UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

SONDES INDUSTRIELLES À MAGNéSIUM, À CALCIUM ET À STRONTIUM

par

Sylvain Larose
DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉTALLURGIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE

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

Janvier 1990

c Sylvain Larose

lational Library
f Canada

Canadian Theses Service

ttawa, Canada
1A 0N4

Bibliothèque nationale
du Canada

Service des thèses canadiennes

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.

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 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.

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 0-315-58930-2

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Ce mémoire intitulé:

SONDES INDUSTRIELLES À MAGNÉSIUM, À CALCIUM ET À STRONTIUM

présenté par: Sylvain Larose

en vue de l'obtention du grade de M.Sc.A.

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. Christopher W. Bale , Ph.D., président

M. Dominique L. Piron , Ph.D.

M. Arthur D. Pelton , Ph.D., directeur de recherche

SOMMAIRE

L'objectif principal de ce travail était de tester une sonde électrochimique apte à permettre la détermination des teneurs en éléments alcalino-terreux des alliages d'aluminium liquides. Les applications industrielles potentielles sont clairement établies.

Le matériau de base constituant les sondes qui furent étudiées est l'alumine-ß" au sodium, sous forme polycristalline. Il s'agit d'une phase isolante électronique et bonne conductrice des cations d'un grand nombre d'éléments, dont les alcalino-terreux. Ces derniers doivent s'incorporer d'une façon quelconque à l'interface des sondes en contact avec le système étudié; les sondes sont par conséquent classées comme "du deuxième genre" puisque le sodium demeure le corps déterminant du système de référence. Une vaste recherche bibliographique en rapport avec les propriétés des alumines-ß et des électrodes sélectives d'ions fut effectuée.

Les sondes furent produites dans nos laboratoires par la méthode de coulée en barbotine. Elles furent frittées dans un four programmable. L'ajout, à ces sondes, de tubes d'extension en alumine-α permit de les plonger profondément dans les alliages.

De nombreuses mesures furent prises dans les systèmes Al-Mg, Al-Ca et Al-Sr. Les valeurs de force électromotrice en fonction du logarithme

de la composition donnent, sur plusieurs ordres de compositions, des droites dont la pente est très rapprochée de la valeur découlant de la relation de Nernst. Quoique la période de stabilisation de la f.é.m. après un brusque changement de composition fut relativement longue (souvent 10 minutes), la variation des valeurs à l'équilibre fut faible (± 1 à ± 3 mV).

Des expériences d'interférence dans le système Al-Mg-Na laissent supposer qu'une phase autre que l'alumine-ß" est aussi présente sur la surface externe des sondes. À partir du modèle de phase mixte de Eisenman et du modèle de phases disparates de Morf, la f.é.m. obtenue est décrite comme étant un potentiel mixte dû à l'alumine-ß" d'une part et à une phase ne répondant qu'au sodium d'autre part. Cette dernière est probablement de l'alumine-ß formée à un moment quelconque de la préparation des sondes. L'étude d'une diffraction RX, une caractérisation microscopique et l'allure générale des résultats de mesure de force électromotrice obtenus pour les autres systèmes supportent cette hypothèse.

Des sondes d'alumine-ß ont été immergées dans les alliages Al-Mg. Elles ne répondirent pas au magnésium, même dans des alliages avec 28% poids Mg.

Les sondes d'alumines-ß" furent testées dans des alliages Al-Na. Le potentiel résultant se situe près de la droite de Nernst des

expériences réalisées par Dubreuil avec l'alumine-ß dans les mêmes alliages. Comparativement à l'alumine-ß, l'alumine-ß" semble souffrir plus des effets interférents.

Des problèmes spécifiques dus aux méthodes d'analyse des échantillons d'alliages d'aluminium par spectrométrie d'absorption atomique et par activation neutronique furent identifiés. Les avantages propres à chacune des méthodes sont également mentionnés.

Les résultats de ce travail sont importants de plusieurs points de vue. D'abord, ils indiquent que l'alumine-ß" au sodium peut être utilisée en tant que matériau constituant de sondes électrochimiques permettant de déterminer les teneurs en éléments alcalino-terreux dans les alliages d'aluminium liquides à une température de près de 730 °C. Les teneurs où une réponse satisfaisante des sondes fut obtenue sont: 0.1 à 3% poids en magnésium; 0.002 à 1% poids en calcium; 0.02 à 0.27% poids en strontium. Ces sondes pourraient être utilisées dans les alliages industriels Al-1% poids Mg et Al-0.02% poids Sr. La phénoménologie responsable du comportement des sondes est identifiée comme étant un échange ionique entre les ions sodium et les ions bivalents à la surface de l'alumine-ß". Les résultats des expériences d'interférence sont expliqués par la combinaison de deux modèles théoriques. Aussi, il est démontré que l'alumine-ß", dû à sa sensibilité aux interférences, répond moins bien au sodium que l'alumine-ß.

ABSTRACT

The principal objective of this research was to investigate the applicability of an electrochemical probe in the analysis of alkaline earth metals in liquid aluminium alloys. The demand in the industry for a suitable method to monitor the content of alkaline earth metals in liquid aluminium alloys has been clearly established.

