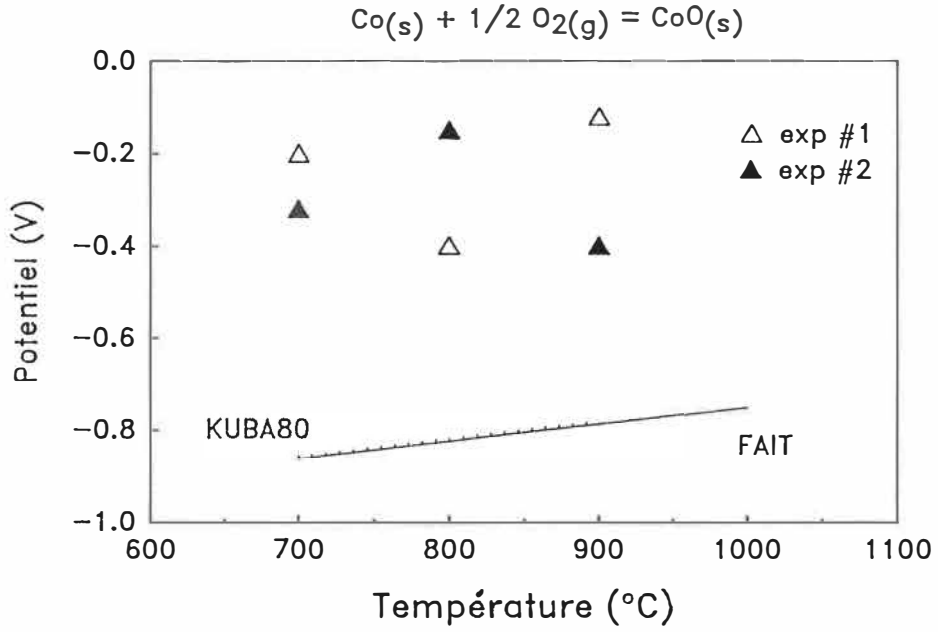


FIGURE 4.3 - Courbes théoriques et expérimentales du potentiel d'oxygène en fonction de la température (Co/CoO).

4.1.3 ÉLABORATION DE NOUVEAUX VERRES

Tel que dit précédemment, le bris du verre permet d'expliquer la chute du potentiel. En effet lorsque le verre se fissure la pression d'oxygène à l'intérieur de la sonde devient en équilibre avec la pression à l'extérieur. Il n'y a plus de différence de pression.

Il s'est avéré nécessaire de modifier la composition du verre de façon à changer le coefficient de dilatation tout en minimisant l'effet de ce changement de composition sur la tension de surface du verre. Plusieurs auteurs dont Morey (MORE38) ont étudié l'influence de certains oxydes et de leur proportion sur la tension superficielle et sur le coefficient de dilatation linéaire d'un verre à forte teneur en silice. En utilisant leurs résultats nous avons élaboré deux autres verres en prenant comme base la composition du verre A donnée au tableau 3.2. Dans un premier temps nous avons augmenté la quantité de ZnO et diminué la quantité de CaO du verre A et obtenu ainsi le verre B, dans un deuxième temps nous avons ajouté 10% massique d'une fritte au bore à la composition du verre A ce qui a donné le verre C. Les compositions des verres A, B et C sont données au tableau 4.1.

Les figures 4.4, 4.5, 4.6 et 4.7 montrent les résultats des essais de dilatométrie effectués sur un échantillon de zircone stabilisée, de verre A, de verre B et de verre C. Nous pouvons à partir de ces courbes obtenir les coefficients de dilatation thermique de chacun des verres, donnés au tableau 4.1 et celui de la zircone, $\approx 8X10^{-6}$.

TABLEAU 4.1 - Composition des verres A, B et C.

	POURCENTAGE MASSIQUE			
	A	B	C	Fritte
SiO_2	61,82	61,81	61,17	55,3
CaO	16,27	*12,00	16,06	14,1
Al_2O_3	10,40	10,40	10,35	9,9
ZrO_2	6,27	6,27	5,64	-
ZnO	2,06	*6,33	1,85	-
K_2O	1,91	1,91	1,79	,7
Na_2O	1,27	1,27	1,77	6,3
B_2O_3	-	-	1,37	13,7
α *10^{-6}	10.8	2.7	3.3	

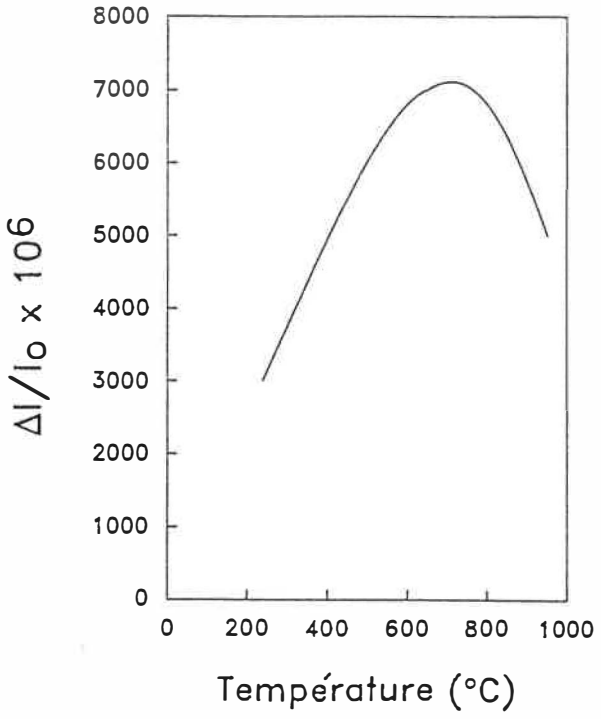


FIGURE 4.4 - Courbe de dilatation du verre A.

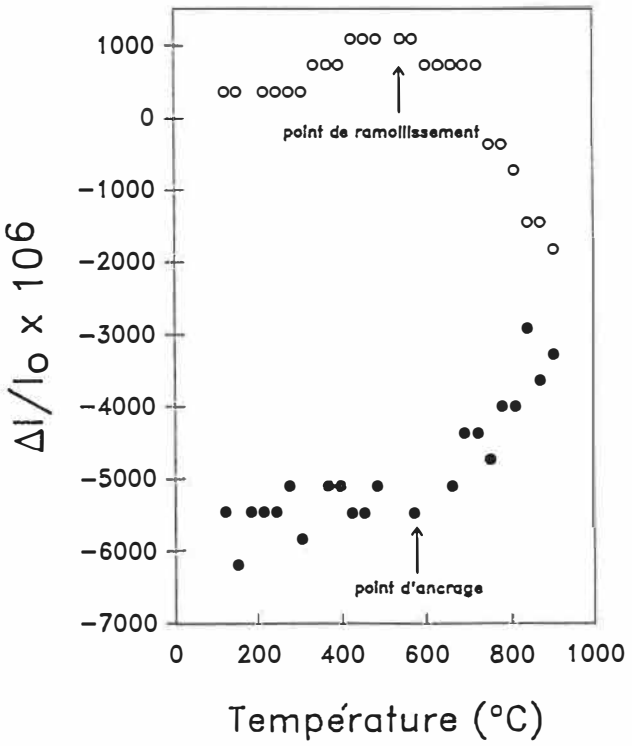


FIGURE 4.5 - Courbe de dilatation du verre B.

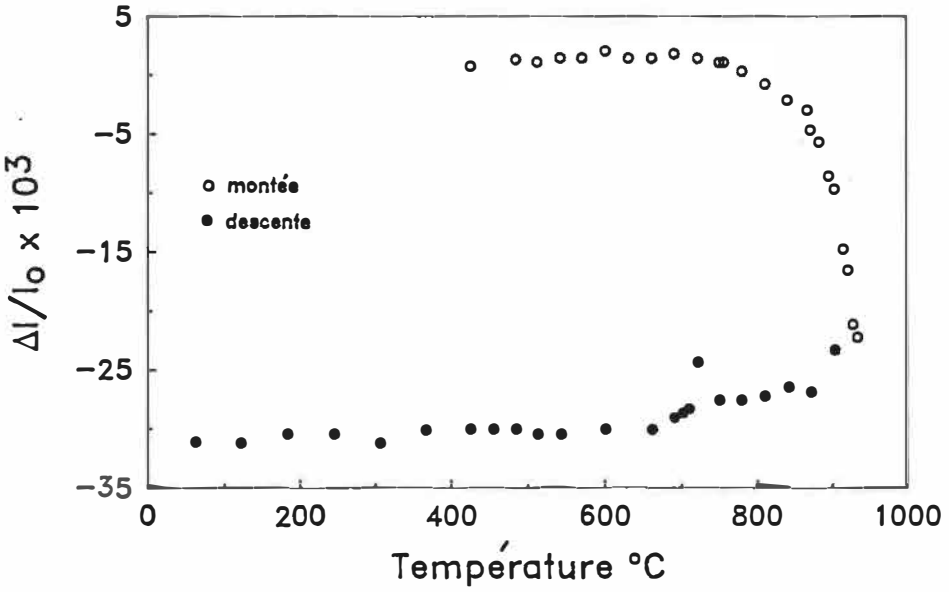


FIGURE 4.6 - Courbe de dilatation du verre C.

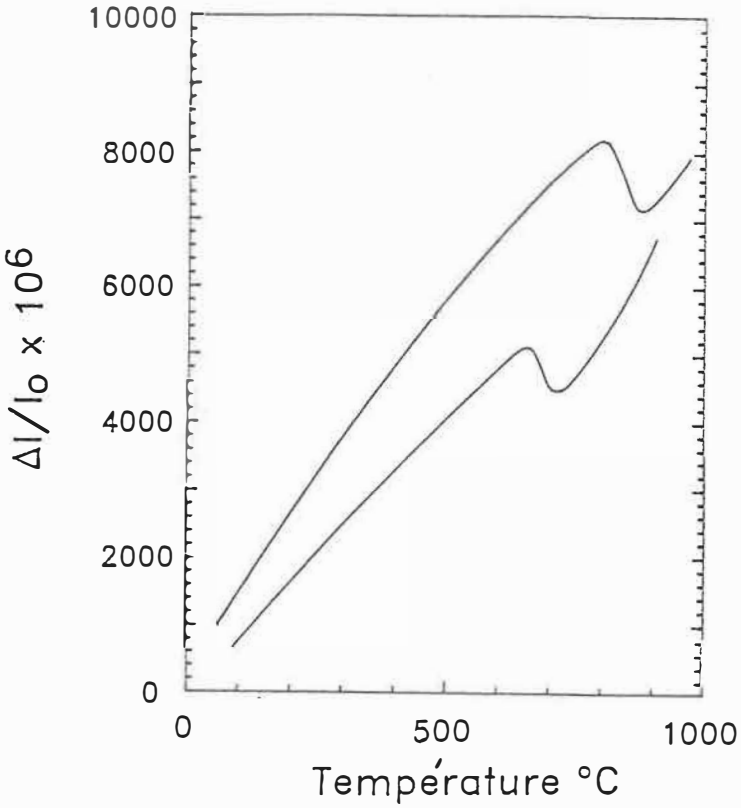


FIGURE 4.7 - Courbe de dilatation de la zircone.

4.2 RÉSULTATS DÉCOULANTS DE LA CARACTÉRISATION

4.2.1 DÉTERMINATION DU POURCENTAGE VOLUMIQUE OCCUPÉ PAR LA PHASE VITREUSE ET LES PORES

Lors de l'observation de tubes de zircone au microscope électronique à balayage nous avons identifié une phase vitreuse aux joints de grains. Cette phase est présente dans tous les échantillons étudiés (voir tableau 3.3). Les micrographies de la figure 4.8 montrent bien la présence de cette troisième phase, les deux autres étant la matrice de zircone et les pores.

Nous avons, par analyse d'images, déterminé le pourcentage volumique occupé par les pores et par la phase vitreuse. Le tableau 4.2 présente les résultats obtenus.