The primary part of the probe was Na-ß" alumina which is a good ionic conductor but a poor electronic conductor. Na-ß" alumina is known to be an excellent conductor of cations including several cations of the alkaline earth family. The alkaline earth cations have to be incorporated in some way on to the surface of ß"-Alumina. Na^+ is the determining species of the reference system. Consequently the probe is of the "second kind". Extensive literature review on the properties of ß-Aluminas and on ion selective electrodes has been conducted.

The probes were prepared by slip casting and sintering in our laboratories. Sleeves of α-Alumina were attached to ß"-Alumina. These allow the introduction of the probe in the liquid aluminium alloys.

A number of measurements were performed in the Al-Mg, Al-Ca and Al-Sr systems. The plots of the electromotive force plotted against the logarithm of many orders of composition were straight lines (within experimental scatter). The values of the slopes of these lines were in

good agreement with the values predicted by the Nernst Equation. Although the time for stabilization of the emf after a large change in composition was relatively long (often 10 minutes), the variation in the equilibrium values was slight (± 1-3 mV).

Investigations were also carried out in Al-Mg-Na alloys. The results indicate the presence of a second phase on the surface of ß"-Alumina. Using the mixed phase model of Eisenman and the patchwork model of Morf, the emf is described as a mixed potential. One contribution to the emf comes from ß"-Alumina whereas the other comes from a second phase which can conduct Na^{+} ions but not Mg^{+2} ions. This latter phase could be ß-Alumina which was formed at some stage of preparation of the probes. Results from X-Ray diffraction, analytical scanning electron microscopy, and the results of the emf experiments performed on the other systems support this hypothesis.

Experiments conducted with ß-Alumina probes immersed in Al-Mg alloys showed that these probes do not respond to Mg even in alloys with 28 w% Mg.

ß"-Alumina probes were used to study the Al-Na system. The results using these probe are in good agreement with the Nernst law and also agree with the values obtained by Dubreuil using ß-alumina probes in the Al-Na system compared to ß-alumina, ß"-alumina seems to be more prone to interference effects.

With regard with the analysis of aluminium alloys samples, specific problems in atomic absorption spectrometry and neutron activation analytical techniques have been identified. The advantages of these methods have also been explained.

The results of the present work are important in many regards. They indicate that Na^+-ß"-alumina can be used as solid electrolyte material for electrochemical probes that allow the determination of alcaline-earth content of liquid aluminium alloys at temperatures near 730 °C. The alkaline-earth compositions at which a satisfactory response of the probes was observed are: 0.1 to 3 weight % in magnesium, 0.002 to 1 weight % in calcium and 0.02 to 0.27 weight % in strontium. These probes could be used for the following industrial allows: Al-1 weight % Mg and Al-0.02 weight % Sr. The process responsible for the behavior of the probe is identified as the ionic exchange between sodium ions and divalent ions at the surface of ß"-alumina. The results obtained from the interference experiments are explained with the aid of two theoretical models. Also, it has been demonstrated that ß"-alumina is not as good as ß-alumina as a sodium sensor, due to the fact that the former material is more affected by interference effects that the latter one.

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier toutes les personnes qui ont contribué au bon déroulement de ce travail. Il n'est malheureusement pas possible de n'oublier aucune de celles-ci. Je mentionnerai tout de même les premiers noms qui me viennent à l'esprit.

Je dois d'abord exprimer ma gratitude envers le Dr. Arthur D. Pelton pour l'appui intellectuel et moral qu'il m'a donné au cours des dernières années et ce, même hors des heures régulières de travail. Je le remercie également de m'avoir insufflé le goût de la recherche scientifique.

Merci au Dr. Alain Dubreuil, qui m'a bien initié au type d'expérience que j'ai eu à réaliser et qui m'a fait part d'importantes considérations théoriques.

Merci à Christiane St-Pierre pour sa rapidité fulgurante à entrer sur traitement de texte les derniers chapitres de ce mémoire qui lui sont parvenus tardivement.

Merci au Dr. Christopher W. Bale pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour son dynamisme stimulant.

Merci au Dr. Dominique L. Piron pour les notions d'électrochimie qu'il m'a communiquées ainsi que pour ses bons conseils, son attitude

toujours des plus amicales et sa jovialité sans pareil.

Merci au Dr. Michel Rigaud pour les bonnes informations qu'il m'a transmises pendant le cours "Matériaux" et le cours "Céramiques".

Merci au Dr. Frank Ajersch pour m'avoir prêté une partie de son équipement et pour son enseignement des considérations cinétiques.

Merci au Dr. Anthony Petric pour m'avoir appris à fabriquer les tubes d'alumine-ß" ainsi que pour les discussions relatives à ce matériau.

Merci au Dr. Gunnar Eriksson pour les conversations sur la stabilité des oxydes.

Merci à Wu Ping pour m'avoir fait part de données thermodynamiques.

Merci à Subodh Mhalsalkar pour m'avoir aidé à traduire le sommaire.

Merci aussi au Dr. Michel Gauthier et au Dr. Michel Kleitz pour les discussions scientifiques.

Mille mercis à Wu Jianzhong pour m'avoir gracieusement donné quelques-uns de ses tubes d'alumine-ß pour me permettre de complémenter les expériences d'interférence.

En rapport avec la caractérisation des électrolytes solides avant et après utilisation, merci pour l'aide précieuse que m'ont apportée Héberto Balmori, Jean Claudinon, Mario Caron, Sophie Boisvert et Jacques Desrochers.

Jacques m'a également donné un bon coup de main pour la préparation des figures définitives. Michel Blais en a fait autant.