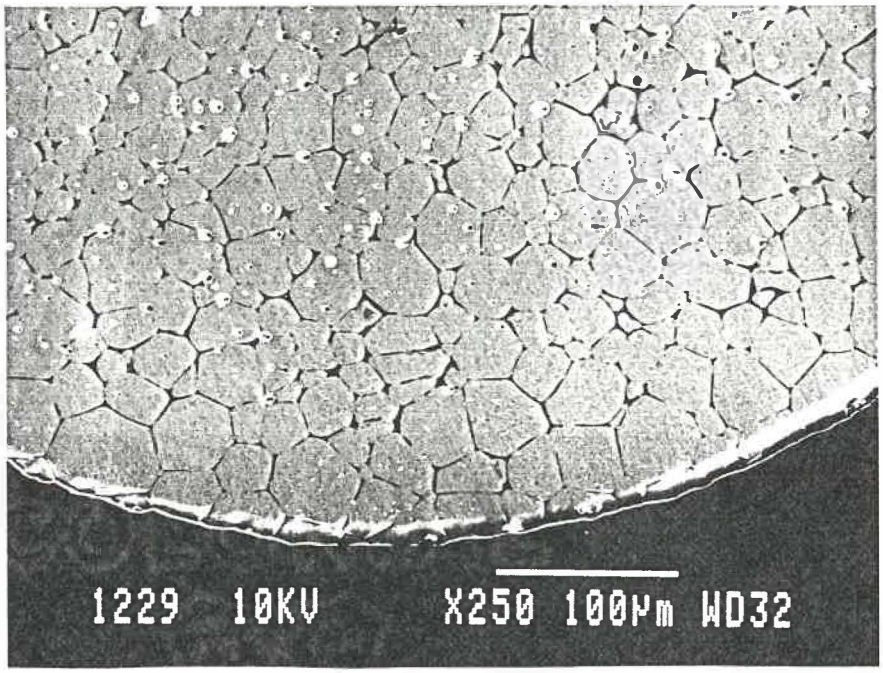


FIGURE 4.8 - Micrographie, microscope JEOL 840.

TABLEAU 4.2 - Pourcentage volumique de la phase vitreuse et des pores en fonction du temps et de la température de frittage.

TEMPÉRATURE (°C)		TEMPS (h)	% VOLUMIQUE	
			PORES	VITRE
1500	#1	0,5	2,0	2,1
1600	#1	0,5	2,1	2,0
1625	#1	0,5	2,2	2,3
1625	#2	0,5	2,1	2,1
1650	#1	0,5	2,8	2,0
1650	#2	0,5	2,5	2,0
1675	#1	0,5	2,1	2,0
1675	#2	0,5	2,0	2,1
1675	#1	3,0	2,5	2,2
1675	#1	8,0	3,2	2,0
1675	#2	8,0	3,0	2,1

Les résultats du tableau 4.2 sont présentés graphiquement en fonction de la température et du temps de frittage aux figures 4.9 et 4.10.

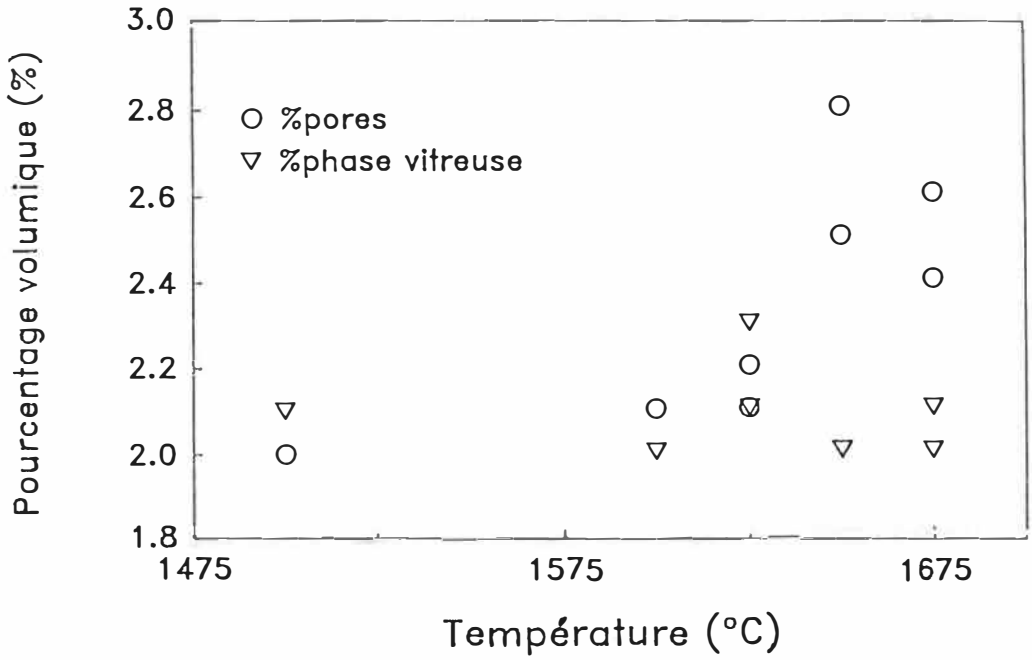


FIGURE 4.9 - Variation du pourcentage volumique occupé par les pores et par la phase vitreuse en fonction de la température de frittage. (temps = 0,5 heure).

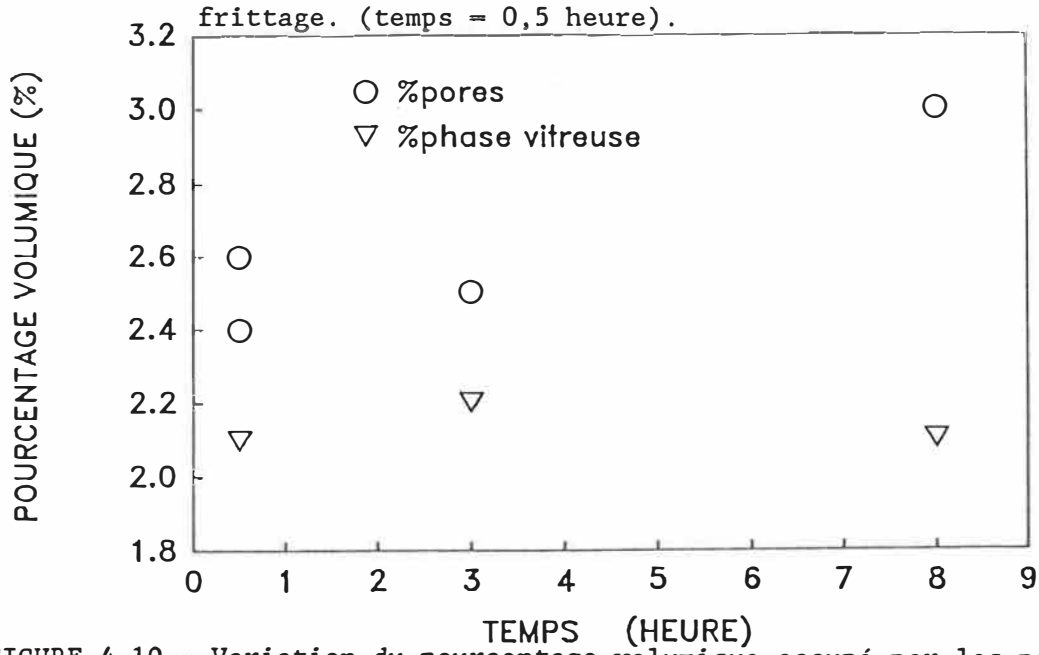


FIGURE 4.10 - Variation du pourcentage volumique occupé par les pores et par la phase vitreuse en fonction du temps pour une température constante de frittage, 1675°C.

4.2.2 ÉVALUATION DE LA DISTRIBUTION DE LA SURFACE DES GRAINS

À l'aide de la technique décrite à la section 3.9.2 nous avons déterminé la distribution du diamètre moyen des grains en fonction de la température et du temps de frittage. Les résultats obtenus sont présentés au tableau 4.3.

TABLEAU 4.3 - Diamètre moyen en fonction de la température et du temps de frittage. N représente le nombre de champs analysés. (μm)

	TEMPS (heure)					
Température (°C)	0,5	(N)	3	(N)	8	(N)
1500	10,56	600	-	-	-	-
1600	13,64	555	-	-	-	-
1625	15,32	500	-	-	-	-
1650	-	-	-	-	-	-
1675	18,8	250	23,29	250	27,49	200
	18,7	250	-	-	27,32	200

Les résultats du tableau 4.3 sont représentés graphiquement aux figures 4.11 et 4.12 en fonction du temps et de la température de frittage.

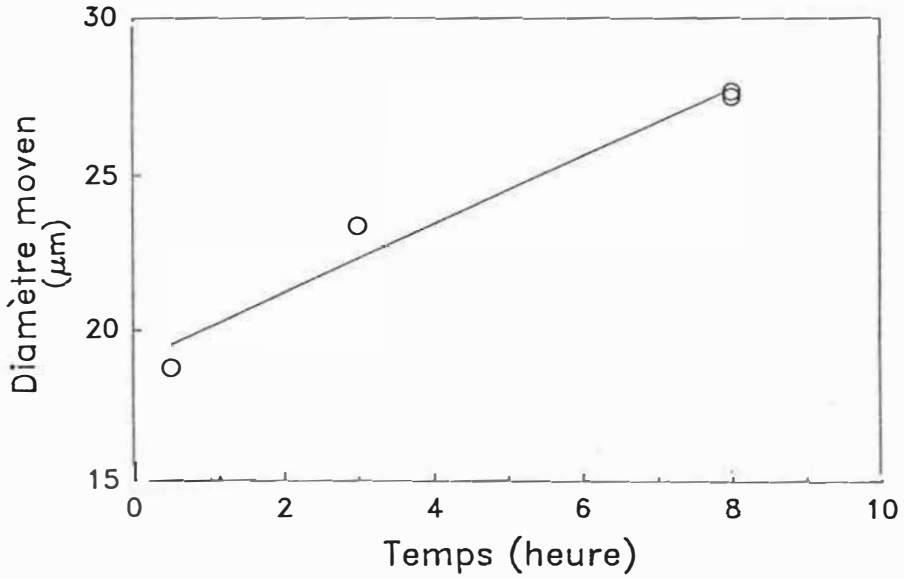


FIGURE 4.11 - Variation du diamètre moyen des grains en fonction du temps de frittage. La température est fixée à 1675°C.

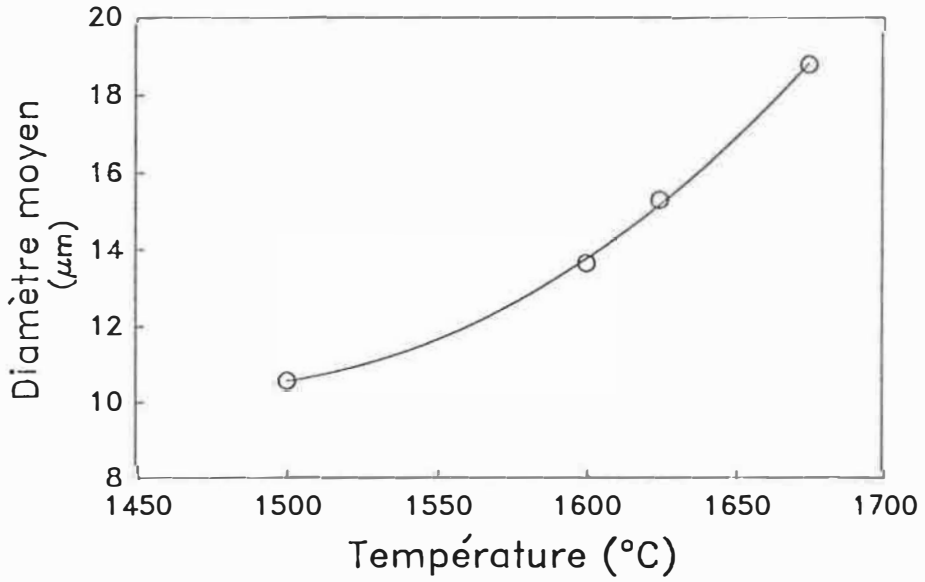


FIGURE 4.12 - Variation du diamètre moyen des grains en fonction de la température. Le temps de frittage est fixé à 0,5 heure.

4.2.3 ANALYSE CHIMIQUE

Afin de pouvoir étudier l'évolution de la composition chimique lors du frittage nous avons fait analyser la composition chimique de la poudre de zircone stabilisée utilisée pour la fabrication des tubes. Nous avons aussi fait analyser un tube non fritté pour évaluer l'effet d'un temps de broyage sur la composition. Le pourcentage de silicium peut augmenter avec l'augmentation du temps de broyage dû à la présence de silicium en impureté dans le broyeur.

TABLEAU 4.4 - Composition chimique de la poudre de ZSC et d'un tube en ZSC non fritté.

	% MASSIQUE		
	POUDRE	POUDRE	TUBE
ZrO_2	92,30	92,06	91,94
CaO	6,14	6,49	6,49
MgO	1,10	1,10	1,10
Si	0,39	0,28	0,40
Al	0,07	0,07	0,07
C_{ZrO2}/C_{CaO}	15,03	14,18	14,17

Les analyses chimiques (tableaux 4.5 et 4.6) sur les tubes de ZSC frittés ont été obtenue à l'aide d'un microscope électronique à balayage Jeol 840.

Les analyses chimiques des grains ont été effectuées en fonction de la température et du temps de frittage (tableau 3.3). Nous avons effectué huit analyses par grain.

Nous avons effectué les analyses à 10 KV pour optimiser la détection des impuretés et aussi minimiser l'effet de charge de la zircone. Nous avons fait une analyse quantitative de nos résultats d'analyses chimiques à l'aide de la correction ZAF. Les résultats sont présentés au tableau 4.5 (10KV, 400sec.)

TABLEAU 4.5 - Composition chimique de la zircone en fonction du temps et de la température de frittage. (10KV, 400sec)

		TEMPÉRATURE (°C) / TEMPS (h)								
		1500 0,5	1600 0,5 *	1600 0,5*	1625 0,5	1650 0,5	1675 0,5	1675 3	1675 3 *	1675 8
ZrO_2	C	94,3	94,3	93,3	94,7	94,4	94,3	94,3	94,4	94,4
(E^{-3})	ΔC	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,3	0,1	0,2	0,2
CaO	C	4,6	4,5	4,6	4,2	4,5	4,6	4,6	4,6	4,5
(E^{-3})										
MgO	C	1,0	1,1	1,0	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0	1,1
Al_2O_3	C	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SiO_2	C	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C_{ZrO2}/C_{CaO}		20,5	20,9	20,3	22,5	21,0	20,5	20,5	20,5	21,0

* mesures prises du centre d'un grain au centre du grain adjacent.

Les conditions d'accumulation des analyses chimiques présentées au tableau 4.5 ne permettant pas de caractériser quantitativement la chaux, nous avons effectué une autre série d'analyses à 15 KV pendant 400 sec.

Les résultats sont présentés au tableau 4.6. (15KV, 400sec.)

TABLEAU 4.6 - Composition chimique de la zircone en fonction du temps et de la température de frittage. (15KV, 400sec).

		TEMPÉRATURE (°C) / TEMPS (h)									
		1500 0,5 A	1600 0,5 A	1625 0,5 B	1650 0,5 A	1675 0,5 A	1675 3 B	1675 6 C	1675 8 D	1675 8 C	1675 8 D
ZrO_2	C	94,1	94,1	93,7	94,0	94,2	93,6	93,6	94,1	93,5	93,9
(E^{-3})	ΔC	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
CaO	C	4,8	4,8	5,1	4,8	4,6	5,1	5,2	4,8	5,2	4,8
(E^{-3})	ΔC	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
MgO	C	1,1	1,1	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,2	1,1
Al_2O_3	C	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SiO_2	C	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C_{ZrO2}/C_{CaO}		19,6	19,6	18,4	19,6	20,5	18,4	18,0	19,6	17,9	19,6
I_{ZrO2}/I_{CaO}		15,6	15,8	15,9	16,1	15,8	15,8	16,1	15,9	16,1	16,1

Note: Les lettres A, B, C et D regrouppent les données par journée d'analyse.

Les rapports de concentrations et d'intensités des pics de zircone et de chaux sont présentés aux figures 4.13 et 4.14. Les données proviennent des tableaux 4.5 et 4.6

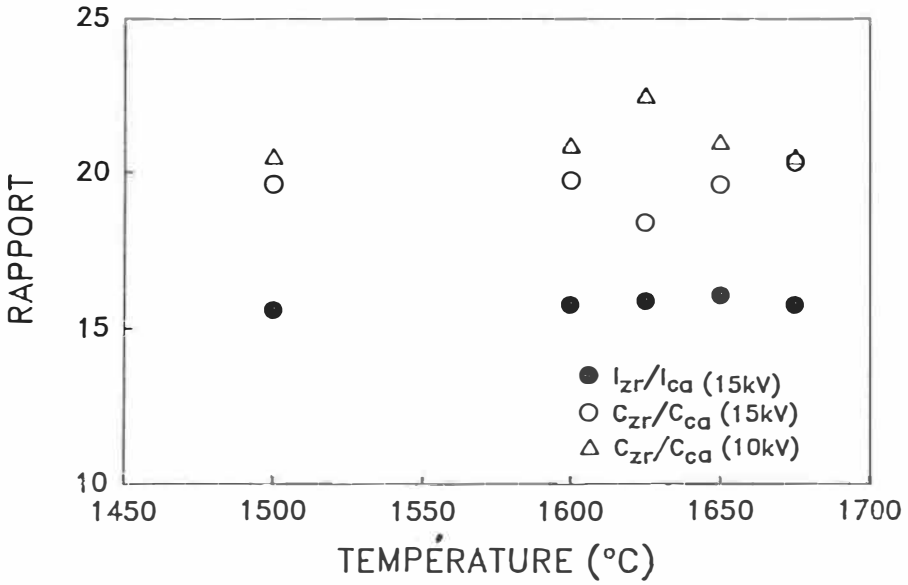


FIGURE 4.13 - Rapport des concentrations et des intensités de la zircone et de la chaux en fonction de la température de frittage. (temps = 0,5 heure).

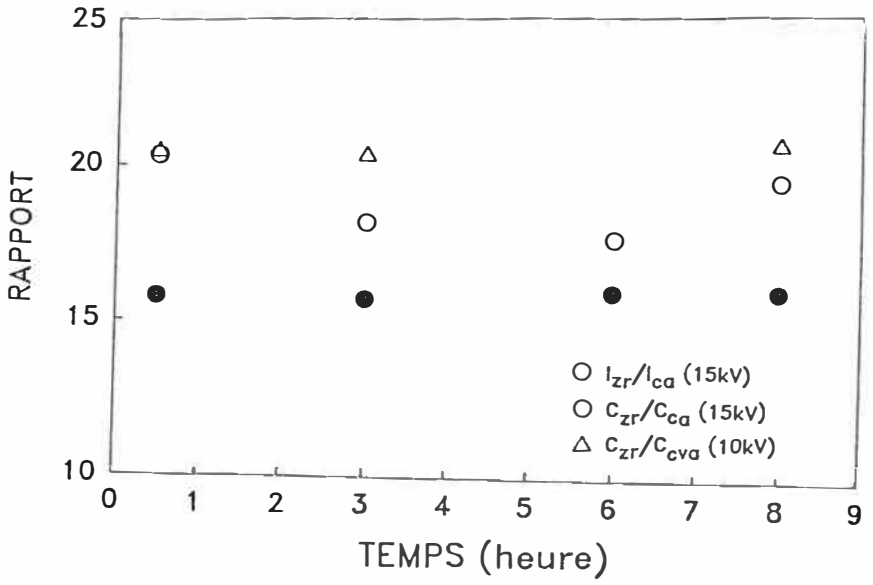


FIGURE 4.14 - Rapport des concentrations et des intensités de la zircone et de la chaux en fonction du temps de frittage. (température = 1675°C).

Le tableau 4.7 montre les résultats d'analyses chimiques effectuées dans la phase vitreuse d'un échantillon fritté à 1675°C pendant 8 heures. (8 analyses, 15KV, 400sec)

TABLEAU 4.7 - Composition chimique de la phase vitreuse d'un tube de ZSC fritté à 1675°C pendant 8 heures.

	ZrO_2	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO
%C poids moyen	4.0	34.8	41.8	8.5	10.9

La figure 4.15 montre le spectre R-X d'une analyse effectuée dans la matrice de zircone et d'une analyse effectuée dans une plage de phase vitreuse.

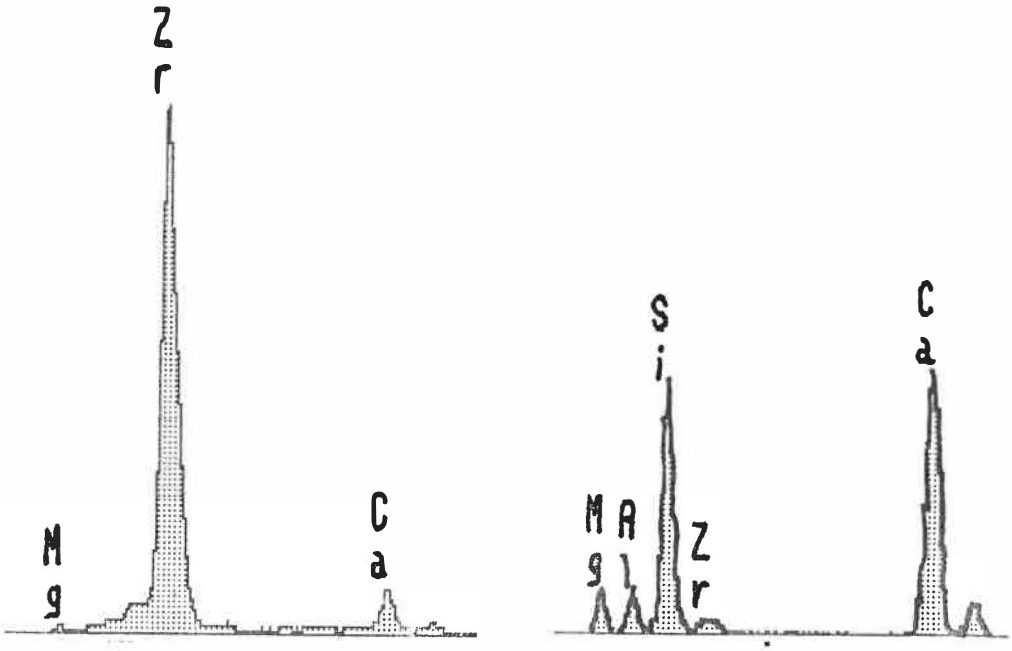


FIGURE 4.15 - Spectres caractéristiques de a) la matrice de zircone et b) de la phase vitreuse.

4.2.4 ANALYSE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE PAR DIFFRACTOMETRIE R-X

Des analyses par diffractométrie R-X ont été effectué afin de déterminer la structure cristalline de nos échantillons. La figure 4.16 montre que l'échantillon fritté à 1675°C pendant 8 heures se compose de deux phases, cubique et quadratique. Des résultats similaires furent obtenus pour les autres échantillons (voir tableau 3.4).