Merci à Johanne Gaulin, qui semble avoir une touche magique pour résoudre les problèmes les plus divers de ceux qui ont affaire avec elle.

Merci à Lucien Gosselin pour son aide technique exceptionnelle. Merci aussi à André Désilets pour sa bonne contribution sur ce même plan. Merci aux autres membres du département de génie des matériaux.

Merci à Christian Dallaire et Victor Kubat du Laboratoire de géochimie analytique et à Jean St-Pierre de l'Institut de génie énergétique pour les échanges profitables concernant les méthodes d'analyse.

Merci à Isabel De Sousa pour l'aide qu'elle m'a apportée à certains moments "critiques" de mes expériences.

Merci à Marc Sider pour les discussions "électrochimiques".

Merci à Malik Hammadouche et à Stéphane Gendron qui ont travaillé, eux aussi, à des heures inhabituelles et qui furent donc présents pour me dépanner lors de certaines expériences.

Enfin, merci, surtout, à ma famille pour son appui fiable au cours de toutes ces années universitaires.

L'aide financière provenant d'une bourse du fonds FCAR a été grandement appréciée.

L'aluminium fut un don de l'Alcan. Certaines analyses ont été effectuées gratuitement par la compagnie Reynolds.

TABLE DES MATIÈRES

PAGE

SOMMAIRE iv

ABSTRACT vii

REMERCIEMENTS x

LISTE DES FIGURES xix

INTRODUCTION 1

a) Alliages d'aluminium et d'éléments alcalino-terreux 1

b) Grandes lignes du travail 2

CHAPITRE 1: HISTORIQUE ET CARACTÉRISTIQUES GÉNÉRALES DES CONDUCTEURS SUPERIONIQUES 4

1.1 Conducteurs superioniques 4

1.2 Un peu d'histoire 4

1.3 Caractéristiques générales 7

1.4 Classification des électrolytes solides 11

1.4.1 Comparaison de divers types d'électrolytes solides 11

1.4.2 Conducteurs d'ions oxygène 11

1.4.3 Conducteurs d'ions sodium 14

1.4.4 Conducteurs d'ions argent 14

1.4.5 Conducteurs d'ions cuivre 14

PAGE

1.4.6 Conducteurs d'ions lithium 18

1.4.7 Conducteurs d'ions fluor 18

1.4.8 Conducteurs mixtes (électrons + ions) 22

1.4.9 Conducteurs polymériques 23

CHAPITRE 2: APPLICATIONS 25

2.1 Sondes électrochimiques 25

2.1.1 Dérivation de la loi de Nernst 25

2.1.2 Détermination des potentiels chimiques, des activités thermodynamiques ou des tensions de vapeur (pressions partielles) 28

2.1.2.1 Sondes électrochimiques du premier genre: théorie 29

2.1.2.2 Sondes électrochimiques du premier genre: exemples 40

2.1.2.3 Sondes électrochimiques du deuxième genre: théorie 43

2.1.2.4 Sondes électrochimiques du deuxième genre: exemples 45

2.2 Détermination de propriétés cinétiques de matériaux 46

2.3 Filtres 46

2.4 Batteries 47

2.5 Autres applications 48

CHAPITRE 3: ALUMINES-ß 50

3.1 Composition 50

PAGE

3.1.1 Composition de l'alumine-ß au sodium 50

3.1.2 Compositions des alumines-ß', ß", ß'" et ß""
au sodium 51

3.2 Structure 51

3.2.1 Structure de l'alumine-ß au sodium 51

3.2.2 Structure de l'alumine-ß" au sodium 57

3.3 Alumines-ß et ß" échangées 58

3.3.1 Propriétés d'échange de l'alumine-ß 58

3.3.1.1 Échanges ioniques dans les sels fondus 58

3.3.1.2 Échange en solution aqueuse 60

3.3.1.3 Échange avec une phase gazeuse . . . 60

3.3.1.4 Changements des constantes de réseau 60

3.3.2 Propriétés d'échanges de l'alumine-ß" 61

3.3.2.1 Méthodes d'échange 62

3.3.2.2 Substitution du sodium par des
éléments alcalino-terreux 63

3.4 Conduction dans les alumines-ß et ß" 64

3.4.1 Conduction dans l'alumine-ß 64

3.4.2 Conduction dans l'alumine-ß" 68

3.5 Stabilité des alumines-ß et ß" 71

3.5.1 Stabilité de l'alumine-ß 71

3.5.2 Stabilité de l'alumine-ß" 74

CHAPITRE 4: THÉORIE DES ÉLECTRODES SÉLECTIVES D'IONS . . 77

4.1 Interférence 79

PAGE

4.2 Notes concernant les alumines-ß 95

CHAPITRE 5: ÉLECTRODES DE RÉFÉRENCE 99

CHAPITRE 6: SYSTÈME DE RÉFÉRENCE CHOISI ET SYSTÈMES ÉLECTROCHIMIQUES ÉTUDIÉS 104

CHAPITRE 7: FABRICATION DES SONDES 110

CHAPITRE 8: DÉROULEMENT DES EXPÉRIENCES DE MESURE DE FORCE ÉLECTROMOTRICE 113

CHAPITRE 9: RÉSULTATS 115

9.1 Analyse des résultats 115

9.1.1 Système Al-Na 128

9.1.2 Systèmes Al-Mg et Al-Mg-Na 130

9.1.2.1 Expériences sans addition volontaire de sodium pur 130

9.1.2.2 Expériences avec addition volontaire de sodium pur 133

9.1.2.3 Caractérisation microscopique 137

9.1.3 Système Al-Ca 139

9.1.4 Système Al-Sr 139

CHAPITRE 10: APPLICATIONS 142

CHAPITRE 11: RECHERCHES FUTURES 143

CONCLUSION 146

RÉFÉRENCES 149

ANNEXES 176

A: Composition de l'aluminium à pureté > 99.6% 177

PAGE

B: Composition de l'aluminium à pureté > 99.9% 178

C: Valeurs numériques des résultats des expériences . 179

D: Méthodes d'analyse (incluant la description de la préparation des échantillons) 188

LISTE DES FIGURES

		PAGE
1.1	Conductivités de certains électrolytes solides . .	12
1.2	Conductivités de solides conducteurs d'ions oxygène	13
1.3	Domaines électrolytiques de deux conducteurs d'ions oxygène	15
1.4	Conductivités de solides conducteurs d'ions sodium	16
1.5	Conductivités de solides conducteurs d'ions argent	17
1.6	Conductivités de solides conducteurs d'ions cuivre	19
1.7	Conductivités de solides conducteurs d'ions lithium	20
1.8	Conductivités de solides conducteurs d'ions fluor .	21
2.1	Cellule galvanique constituée d'une sonde électrochimique du premier genre	31
2.2	Variation des potentiels dans la région d'une membrane électrolytique	38
3.1	Diagrammes d'équilibre ternaires des alumines-ß . .	52
3.2	Mailles élémentaires des principales alumines-ß . .	54
3.3	Empilement dans les principales alumines-ß	55
3.4	Première figure représentant le plan de conduction	56
3.5	Deuxième figure représentant le plan de conduction	66
3.6	Valeurs des conductivités expérimentales de quelques alumines-ß"	70
3.7	Diagramme de phases binaires de l'alumine-ß selon Weber et Venero	73

PAGE

4.1 Possibilités de réponses d'une membrane de chlorure d'argent calculées suivant divers modèles phénoménologiques d'interférence 92

5.1 Analogue électrique de la double couche 99

5.2 Analogue électrique d'une pile galvanique 99

6.1 Proportions relatives des sels constituant la référence 104

6.2 Résultats de Dubreuil pour des expériences effectuées sur le système Al-Na à l'aide de sondes d'alumine-ß 108

9.1 Résultats des expériences effectuées sur le système Al-Na 116

9.2 Résultats des expériences effectuées sur le système Al-Mg 117

9.3 Résultats des expériences effectuées sur le système Al-Ca 118

9.4 Résultats des expériences effectuées sur le système Al-Sr 119

9.5 Première expérience d'interférence: sondes d'alumine-ß" 120

9.6 Deuxième expérience d'interférence: sondes d'alumine-ß" 121

9.7 Première expérience d'interférence: sondes d'alumine-ß 122

PAGE

9.8 Deuxième expérience d'interférence: sondes d'alumine-ß 123

9.9 Photos de caractérisation au microscope électronique à balayage 124

a) Surface d'une sonde d'alumine-ß" ayant été utilisée dans un alliage Al + 1% poids Mg 124

b) Vue en coupe de la paroi d'une sonde d'alumine-ß ayant été utilisée dans un alliage Al + 28% poids Mg 124

c) Idem photo précédente 125

d) Vue en coupe d'une paroi complète d'alumine-ß" ayant été utilisée dans un alliage Al + 1% poids Mg 125

9.10 Interprétation graphique des résultats des expériences d'interférence 126

INTRODUCTION

A) Alliages d'aluminium et d'éléments alcalino-terreux

Du magnésium est ajouté pour améliorer les propriétés mécaniques des cannettes d'aluminium. La teneur en magnésium des bouts diffère de celle de la partie cylindrique (à cause que les propriétés mécaniques désirées pour l'une et l'autre de ces parties sont différentes). Lors du procédé de recyclage de ces cannettes, un alliage fondu ayant une teneur intermédiaire en magnésium est obtenu. Cette teneur est par la suite réduite grâce à un procédé au chlorure (Dubreuil, 1989).

Dans les alliages Al-Si, l'addition de strontium fait graduellement passer la microstructure d'un aspect lamellaire à un aspect fibreux. Lors de la solidification, le strontium s'incorpore à la fois à la phase "Al" et à la phase "Si" mais plus à la dernière qu'à la première (par unité de poids de phase). Cette modification permet d'éviter la sévère tendance à la fracture intergranulaire par fatigue qui caractérise la première structure. L'industrie ajoute de 0.003 à 0.02% poids de strontium dans ses alliages Al-Si pour augmenter les limites élastiques de résistance à la traction et à la torsion ainsi que la limite d'élongation élastique (Closset, 1988; Sigworth, 1988; Smith, 1988; Kotte, 1985). L'addition de strontium fait également diminuer la porosité des alliages Al-Si. L'avantage du strontium sur le sodium en tant qu'élément modificateur de structure réside dans le fait que, dans

les alliages liquides, le premier se volatilise beaucoup moins rapidement que le deuxième, permettant de ce fait un meilleur contrôle de sa teneur lors du procédé d'élaboration.

L'ajout de 0.005 à 0.015% poids de strontium fait également en sorte que les propriétés des alliages Al-Mg-Si sont améliorées (Closset et Gruzleski, 1982).