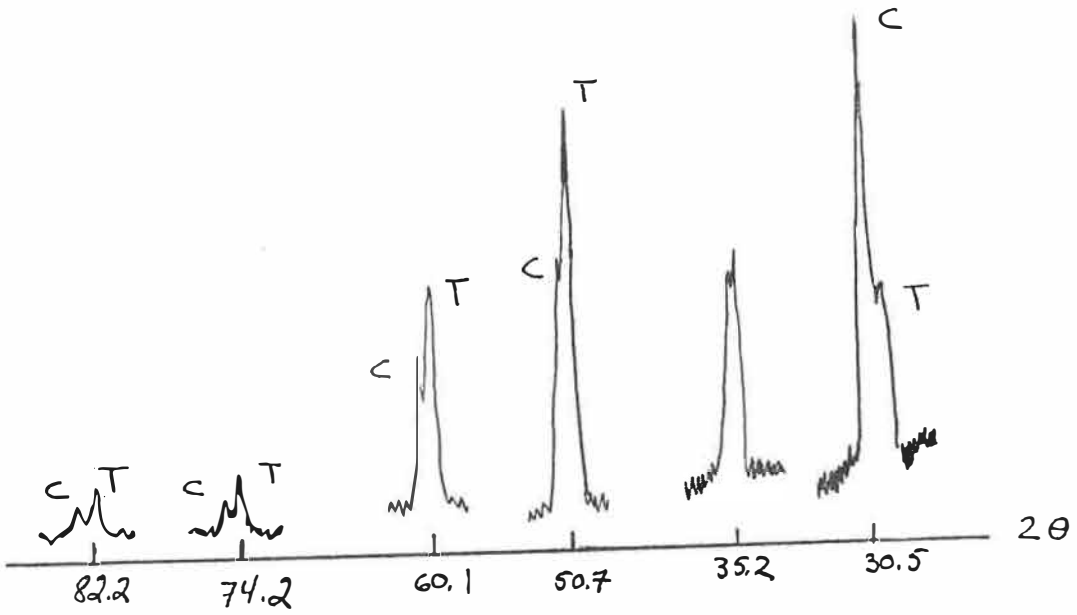


FIGURE 4.16 - Analyse de la structure cristalline par diffractométrie.

CHAPITRE 5

DISCUSSION

L'objectif de ce travail de recherche vise l'adaptation d'un design existant d'une sonde à oxygène afin de répondre à un besoin présent de l'industrie, la miniaturisation. Nous visons l'obtention d'une sonde "passe-partout" et ayant un temps de réponse minimal. Nous désirons aussi caractériser la céramique utilisée pour fabriquer cette sonde soit la zircone stabilisée à la chaux.

Bien que tous les paramètres de la technique de fabrication de ces mini-jauges à oxygène soient connus, nous n'avons pas obtenus les résultats escomptés.

Nous discuterons dans un premier temps des techniques utilisées pour modifier certaines étapes de la fabrication plus spécifiquement en ce qui a trait à la référence interne et au verre utilisé pour sceller la sonde.

Dans un deuxième temps, nous discuterons des résultats obtenus lors de l'étape de la caractérisation des tubes de zircone stabilisée à la chaux à l'aide de la microscopie électronique à balayage et de l'analyse d'images.

5.1 ANALYSE DES RESULTATS DECOULANT DE LA MINIATURISATION

5.1.1 Problèmes rencontrés lors de l'élaboration des mini-jauges

Nous allons, dans les paragraphes qui suivent, décrire le cheminement suivi lors de la miniaturisation. Il est important d'expliquer les modifications apportées entre chaque expérience et qui n'apparaissent pas directement au chapitre des résultats.

Nous avons rencontré quelques difficultés lors de l'étape de la fabrication des sondes; l'étroitesse des tubes rend laborieuse l'étape de remplissage et la texture lisse de la surface des tubes complique l'application de la couche d'acide chloroplatinique qui assure le contact électrique. Tel que montré à la figure 2.1, nous avons tortillé la base l'électrode de platine interne afin d'augmenter sa surface de contact avec la référence interne. Une couche de poudre de ZSC pré-frittée sépare le verre et la référence afin d'éviter toute possibilité de réaction chimique entre ces derniers.

Nous avons débuté les expériences en utilisant le palladium comme référence interne. Les résultats sont présentés à la figure 4.1.

De prime abord le palladium semblait le choix idéal pour tester le fonctionnement des sondes car les valeur de F.E.M. sont très faibles. Cependant la réaction du palladium avec son oxyde est limitée à une température critique basse, ≈875°C (WARN67,BAKE84).

Le temps de mise en équilibre est toujours supérieur à 2 heures et varie d'une sonde à l'autre. Cependant, contrairement au nickel et au cobalt, le palladium n'a pas tendance à fritter dans le

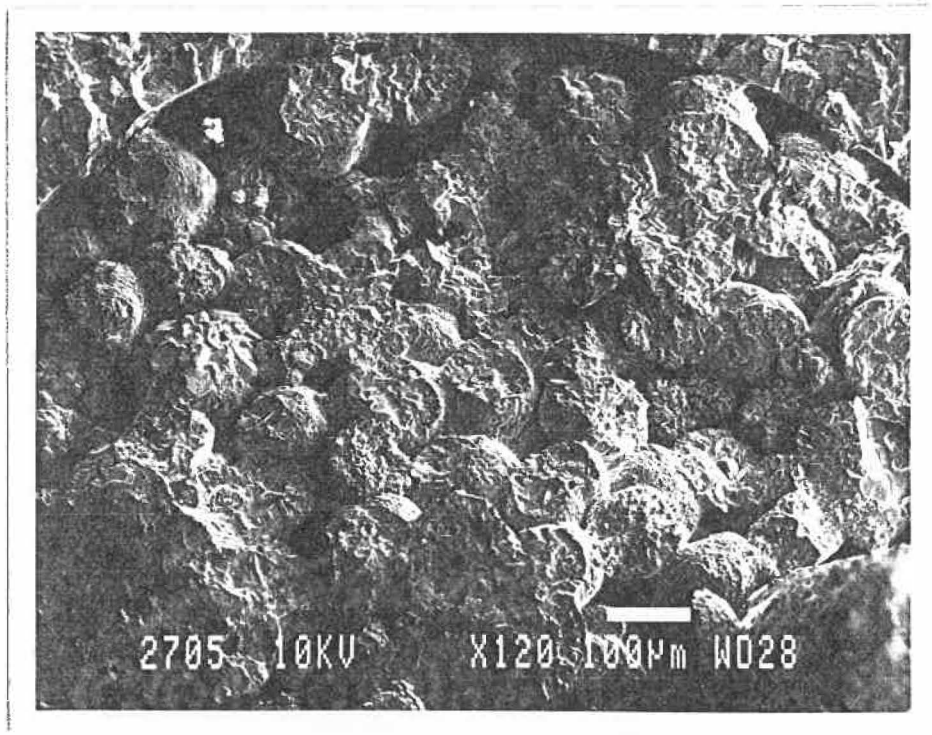
tube. Ce temps de mise en équilibre est beaucoup trop long pour une utilisation raisonnable de la sonde. De plus, lors d'une même expérience, l'équilibre est atteint de façon aléatoire et la sonde arrête de fonctionner après une durée maximale de 80 heures de service.

Il est évident que le temps de mise en équilibre est influencé par l'état de la poudre à l'intérieur e la sonde. Plus la poudre fritte plus l'équilibre est long à atteindre. Il faut augmenter la surface spécifique des particules mais il est important de minimiser les points de contact possible afin d'éviter le frittage.

Sur la figure 4.1 on remarque que les valeurs de F.E.M. obtenues se situent dans le bon ordre de grandeur contrairement aux résultats obtenus avec les sondes au nickel et au cobalt. Dans une même expérience l'équilibre est atteint pour être ensuite perdu sans raison apparente.

Les premières expériences effectuées avec le nickel et le cobalt échouèrent. Nous pensons que la poudre métallique du mélange M/MO de la référence interne s'oxyde lors du chauffage à cause de la présence d'oxygène dans le tube. On se retrouve alors avec uniquement de la poudre oxydée et il ne peut plus y avoir d'équilibre entre le métal et son oxyde. Nous avons décidé de remplir les tubes uniquement avec de la poudre de métal. La quantité d'oxygène présente dans la sonde après le scellage est suffisante pour oxyder une certaine quantité de poudre ce qui permet à l'équilibre métal/oxyde de métal de s'établir. Ce changement ne donna aucun résultat satisfaisant.

En ouvrant des sondes ayant déjà servi nous avons constaté que la référence interne fritte à l'intérieur de la sonde. Ce frittage est toujours présent lors de l'utilisation du Ni et de Co comme référence interne. La figure 5.1 montre l'intérieur d'un tube rempli avec du nickel. La poudre est frittée. Le cobalt a un comportement similaire. Le frittage a lieu lors de l'étape de scellage des tubes dans le four PYROX à 1250°C. L'utilisation d'un chalumeau pour sceller les tubes semblait être la solution à notre problème mais les sondes sont plus petites que la flamme. On ne peut donc pas éviter le chauffage de la référence. Il est aussi plus simple de contrôler le cycle thermique de scellage en utilisant un four.



IGURE 5.1 - **Vue de la référence interne (JEOL 840).**

Il fallait trouver un moyen pour éviter le frittage de la référence interne. La poudre de référence fut alors mélangée avec de la poudre de zircone préfrittée. Un simple mélange des deux poudres n'étant pas suffisant pour éviter le frittage, nous avons tenté de dissoudre le métal (nickel ou cobalt) dans de l'eau Régal et de répéter les étapes suivantes: 1) dépôt de la solution sur une couche de poudre de zircone pré-frittée à 1200 pendant 4 heures, 2) chauffage en atmosphère inerte, pour éviter l'oxydation de la couche de métal, à 500°C pendant 2 heures. On mélange ensuite cette nouvelle poudre avec de la poudre de métal afin d'assurer l'équilibre M/MO. Les résultats obtenus avec cette technique sont montrés aux figures 4.2 et 4.3. Nous avons ainsi diminué le problème du frittage de la référence interne. Par la suite, nous avons obtenu une lecture de potentiel avec les sondes en utilisant du nickel ou du cobalt comme référence mais sans toutefois atteindre une valeur d'équilibre.

Le coefficient de diffusion de Co dans CoO étant supérieur de plus de deux ordres de grandeur au coefficient de diffusion de Ni dans NiO (BIRC72) nous devrions noter une différence dans le temps mise en équilibre des réactions 4.2 et 4.3, contrairement aux résultats obtenus. Ceci peut être expliqué par le fait que ces deux électrodes de référence ont des problèmes de frittage.

Nous recommandons l'utilisation d'un catalyseur, or ou argent, pour accélérer le porcessus de mise en équilibre.

Ce problème de frittage n'est pas la seule cause de l'insuccès de la miniaturisation. Il n'explique pas l'arrêt de fonctionnement des sondes. L'arrêt peut s'expliquer par l'atteinte d'un équilibre de la pression d'oxygène entre l'intérieur et l'extérieur de la sonde.

En prenant comme hypothèse que le verre scelle bien la sonde et qu'il n'y a aucune fissure, le transfert d'oxygène entre les deux électrode peut s'effectuer par trois mécanismes différents:

1- La perméabilité physique à l'oxygène due à la porosité du matériaux; nous nous assurons de la qualité des tubes avant de les utilisés pour fabriquer les sondes. Cependant la figure 5.2 présente la vue du dessus d'un tube brisé en service. On remarque la présence de grosses porosités qui peuvent être connectées les unes aux autres. Nous pensons aussi qu'il est possible que le fait de traiter la surface de la base du tube pour augmenter l'adhérence de l'acide chloroplatinique ait pu favoriser le passage de l'oxygène à travers l'électrolyte solide ce qui peut expliquer le fait que plusieurs expériences ne donnèrent aucune lecture de potentiel.