L'industrie manifeste son intérêt relativement au développement possible d'une sonde électrochimique (à partir de laquelle on obtiendrait un potentiel électrique) qui permettrait d'obtenir en tout moment une valeur instantanée de la teneur de l'alliage en ses éléments alcalinos-terreux. La sonde pourrait être reliée à un système informatique, rendant possible l'automatisation des procédés d'élaboration ou de recyclage des alliages.

Du point de vue scientifique, il est aussi intéressant d'observer le fonctionnement de ces sondes et d'analyser les phénomènes électrochimiques qui entrent en jeu.

B) Grandes lignes du travail

L'objet de ce travail fut de mettre au point une telle sonde électrochimique, de vérifier son bon fonctionnement et d'identifier les conditions dans lesquelles on observe un comportement reproductible.

Plusieurs sondes furent testées dans plusieurs alliages (mais les sondes ne furent pas réutilisées après avoir été retirées d'un alliage liquide).

La partie "active" de la sonde est composée d'alumine bêta" (ß"), un aluminate de sodium (Dubreuil et Pelton, 1987).

Des mesures furent effectuées dans les alliages liquide Al-Na, Al-Mg, Al-Ca, Al-Sr et Al-Na-Mg. Dans le premier cas, la réponse de la sonde fut comparée à celle d'une sonde à base d'alumine bêta (Dubreuil et Pelton, 1985). Dans le dernier cas, l'interférence entre le sodium et le magnésium au niveau de la sonde fut étudiée par le biais de son effet sur la force électromotrice relevée.

Les résultats obtenus de ces expériences furent utilisés pour tenter d'expliquer la phénoménologie à la base du fonctionnement de la sonde.

CHAPITRE 1

HISTORIQUE ET CARACTÉRISTIQUES GÉNÉRALES DES CONDUCTEURS SUPERIONIQUES

1.1 - Conducteurs superioniques

Les conducteurs superioniques sont des matériaux solides dont les conductivités ioniques sont de l'ordre de grandeur de celles des électrolytes aqueux et des sels fondus.

Cette propriété découle d'une structure particulière dans laquelle une espèce ionique se caractérise par sa très grande mobilité alors que les autres éléments du réseau demeurent solidement fixés à leurs sites cristallins (Salomon, 1979; Boyce et Hayes, 1979; Van Gool, 1978).

1.2 - Un peu d'histoire

L'histoire des conducteurs ioniques solides débuta en 1834 lorsque Faraday nota que la résistance au passage du courant électrique de certains matériaux solides (tels Ag_2S à 170 °C et PbF_2 à 500 °C) diminuait avec l'augmentation de la température, contrairement au comportement habituellement observé pour les autres solides. Des expériences furent ensuite réalisées, portant sur AgI et des verres. En 1900, Nernst produisit le matériau ZrO_2 additionné de 15% poids de Y_2O_3 et l'utilisa

comme élément rayonnant d'une lampe électrique. Il suggéra que ce matériau était conducteur des ions oxygène. En 1914, Tubandt et Lorenz découvrirent que la conductivité de AgI, à 147 °C, augmentait soudainement d'environ six ordres de grandeur comparativement à la valeur à la température de la pièce et que, au point de fusion, la conductivité du solide était supérieure à celle du liquide. En 1923, Joffé introduisit les concepts d'ions interstitiels et de lacunes par lesquels la théorie des défauts dans les solides pris son envol. En 1926, Frenkel fut le premier à établir des équilibres de réactions quasi-chimiques avec les interstitiels et les lacunes. En 1930, Wagner et Schottky découvrirent le "défaut de Schottky" dans les halogénures alcalins et traitèrent de la thermodynamique des défauts dans les solides. Ces recherches constituèrent le point de départ de la théorie de la conductivité ionique dans les solides. En 1931-32, Tubandt et al., en 1933, Jost et Schweitzer et en 1933-34, Wagner mesurèrent des nombres de transport (σ cationique/σ totale ou σ anionique/σ totale). Wagner démontra alors que Ag_2S est un conducteur mixte, c'est-à-dire conduisant à la fois par migration électronique et par migration ionique. En 1934, Strock étudia la structure α de AgI (phase stable aux températures supérieures à 147 °C). Les intensités des lignes observées alors sur les clichés de diffraction RX Debye indiquèrent que les ions Ag^+ étaient presque libres de se déplacer dans les trois dimensions, suggérant un sous-réseau à l'état "quasi-liquide". Ce modèle est aussi supporté par la faible valeur de l'entropie de fusion de AgI (11.3 J/mol•K comparativement à environ 24 J/mol•K pour les autres halogénures

alcalins) et par le changement d'entropie associé à la transformation de phase à 147 °C (14.5 J/mol•K). Il est utile de noter ici (au détriment de l'ordre chronologique) que des résultats de diffractions effectuées dans les années soixante-dix indiquèrent que les ions Ag^+ se situent préférentiellement dans des sites de forme ellipsoïdale centrés dans les sites tétrahédriques et s'étendant dans la direction <100> vers les sites octahédriques adjacents. La déviation "r.m.s." de la position des ions relativement à leur position moyenne fut évaluée à 0.4 Å à 250 °C, ce qui appuie la notion de l'important désordre structural du sous-réseau cationique.