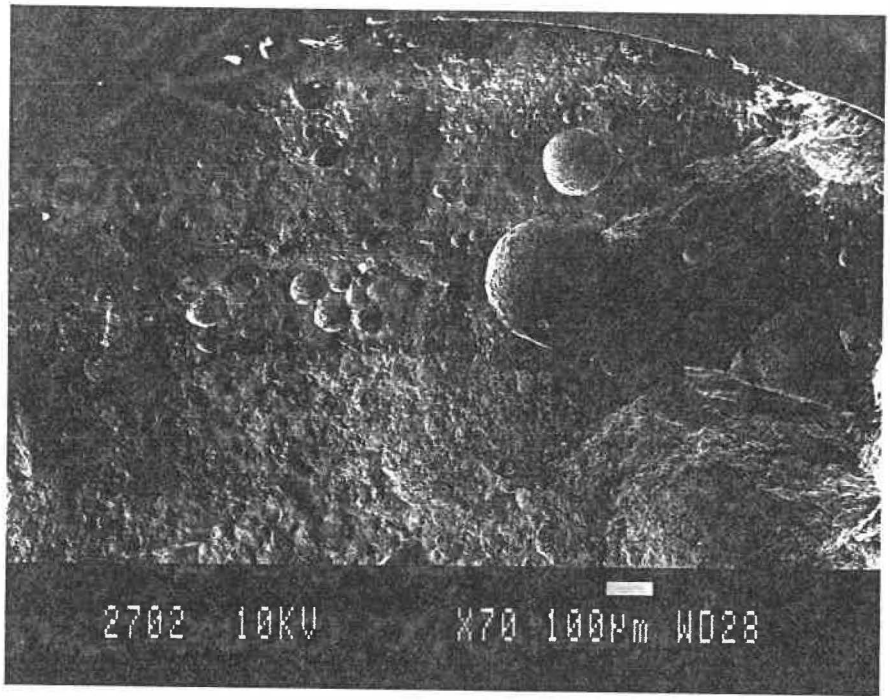


FIGURE 5.2 - Porosités dans un tube de ZSC (JEOL 840).

Sur cette micrographie on remarque l'excellente qualité du contact verre/zircone.

2- La semi-perméabilité électrochimique due à la conductivité électronique de l'électrolyte solide.

Les travaux de Gantès (GANT80) montrent sans ambiguité que plus la pression de référence est proche de la pression de mesure plus la perméabilité à l'oxygène diminue. Ce qui est le cas lorsque nous utilisons le couple Pd/PdO comme référence interne.

3- Les courts-circuits électriques et la conduction ionique de l'émail mais nous négligeons l'efffet de ces deux derniers phénomènes.

Nous allons maintenant identifier les causes du mauvais fonctionnement des sondes et discuter des possibilités d'amélioration.

La cause la plus évidente semble 1) la faiblesse du contact électrique (aucune lecture sur les appareils de mesure), il y a ensuite 2) une possibilité de non étanchéité de la sonde que se soit à cause d'une fissure dans le verre ou dans la zircone, 3) un épuisement de la référence interne, ou encore 4) le frittage de la référence interne ce qui limite considérablement la diffusion tel qu'expliqué ci-haut.

Il se peut aussi qu'une couche d'oxyde recouvre totalement la surface des particules de poudres à l'intérieur de la sonde. Il y a alors perte de contact entre les trois éléments de la réaction 5.1 et l'équilibre suivant ne peut être atteint:

$$M + O_2 = MO_2 \qquad (5.1)$$

Il est possible de remédier à cette situation en variant brusquement la température de travail car le nickel et l'oxyde de nickel ont des coefficients de dilatation thermique différents. Cette différence favorise le bris de cette couche d'oxyde. Le couple Co/CoO a le même comportement.

Après avoir optimisé la qualité du contact électrique, et amélioré la qualité de la référence interne, il restait deux possibilités pour expliquer l'arrêt des sondes. Il peut s'expliquer par le

bris du verre ou des tubes de zircone soit à la jonction zircone/verre ou encore sur le tube lui-même. Sur la figure 5.3 on voit une fissure dans le verre à proximité de l'interface verre/zircone.

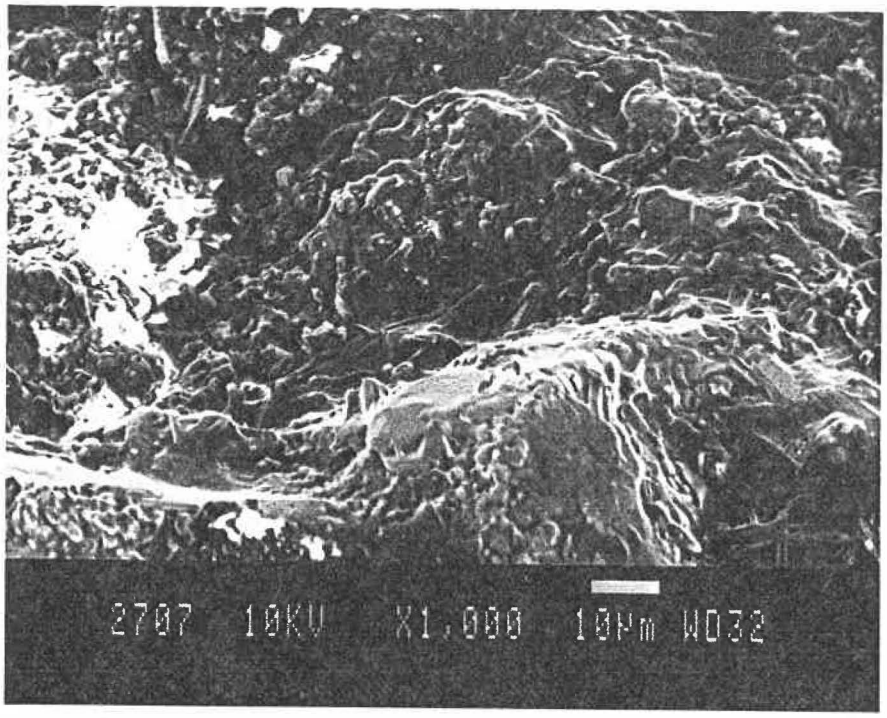


FIGURE 5.3 - Fissure dans le verre (JEOL 840).

Il peut y avoir rupture complète à la jonction verre/zircone comme le montre la figure 5.4 ou encore plusieurs fissures et des porosités dans le verre comme le montre la figure 5.5. La figure 5.6 montre une fissure qui s'est propagée dans la zircone. La surface de ce tube était couverte de fissures.

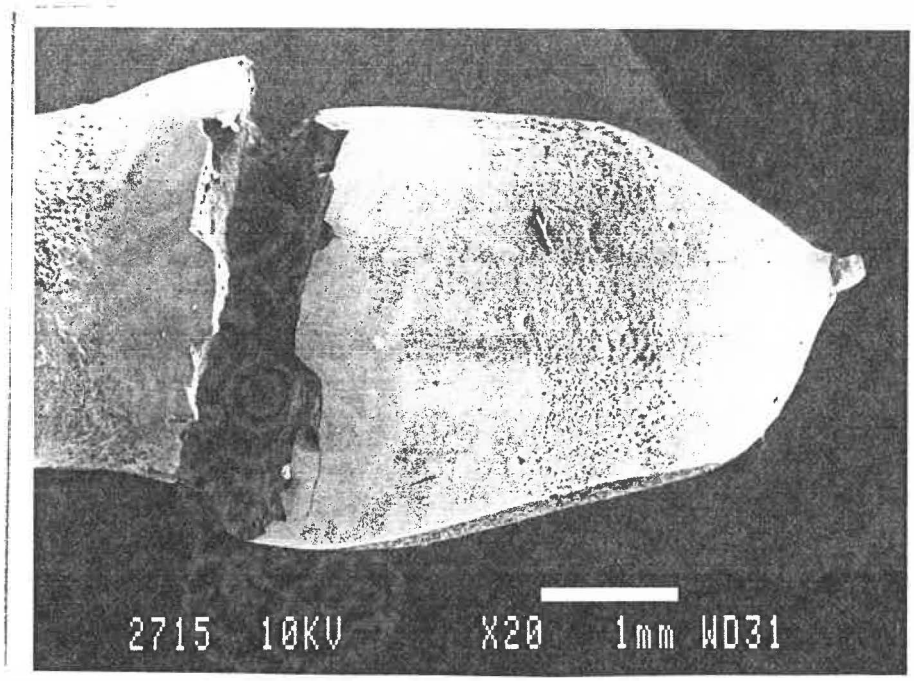


FIGURE 5.4 - Rupture à l'interface verre/zircone (JEOL 840).

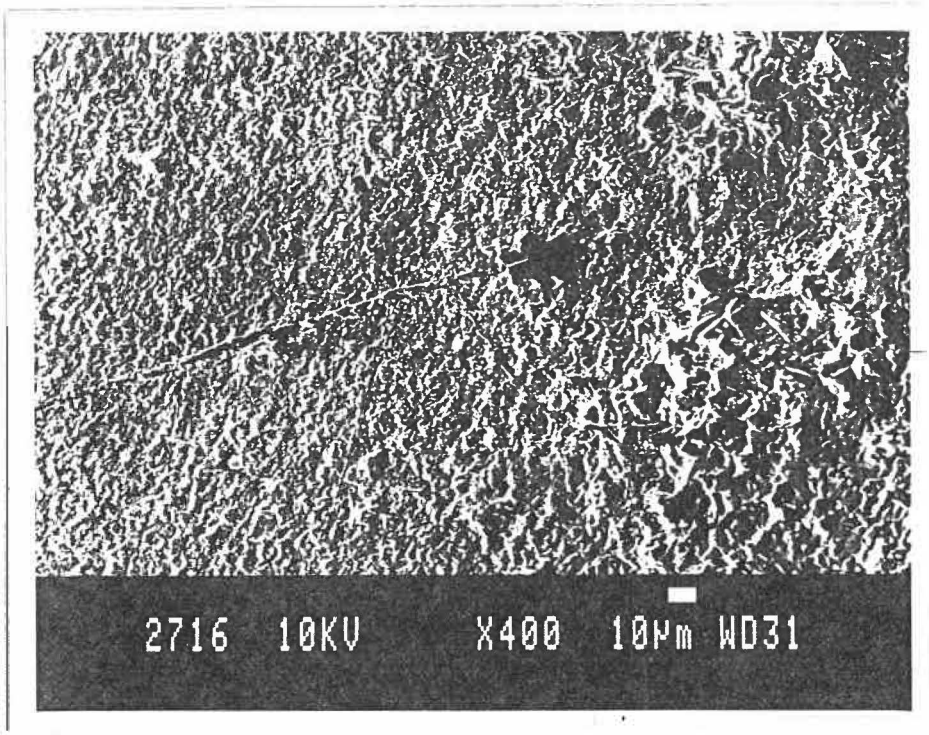


FIGURE 5.5 - Fissures et pores dans le verre. (JEOL 840).

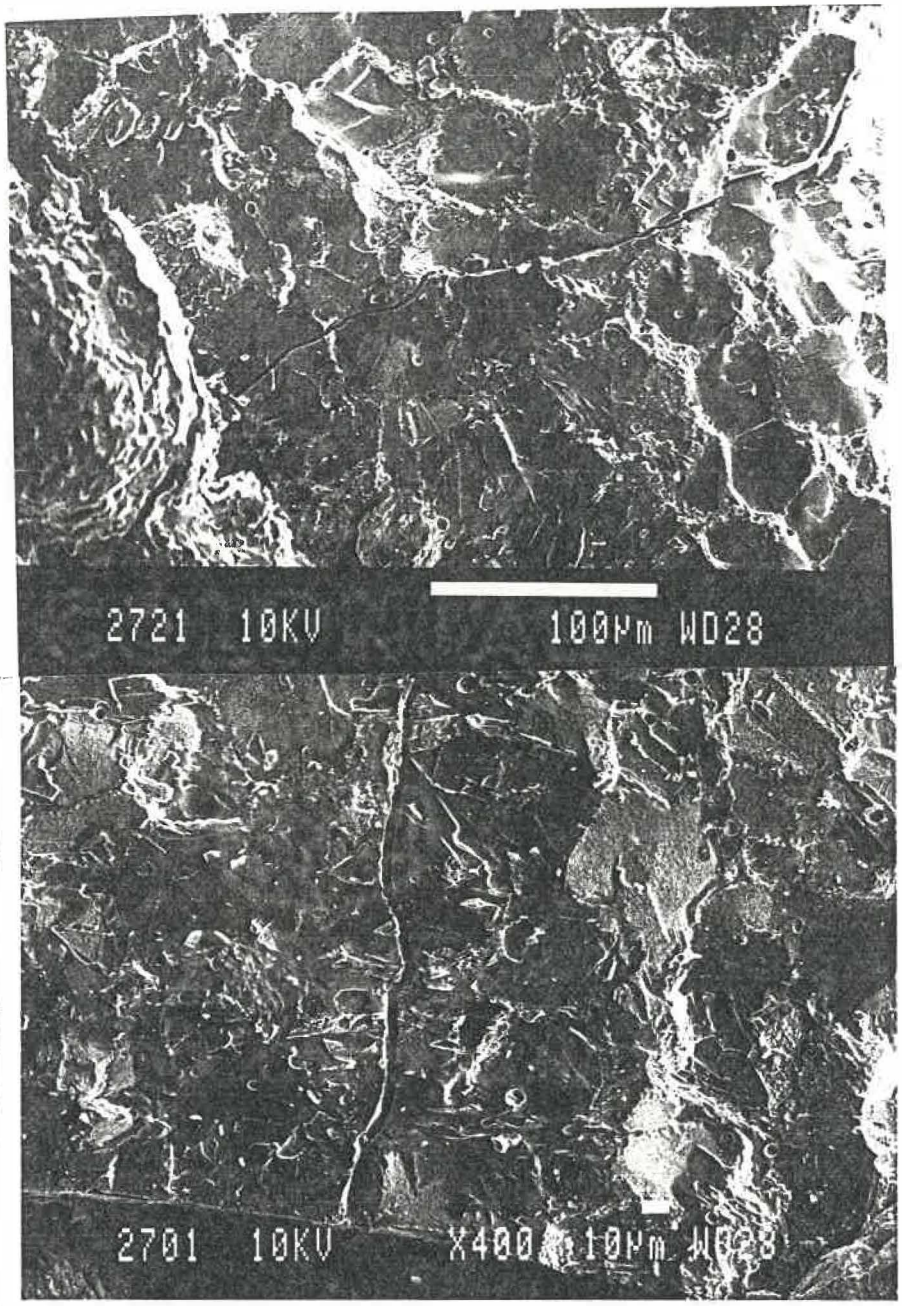


FIGURE 5.6 - Fissures dans un tube de zircone.

Sur la micrographie supérieure la fissure dans le tube de zircone semble coincider avec la fissure dans la référence interne.

5.1.2 Essais de dilatométrie

Tel que dit précédemment, nous avons constaté que le verre utilisé initialement pour sceller les tubes craque. Cette fissuration peut avoir lieu lors du scellage d'une sonde ou encore lors de l'utilisation d'une sonde. Gantès (GANT80) utilisait ce verre pour sceller des tubes de zircone stabilisée. Cependant, Gantès s'est basé sur le fait que le flux de semi-perméabilité électrochimique à l'oxygène est inversement proportionnel à l'épaisseur de l'électrolyte ce que l'a mené à augmenter l'épaisseur des parois de ses tubes.

Gantès donne un coefficient de dilatation linéaire calculé de $9X10^{-6}/°C$ et une température de fusion de 1340°C pour le verre A mais il ne spécifie pas sa méthode de calcul. Le coefficient de dilatation linéaire théorique de la zircone stabilisée se situe autour de 8 à 9 $X10^{-6}$ °C. Etant donné la similitude des coefficients de dilatation du verre et de la ZSC, nous avons donc décidé d'utiliser ce verre (tableau 3.2) pour sceller les tubes.

Des fissures ont été observé dans la zircone au niveau du joint zircone-verre. Les essais de dilatométrie effectués sur un échantillon de zircone stabilisée et de verre A nous ont renseigné sur le coefficient de la zircone et du verre. Le coefficient de dilatation linéaire du verre A est supérieur à celui de la zircone.

Nous avons donc dans un premier temps pensé que la fissuration du verre est due à un coefficient de dilatation du verre trop élevé. Il est nécessaire de modifier la composition du verre pour diminuer son coefficient de dilatation linéaire.

Nous verrons plus tard qu'un examen de tubes de ZSC polis au microscope électronique à balayage permet d'entrevoir d'autres possibilités.

L'élaboration d'un nouveau verre s'imposait! Nous voulions trouver une composition de verre qui optimise le coefficient de dilatation thermique sans toutefois modifier la tension de surface car le verre mouille bien la zircone. Nous avons utilisé les graphiques présentés à la figure 5.7 pour modifier la composition du verre A. Pour élaborer le verre B nous avons simplement diminuer la quantité de CaO et augmenté d'autant la quantité de ZnO. On remarque sur la figure 5.7 b) que les variations de tension de surface de ZnO et CaO en fonction du % massique sont semblables ce qui nous a incité à modifier la composition du verre en jouant avec le pourcentage de ces deux oxydes. Nous avons ensuite procédé à quelques expériences en utilisant le verre B, mais la zircone fissure toujours.

L'effet de diminution du coefficient de dilatation linéaire par l'augmentation du pourcentage massique de ZnO au détriment de CaO n'est pas assez prononcé. Un nouveau verre a été élaboré en ajoutant de l'oxyde de bore à la composition du verre A. Nous avons ainsi obtenu le verre C. Le bore diminu considérablement le coefficient de dilatation des verres à base de silice comme le montre la figure 5.7 a). La composition des deux verres élaborés est donnée à la section 4.3.

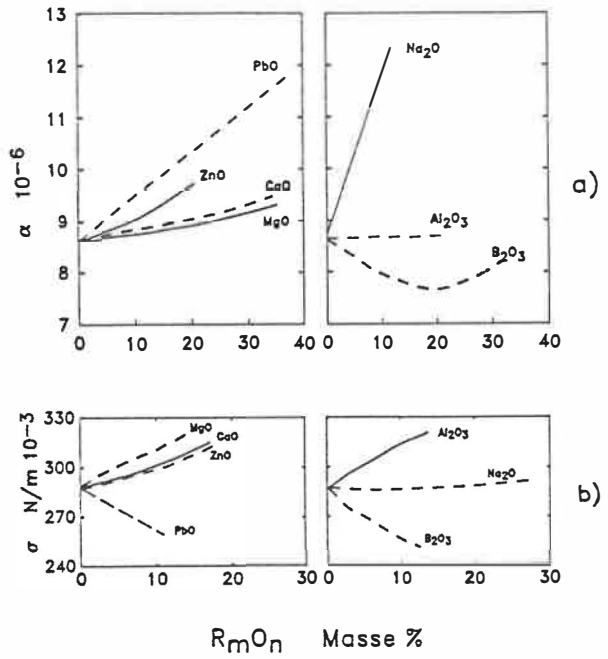


FIGURE 5.7 - Influence de certains oxydes sur

a) le coefficient de dilatation thermique et

b) la tension superficielle d'un verre à base de silice.

Nous avons par la suite effectué des essais de dilatométrie sur des échantillons de verre B et de verre C. Les résultats de tous les essais de dilatométrie sont présentés aux figures 4.4 à 4.7 inclusivement.

Les coefficients de dilatation obtenus à partir des courbes sont les suivants: ZSC $\approx 8X10^{-6}$, verre A $\approx 10.8X10^{-6}$, verre B $\approx 2.7X10_{-6}$, et verre C $\approx 3.3X10^{-6}$. Nous avons obtenu une importante diminution du coefficient de dilatation avec les verres B et C. On suggère une différence de coefficient de dilatation de 1 à 2 (MORE38).

La situation n'est pas idéale mais elle ne devrait pas être critique. En effet lorsque l'on scelle avec un verre dont le coefficient de dilatation plus faible, le verre adhère à la surface au point d'ancrage lors du refroidissement et des contraites de compression apparaissent à l'intérieur du verre. Ces contraintes sont très peu affectées par l'étape de recuit lors du scellage. La paroi des tubes de ZSC est cependant très mince et nous pensons que la zircone ne peut pas supporter les contraintes de tension. De plus, dans le cas qui nous intéresse il y a transformation de phase, changement de structure (figure 4.7) de la zircone. Cette transformation débute vers 750°C et se termine vers 550°C au refroidissement. Il faut donc que le verre s'accroche à la zircone après cette transformation sinon il va craquer.

Le verre C semble avoir un point d'ancrage, vers 700 °C, situé avant la transformation de phase de la zircone au refroidissement et les dimensions des tubes semblent être aussi la cause de la fissuration du verre et de la zircone.

Notons que si la composition du verre n'est pas uniforme, il peut y avoir une importante variation du coefficient de dilatation thermique (figure 5.7) par rapport au coefficient anticipé.

La fabrication d'un verre semble simple avec la loi d'additivité (équation 3.1) des coefficients de dilatation cependant il y a autant de coefficients qu'il y a d'auteurs. De plus même si on calcul la composition idéale quand au coefficient de dilatation, il se peut fort bien que le verre ne fonde pas dans les limites de températures permises par l'utilisation. Il faut aussi déterminer la

température de recuit du verre et s'assurer de sa température de ramollissement et de son point d'ancrage.

On remarque que les figures 2.9 et 4.7 représentent toutes deux la variation du coefficient de dilatation de la zircone stabilisée à la chaux ≈12.5 %molaire. Cependant la figure 2.9 ne prévoit aucun changement de phase. Nous allons tenter d'expliquer ce point dans la section suivante.

5.2 ANALYSE DES RÉSULTATS DÉCOULANT DE LA CARACTÉRISATION

5.2.1 Structure cristalline

Dans un premier temps nous allons discuter des résultats de l'analyse de la structure cristalline par diffractométrie. Il est important dès le départ de savoir que cette technique est qualitative. De plus nous avons utilisé des échantillons massifs pour les essais ce qui limite les possibilités de réflexions. Elle ne permet pas de déterminer le pourcentage des phases en présence. Il serait possible de faire du semi-quantitatif en utilisant des échantillons témoins.

Les résultats sont présentés à la figure 4.16. Tous les temps et températures de frittage étudiés ont donné le même résultat: CUBIQUE, TÉTRAGONALE et MONOCLINIQUE.

La figure 5.8 présente les quatre diagrammes d'équilibre $ZrO_2.CaO$ que nous avons utilisé dans le cadre de cette discussion. Les tubes ont la composition initiale suivante: $(ZrO_2)_{.872}(CaO)_{.128}$. Les équations suivantes présentent l'évolution de la composition au refroidissement pour chacun des diagrammes. Ces équations sont valides

pour tous les cycles de frittage étudiés (tableau 3.4). C = cubique, T = tétragonale et M = monclinique.

- diagramme a)

$$C \rightarrow T + C \rightarrow C + M \rightarrow M + CaZr_4O_9\ (M) \qquad (5.2)$$

- diagramme b)

$$C + T \rightarrow T + M + CaZrO_3 \rightarrow M + CaZrO_3 \qquad (5.3)$$

- diagramme c)

$$T \rightarrow T + M \rightarrow M + C \qquad (5.4)$$

- diagramme d)

$$C \rightarrow C + T \rightarrow T + CaZr_4O_9\ (M) \rightarrow M + CaZr_4O_9 \qquad (5.5)$$

On remarque que ces quatres diagrammes présentent des différences majeures. Pour obtenir un diagramme d'équilibre précis il est très important que les échantillons soient préparés adéquatement pour que l'équilibre thermodynamique s'établisse. La pureté des matières premières est très importante. Le broyage de la poudre doit être sufffisant pour optimiser la surface de contact entre les particules, uniformiser la composition et favoriser la réaction. L'analyse de la structure de nos échantillons ne correspond à aucun de ces diagrammes. La figure 4.7 montre que la réaction martensitique de la phase tétragonale à la phase monoclinique a eu lieu. Cependant les raies de la phase monoclinique sont cachés par celles de la phase cubique. Il est évident que les conditions de refroidissement de nos échantillons ne permettent pas d'atteindre l'équilibre quel qu'il soit.