En 1943, Wagner expliqua de façon satisfaisante le mécanisme de conduction pour les zircones stabilisées. L'addition de CaO, Y_2O_3 ou MgO au matériau ZrO_2 produit des lacunes aux sites oxygène. Pour un ion calcium se fixant sur un site zirconium, par exemple, seulement un ion oxygène se fixe sur un site oxygène, laissant un site vacant qui contribuera à la conduction anionique. En 1957, les zircones stabilisées furent utilisées par Kiukkola et Wagner pour déterminer les variations d'enthalpie associées à des réactions chimiques à haute température.

Au cours des années soixante, les études portèrent surtout sur les conducteurs d'ions argent (notamment à température ambiante: Ag_3SI et $RbAg_4I_5$) et sur les alumines-ß conductrices d'ions sodium et d'ions échangés.

En 1973, l'augmentation du prix du pétrole eut un effet catalyseur sur les recherches effectuées sur les électrolytes solides. La raison est que ces matériaux trouvent plusieurs applications dans les systèmes de conversion et de stockage de l'énergie, telles qu'énumérées dans une section subséquente. De cette époque jusqu'à aujourd'hui, les études ont porté sur des électrolytes solides cristallins et amorphes (verres et polymères) (Takahashi, 1989; Schreiber et Huggins, 1989; Huggins, 1989; Rickert, 1982; Van Gool, 1978; Collongues et al., 1984; Kane, 1979).

1.3 - Caractéristiques générales

Les caractéristiques habituelles des matériaux superioniques sont une conductivité ionique élevée ($\sigma \geq 10^{-1}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$), une faible énergie d'activation ($\sim 10^{-1}$ eV), une structure "ouverte" du cristal, c'est-à-dire un réseau de sites vacants rapprochés et accessibles à l'espèce conductrice (il doit donc y avoir plus de sites vacants similaires énergétiquement que d'ions conducteurs, le degré de vacance variant de 1% à plus de 50%) ainsi que des effets dynamiques et collectifs tels l'absence de modes de réseaux optiques bien définis, un pic dans le domaine de l'infra-rouge de la dépendance en fréquence de la conductivité, des préfacteurs inhabituels de résonnance magnétique nucléaire, des transitions de phase et une forte tendance des ions mobiles à se trouver entre les sites accessibles. La dernière propriété fait en sorte que le temps écoulé lors du passage d'un ion d'un site à un autre n'est pas négligeable devant le temps de résidence à un site

donné. La fréquence de saut est donnée par la relation

$$\nu = \nu_0 \exp (- \Delta G_m/K_B T) \qquad [1.1]$$

où ν_0, la "fréquence tentative", est ordinairement comparable à la fréquence des phonons et est souvent modélisée par la fréquence d'oscillation de l'ion à l'intérieur de son site cristallin. ΔG_m, K_B et T représentent respectivement l'énergie d'activation pour la migration, la constante de Boltzmann et la température en K. L'enthalpie de migration est minimale pour les ions dont le diamètre est de l'ordre de celui des tunnels de conduction. Les plus petits ions sont facilement piégés par les puits de potentiel du cristal alors que les plus gros ne peuvent pas pénétrer dans les tunnels. Les ions de diamètre optimal sont caractérisés par une énergie potentielle approximativement constante le long des tunnels, l'énergie attractive de polarisation (de Van der Walls) étant à peu près égale à celle de répulsion due au recouvrement partiel des orbitales électroniques, la variation de l'énergie électrostatique Coulombienne étant pour sa part négligeable devant les variations des deux autres types d'énergie lorsqu'il n'y a pas d'ions fortement chargés parmi les espèces fixées aux sites cristallins le long des tunnels.

La constante de diffusion s'exprime comme

$$D = \nu a_0^2 = \nu_0 a_0^2 \exp (- \Delta G_m/K_B T) \qquad [1.2]$$

où a_0 est la distance de saut.

La conductivité s'obtient par la relation d'Einstein

$$\sigma = n\ (Ze)^2\ D/K_B\ T \qquad [1.3]$$

où n et Ze représentent respectivement la densité volumique des ions qui diffusent et la charge électrique d'un ion.

Des études de diffraction Raman et de diffraction de neutrons ont mis en évidence le désordre structural caractéristique des phases superioniques. Les techniques de résonnance magnétique nucléaire et de résonnance paramagnétique électronique ont été utilisées pour étudier le mouvement ionique dans les électrolytes solides.

Pour certains conducteurs superioniques (e.g. AgI, CuI et Li_2SO_4), une transition de phase du premier ordre de type ordre-désordre a été clairement mise en évidence. Cette transformation s'accompagne d'une chaleur latente, d'une valeur très élevée de la chaleur spécifique et d'une augmentation soudaine de la valeur du coefficient de diffusion. Pour d'autres conducteurs superioniques (e.g. PbF_2), la transition ordre-désordre s'effectue plutôt sur un certain intervalle de température.

Dans les deux cas, la transition implique la destruction de l'ordre d'un sous-réseau ionique. À des basses températures, tous les ions se

trouvent à des sites de réseau bien définis et sont très peu mobiles. Aux températures supérieures à la transition, une espèce ionique se retrouve en grande quantité à des sites interstitiels, de sorte qu'une phase superionique se caractérise de façon structurale en termes de sous-réseaux mobile et immobile. Le dernier sous-réseau n'est pas rigide puisque les espèces qui le constituent vibrent thermiquement. Cependant, les atomes demeurent à leurs sites respectifs et ne contribuent point à la conduction. La position de ces atomes définit les sites par lesquels les ions mobiles diffusent. La conductivité du sous-réseau mobile étant semblable à celle d'un électrolyte liquide, celui-ci est parfois désigné comme étant un sous-réseau liquide.