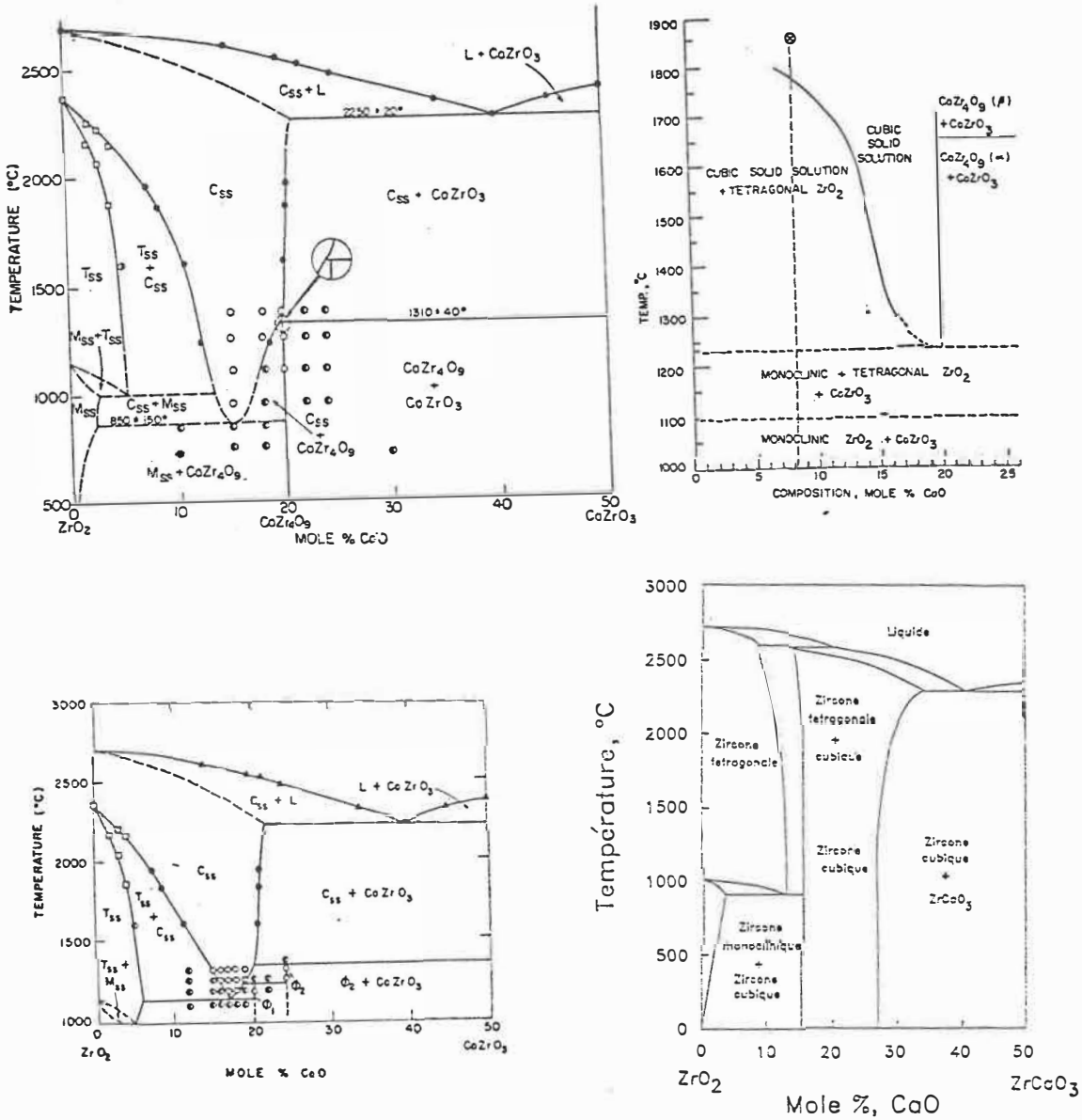


FIGURE 5.8 - Diagrammes d'équilibre du système ZrO_2CaO

Ces diagrammes s'accordent cependant sur la transformation de la phase tétragonale en phase monoclinique ce qui confirme notre hypothèse de non équilibre car nous obtenons de la phase tétragonale. Ceci peut être dû à la mauvaise qualité de la poudre utilisée pour faire la barbotine et à un temps trop rapide de refroidissement, il y a donc un problème de cinétique.

Il est dès lors important d'établir un cycle de frittage qui favorise l'atteinte de l'équilibre thermodynamique et défavorise la transformation martensitique T --> M. La poudre que nous avons utilisé ne contenait pas suffisemment de CaO pour stabiliser la phase cubique.

Regardons maintenant l'influence de la phase tétragonale sur le comportement mécanique des tubes de ZSC.

La phase tétragonale précipite à partir de la phase cubique. Ce phénomène de précipitation procède par germination homogène et croissance et est contrôlé par la diffusion. Selon Langlois (LANG87) il est possible de conserver des précipités quadratiques dans une matrice cubique à l'ambiante. Il y a une taille critique de précipités quadratiques sous laquelle la transformation martensitique ne se produit pas. Il faut limiter la croissance des précipités pour éviter la perte de cohérence avec la matrice cubique et ensuite la transformation à la structure monoclinique au refroidissement.

La présence de ces précipités peut expliquer le bris des tubes de zircone. Ils engendrent des contraintes dans la matrice et favorisent une microfissuration. La technique de ressuage peut avoir faussé le tri des tubes denses et permettre ainsi l'utilisation de tubes

microfissurés comme sonde à oxygène. Ces contraintes peuvent être dues à la présence de ces particules de secondes phases dont les propriétés mécaniques et le coefficient de dilatation thermique diffèrent de ceux de la matrice.

5.2.2 Observations microscopiques et analyse d'images

Nous avons observé les tubes de zircone au microscope électronique à balayage. Différents temps et températures furent étudiés. La figure 5.9 montre la base d'un tube de zircone. On peut y voir trois cavités. Il y a environ 20% de rejet des tubes dû à la présence de défauts importants à la base des tubes. On peut donc dire que la technique de fabrication des tubes est responsable d'un certain pourcentage des expériences non réussies.

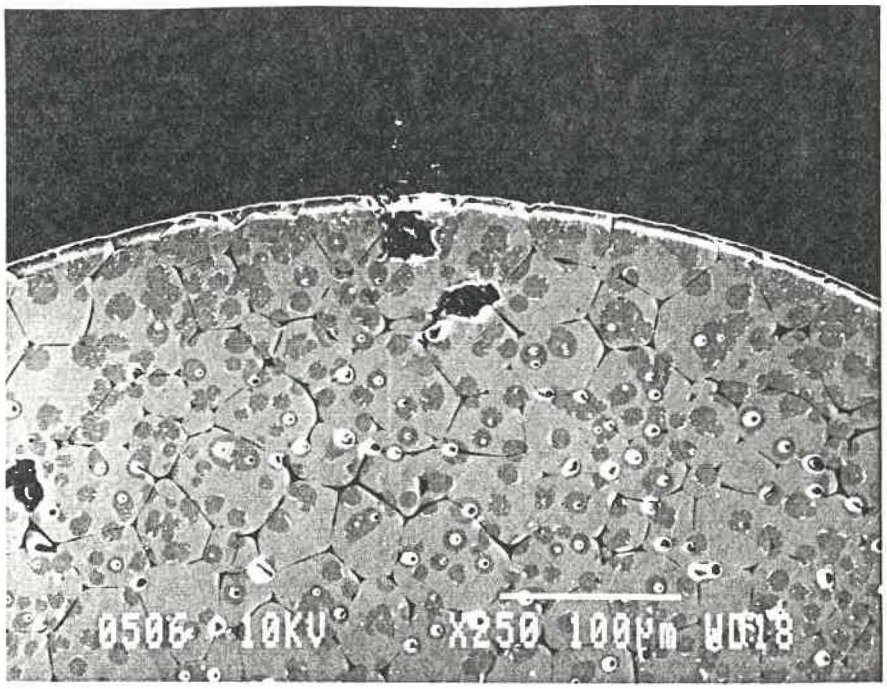


FIGURE 5.9 - Base d'une tube de ZSC.

Nous avons déjà discuté de la présence d'une phase vitreuse aux joints de grains. La conductivité ionique diminuera si les grains sont entièrement entouré de vitre. La rupture des tubes peut aussi s'expliquer par la présence de cette phase vitreuse aux joints de grains qui fragilise la matrice, diminue la ténacité. Lors du scellage des tubes, le verre peut pénétrer dans les joints de grains vitreux eux aussi, faire apparaître un gonflement des joints de grains au refroidissement et causer ainsi la rupture de la zircone à l'interface verre/zircone. La figure 5.10 montre la surface extérieure d'un tube. Les joints de grains en verre ont l'allure d'une soudure.

FIGURE 5.10 - Phase vitreuse aux joints de grains (800X)

Par analyse d'images nous avons évalué le pourcentage volumique occupé par la phase vitreuse et les pores pour des températures de frittage se situant entre 1500 et 1675°C (tableau 4.2). Le pourcentage de phase vitreuse ne varie pas de façon significative dans cet intervalle de températures (figures 4.9 et 4.10). La phase vitreuse semble se former complètement avant 1500°C.

Le volume occupé par les pores augmente avec la température et le temps de frittage mais la présence de pores de moins de $\approx 2\mu m$ de diamètre fausse les résultats. En effet on remarque que les pores diminus en nombre mais augmente en volume avec une augmentation de la température de frittage. Aux températures plus basses, ils sont nombreux mais certains ont un diamètre plus petit que la limite de résolution de l'analyseur d'images. La figure 5.11 montre une micrographie d'un tube de ZSC fritté à 1625°C pendant 1/2 heure. Le diamètre réel des pores est aussi modifié par l'effet de charge. Ces deux aspects expliquent l'augmentation de la porosité avec l'augmentation de la température; les gros pores à haute température sont perçus plus gros qu'ils ne sont réellement et les petits pores à basse température ne sont pas analysés.

Nous avons aussi étudié l'évolution de la grosseur des grains en fonction de la température et du temps. Les résultats sont présentés aux figures 4.11 et 4.12. Ces résultats concordent bien avec la théorie (KING76).

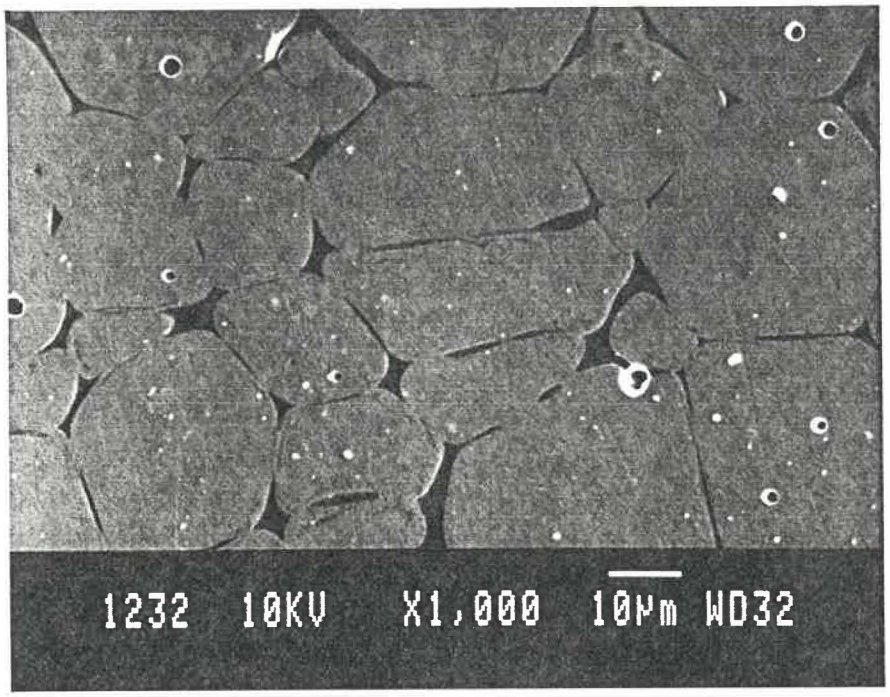


FIGURE 5.11 - Micrographie d'un tube de ZSC.

5.2.3 Analyse de la composition de la vitre et des grains

Le tableau 4.4 donne la composition de la poudre de zircone utilisée pour fabriquer les tubes. Les tableaux 4.5 et 4.6 présentent les résultats d'analyses chimiques de la matrice de zircone effectuées au microscope électronique à balayage à 10 et 15 KV respectivement.

Les résultats du tableau 4.5 ne permettent pas une analyse quantitative de CaO, c'est pourquoi nous avons effectué d'autres analyses à plus haut voltage (tableau 4.6).