Certains électrolytes solides cristallins ne contiennent pas un tel sous-réseau désordonné. Ce sont des solides ioniques avec des défauts ponctuels dilués. Généralement, pour ces matériaux, la conductivité est faible et l'enthalpie de migration élevée (e.g. halogénures alcalins). Ces matériaux ne sont pas appelés "conducteurs superioniques" parce que les ions, en plus de l'énergie de migration, requièrent une énergie de formation de défaut (quelques eV) pour pouvoir assurer la conduction. Ils ne sont utilisables qu'à très haute température.

Malgré leurs conductivités plus faibles que celles des conducteurs superioniques cristallins, les verres et les polymères électrolytes solides sont avantageux en regard de leur plus grande plasticité, l'isotropie de leur conduction et l'absence de grains.

Enfin, mentionnons que pour certaines applications, on souhaite que les électrolytes solides aient la conductivité électronique la plus faible possible alors que pour d'autres, on tente de développer des matériaux avec des valeurs élevées de ces deux types de conductivité (Schulz, 1983; Rahman et Vashishta, 1983; Salamon, 1979; Boyce et Hayes, 1979; Richards, 1979; Sato, 1977; Huggins, 1978; Kennedy, 1981; Collongues et al., 1984; Bates et al., 1982; Whittingham, 1989; Ratner et Shriver, 1989; Hagenmuller, 1989; West, 1984).

1.4 - Classification des électrolytes solides

1.4.1 - Comparaison de divers types d'électrolytes solides

La liste des électrolytes solides qui suit ne se veut pas exhaustive mais plutôt indicatrice de la variété des matériaux étudiés à ce jour. La figure 1.1 présente les conductivités de quelques-uns des plus importants électrolytes solides en fonction de la température ou de l'inverse de la température, respectivement. À titre de comparaison, la conductivité d'une solution d'acide sulfurique est représentée dans la figure (Rickert, 1982).

1.4.2 - Conducteurs d'ions oxygène

La figure 1.2 présente la dépendance en température de la conductivité de certains conducteurs d'ions oxygène des plus utilisés.