Avec un voltage de 10KV nous avons effectué des analyses du centre d'un grain au centre du grain adjacent (colonnes avec * tableau 4.5). L'erreur sur la mesure, ΔC est de l'ordre de 0.0002. Le pourcentage massique de ZrO_2 est constant radialement dans les grains. Nous pouvons dire qu'il n'y a pas de perte de zircone au détriment de la phase vitreuse. On remarque aussi qu'à 1500°C il n'y a plus de Al_2O_3 et de SiO_2 dans la matrice et qu'il y a des traces de MgO pour toutes les températures étudiées.

Le rapport ZrO_2/CaO est inférieur à celui donné au tableau 4.4. Conséquemment nous pouvons dire qu'il y a une déstabilisation de la zircone et ≈2% massique de CaO se retrouve dans la phase vitreuse. Buckley (BUCK63) a trouvé que le cylclage de la zircone stabilisée entre des températures de l'ordre de 870 et 1100°C déstabilise la matrice. La diffusion de la chaux vers les joints de grains explique aussi la déstabilisation de la matrice. Cette déstabilisation peut expliquer le mauvais comportement mécanique de la matrice. Cette déstabilisation n'entraine pas de modifications des équations 5.2 à 5.5. Il y a cependant un changement dans la proportion respective des phases en présence.

Tel que dit ci-haut les résultats du tableau 4.6 permettent une analyse quantitative du pourcentage de ZrO_2 et CaO. Les rapports ZrO_2/CaO sont présentés graphiquement en fonction de la température et du temps aux figures 4.13 et 4.14. Les faibles variations s'expliquent par l'instabilité du système d'analyse. Au tableau 4.6 les résultats accumulés pendant la même période de travail sont indiqués par une même

lettre et on remarque la disparition des variations sur ces mesures.

Etant donné les limites d'analyses imposées par le volume d'intéraction, nous n'avons pas d'analyse quantitative de la phase vitreuse. Les résultats qualitatifs d'une analyse type sont données au tableau 4.7. On note la présence de ZrO_2. Cette analyse fut prise dans un échantillon fritté à 1675°C pendant 8 heures car le diamètre de certaines régions vitreuses est supérieur au volume d'intéraction. Cependant il est impossible de connaître la distance en profondeur du grain en dessous de la région vitreuse analysée ce qui explique la détection de ZrO_2.

Il est donc évident à la lumière de ces résultats que CaO diffuse dans la matrice de zircone pour former un silicate de calcium aux joints de grains (STEE86). Le silicate de calcium (ΔH_{298} = -540 kcal/mol) est plus stable que le silicate de zirconium et que le silicate de magnésium (KNAP51). Il y a aussi diffusion des cations Al^{+3} qui adoptent sûrement la composition stable suivante Al_2SiO_5 (ΔH_{298} = -649 kcal/mol). Les traces de MgO détectés dans la zircone indique que le coefficient de diffusion du MgO dans ZrO_2 est inférieur à ceux de Al_2O_3 et CaO.

CHAPITRE 6

CONCLUSIONS

- Nous ne pouvons suggérer l'utilisation de ces mini-jauges pour un usage à grande échelle. Même en améliorant le verre utilisé pour sceller les tubes il y aura toujours une perte importante. Il est possible d'améliorer la qualité des tubes en s'assurant de l'extrême pureté de la poudre de zircone stabilisée avant de les fabriquer. Il est primordial d'éviter la formation d'une phase vitreuse aux joints de grains afin d'éviter la rupture des tubes avant ou pendant le service.
- Il y a aussi matière à amélioration quant à la technique de coulée de barbotine. Un temps de débullage plus long limiterait la présence de grosses porosités. La barbotine doit être broyé trois semaines ce qui augmente les chances de contamination par le broyeur. Il serait intéressant de touver une suspension qui limite ce temps de broyage.
- L'utilisation d'une poudre plus fine permettrait un frittage des tubes à des températures plus basses ce qui diminuerait le coût de production.

- La technique utilisée pour fabriquer la zircone stabilisée est très importante. La structure cristalline des tubes en dépend. Il faut utiliser une poudre de composition uniforme.
- Etant donné le désacord des auteurs quant au diagramme d'équilibre du système ZrO_2CaO, il est nécessaire, lors de la détermination du cycle de frittage, de vérifier la structure cristalline obtenue à température ambiante par diffractométrie.
- Il est recommandé d'utiliser un catalyseur de façon à améliorer le temps de mise en équilibre.
- Il serait bon de trouver une référence interne qui ne fritte pas. La limitation est physique; le diamètre intérieur des tubes.
- Il est aussi possible d'optimiser la distribution des grains. Il pourrait en découler une amélioration de la conductivité ainsi que des propriétés mécaniques.

RÉFÉRENCES

BAKER, E.H., "Palladium Oxygen System in the Pressure Range .25-600 atm.,", Trans. Inst. Min. Metall. 93, June 1984, C64-C68.

BAKER, R., WEST, J.M., "Solid Electrolytes for Use at Steelmaking Temperatures", Journal of the Iron and Steel Institute, March 1966, 212-216.

BAUMARD, J.F., ABELARD, P., "Defect Structure and Transport Properties of ZrO_2-Based Solid Electrolytes", STZ Vol. 12, 555-571.

BOBECK, R.F., "Electrochemical Sensors for Oxygen Analysis", Chemical Engineering, July 14 1980, 113-117.

BOUREAU, G., GERDANIAN, P., "Use of a Tian-Calvet Microcalorimeter at 1300VC Direct Measurement of $h^{xM}H_{O2x}$ in the Metal-Oxygen Systems", Can. Metall. Quat., vol. 13, No. 2, 1974, 339-343.

BROOKS, R.J., PELZMANN, W.L. et KROGER, F.A., "Platinum Electrodes and Calcia-Stabilized Zirconia", J. Electro. Society, February, 1971, 185-192.

BUCKLEY, J.D., WILSON, H.H., "Destabilization of zirconia by cyclic heating", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 46, No. 10, 1963, 510.

DAMOUR, E., "Cours de verrerie", Première Partie la chimie du verre, Paris et Liège, 1929.

DIXON, J.M., et al., "Electrical resistivity of stabilized zirconia at elevated températures", J. Elctro. Society, April, 1963, 276-279.

DUCLOT, M., DÉPORTES, C., "Sur un dilatamètre-conductimètre pour pour l'étude des transformations en phase solide à haute température", Journal of Thermal Analysis, Vol. 1 (1969), 329-337.

ETSELL, T.H., FLENGAS, S.N., "The Electrical Properties of Solid Oxide Electrolytes", Chemical Reviews, 1970, Vol. 70, No. 3, p. 339-375.

FOULETIER, J., FABRY, P. et KLEITZ, M., "Electrochemical Semipermeability and the Electrode Microsystem in Solid Oxide Electrolyte Cells", J. Electrochem. Soc., February 1976, Vol. 123, No. 2, 204-213.

FRIEDMAN, L.M. et al., "Electronic Conductivities of Commercial ZrO_2 to 4 Pourcent CaO Electrolytes", Metallurgical Trans., vol. 4, 1973, 69-74.

GANTES, M., "Étude d'un capteur pour la mesure in situ de la fugacité de l'oxygène dans les gaz volcaniques", Thèse de Grenoble, 1980.

GOLDSTEIN et al., "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Plenum Press, 1984.

KINGERY et al, "Introduction to Ceramics", John Wily & Sons, New York, 1976.

KIUKKOLA, K., WAGNER, C., "Measurements on Galvanic Cells Involving Solid Electrolytes", J. Elect. Soc., Vol. 104, 1957, p. 379.

KNAPP, Van VORST, Entropies of Oxides, Silicates and Titanates, Jour. Amer. Ceram. Soc., Vol. 34, No. 1, Décembre 1951, 384-387.

KRAFTHEFER, B. et al., "Life and Performance of ZrO_2-Based Oxygen Sensors", Adv. Ceram., Vol. 12, 1984, 607-617.

KUBASCHEWSKI, O., ALCOK, C.B., "Metallurgical Thermochemistry, 5th Edition, Pergamon, 1979.

LANGLOIS, R., "Relation entre la microstructure et les propriétés de réfractaires à base de zircone", Thèse Philosophiae Doctor, Ecole Polytechnique de Montréal, Décembre 1987.

McGEEHIN, P., "The Use of Electrical Ceramic Devices to Control Internal Combustion Engines", J. of the British Ceramic Society, Vol. 80, No 2, 1981, 37-42.

MEHROTRA, G.M., et al., "Application of emf-method to determination of thermodynamic properties of slag systems", Can. Metal. Quat., Vol. 13, No. 2, 1974, 331-334.

MIYASHITA, Y., MUGITA, M., "Development and Application of Probes for Electro-Chemical Measurement of Free Oxygen Content in Liquid Steel", Nippon Koran Technical Report, Overseas #33, 1981, 47-50.

MOREY, G.W., The Properties of Glass", Reinhold Pub. Corporation, New York, 1938.

PATTERSON, J.W., "Conduction Domains for Solid Electrolytes", J. Elect. Soc., July 1971, Vol. 118, No. 7, 1033-1039.

RAMANARAYANAN, T.A., WORREL, W.L., "Liminations in the Use of Solid State Electrochemical Cells for High-Temperature Equilibrium Measurements", Can. Metall. Quaterly, Vol. 13, No. 2, 1974, p. 325.

RHODES, W.H., CARTER, R.E., "Cationic Self-Diffusion in Calcia-Stabilized Zirconia", J. of Amer. Ceram. Society, Vol. 49, No. 5, May 1966, p. 244-249.

RIVIER, M. and PELTON, A.D., "A New Slipcasting Technique for the Laboratory Fabrication of β-Alumina and Other Ceramics", Am. Ceram. Soc. Bull., 57 (2), (1978), 183-185.

SAEKI T. et al., "Development of Oxygen Sensors and their Application in Steelmaking Operations", Transactions ISIJ, Vol. 18, 1978, 501-509.

SCAIFE, P.H., SWURKELS, D.A.S. and RICHARDS, S.R., "Characterisation of Zirconia Electrolytes for Oxygen Probes Used in Steelmaking", High Temperature Science and International Journal, Vol. 8, No. 1, 1976, 31-40.

SCOTT, V.D., LOVE, G., "Quantitative Electron-Probe Microanalysis", Ellis Horwors, 1983.

SCHMALZRIED, H. et PELTON, A.D., "Two Aspects of Solid-State Thermodynamics at Elevated Temperature Point Defects and Solid-State Galvanic Cells", Annual Review of Materials Science, Vol. 2, 1972, 143-180.

STEELE, B.C.H. et SHAW, R.W., "Thermodynamic Measurements with Solid Electrolytes", Solid Electrolytes, Academic Press, 1978, 483-495.

STEELE, B.C.H. et al., "Factors Influencing the Performance of Zirconia-Based Oxygen Monitors", STZ, Vol. 3, 286-309.

TAGUCHI, H., TAKAHASHI, Y. and MIYAMOTO, H., "Effect of Milling on Slip Casting of Partially Stabilized Zirconia", J. Am. Ceram. Soc., 68(10), 1985, pp. C264-C265.

TAGUCHI, H., TAKAHASHI, Y. and MIYAMOTO, H., "Slip Casting of Partially Stabilized Zirconia", Am. Ceram. Soc. Bull., 64(2), (1985) p. 325.

TURKDOGAN, E.T., FRUEHAU, R.J., "Review of Oxygen Sensors for Use in Steelmaking and of Deoxidation Equilibria", Canadian Met. Quaterly, Vol. 11, No. 2 (1972), 371-382.

VANDERVOORT, G.F., "Metallography Principles and Practice", McGraw-Hill, 1984, p. 400-430.

WARNER, S.J., "The Free Energy of Formation of Palladium Oxide", J. Electrochem. Soc., Vol. 114, No. 1, p. 68-71, January 1967.

YANAGIDA, H., BROOK, R.J. et KROGER, F.A., "Direct Current-Voltage Characteristics of Calcia Stabilized Zirconia with Porous Platinum Electrodes", J. Elect. Soc., May 1970, 593-602.

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL
3 9334 00218983 3