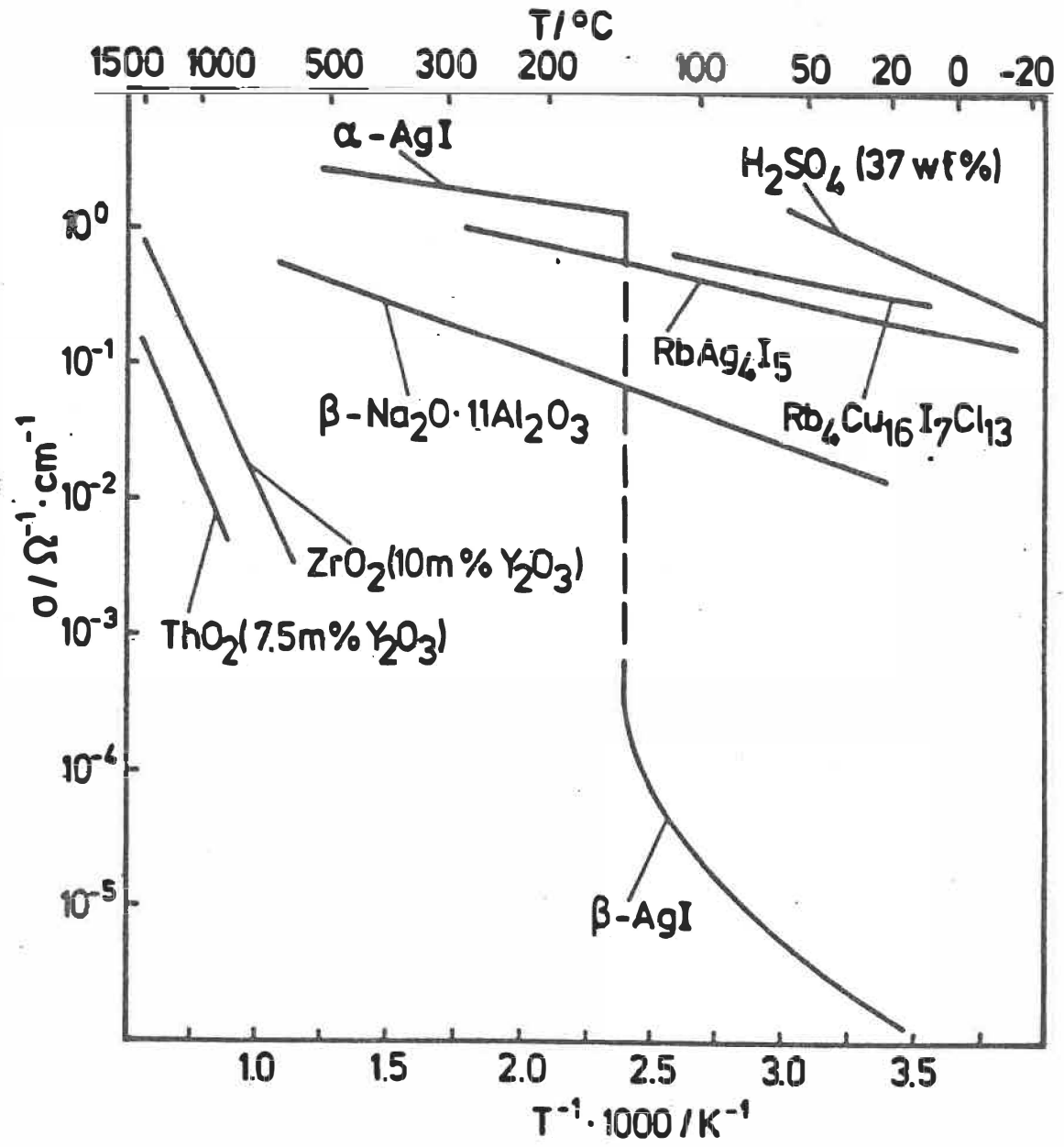


Figure 1.1: Conductivités de certains électrolytes solides

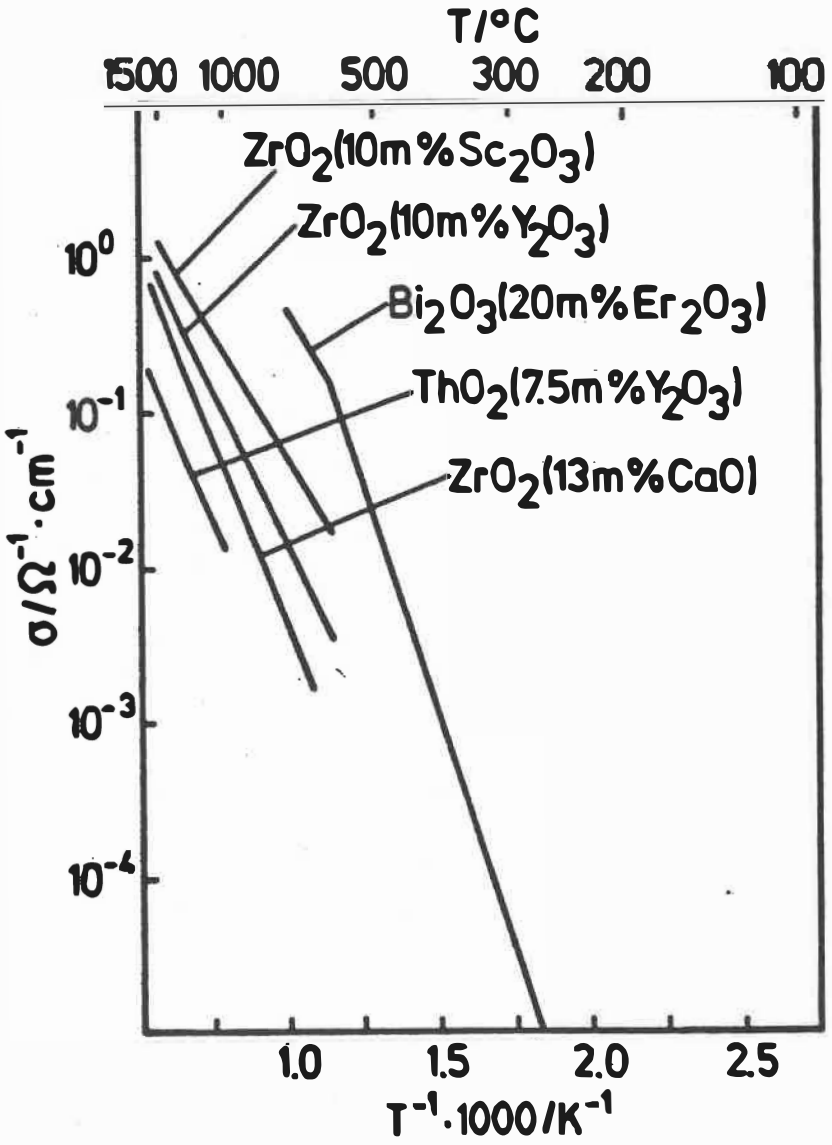


Figure 1.2: Conductivités de solides conducteurs d'ions oxygène

La figure 1.3 indique les domaines électrolytiques de ZrO_2 (15% mol. CaO) et de ThO_2 (15% mol. $YO_{1.5}$). Le domaine électrolytique d'un matériau est défini comme étant le lieu sur un diagramme log P_{O2} vs. 1/T où la valeur de la conductivité ionique excède 99% de la valeur de la conductivité totale (ionique + électronique) (Rickert, 1982; Worrell, 1977; Dell et Hooper, 1978).

1.4.3 - Conducteurs d'ions sodium

La figure 1.4 présente la dépendance en température de quelques conducteurs d'ions sodium. Les caractéristiques des alumines bêta seront traités en détails dans une section suivante (Rickert, 1982; West, 1984; Whittingham, 1979; Hong, 1977).

1.4.4 - Conducteurs d'ions argent

Les conducteurs d'ions argent du type α-AgI sont les électrolytes solides dont on a rapporté les conductivités ioniques les plus élevées. La figure 1.5 présente la dépendance en température de quelques conducteurs d'ions argent (Rickert, 1982; Kasper, 1978; Owens et al., 1977).

1.4.5 - Conducteurs d'ions cuivre

Certains conducteurs d'ions cuivre montrent une très grande

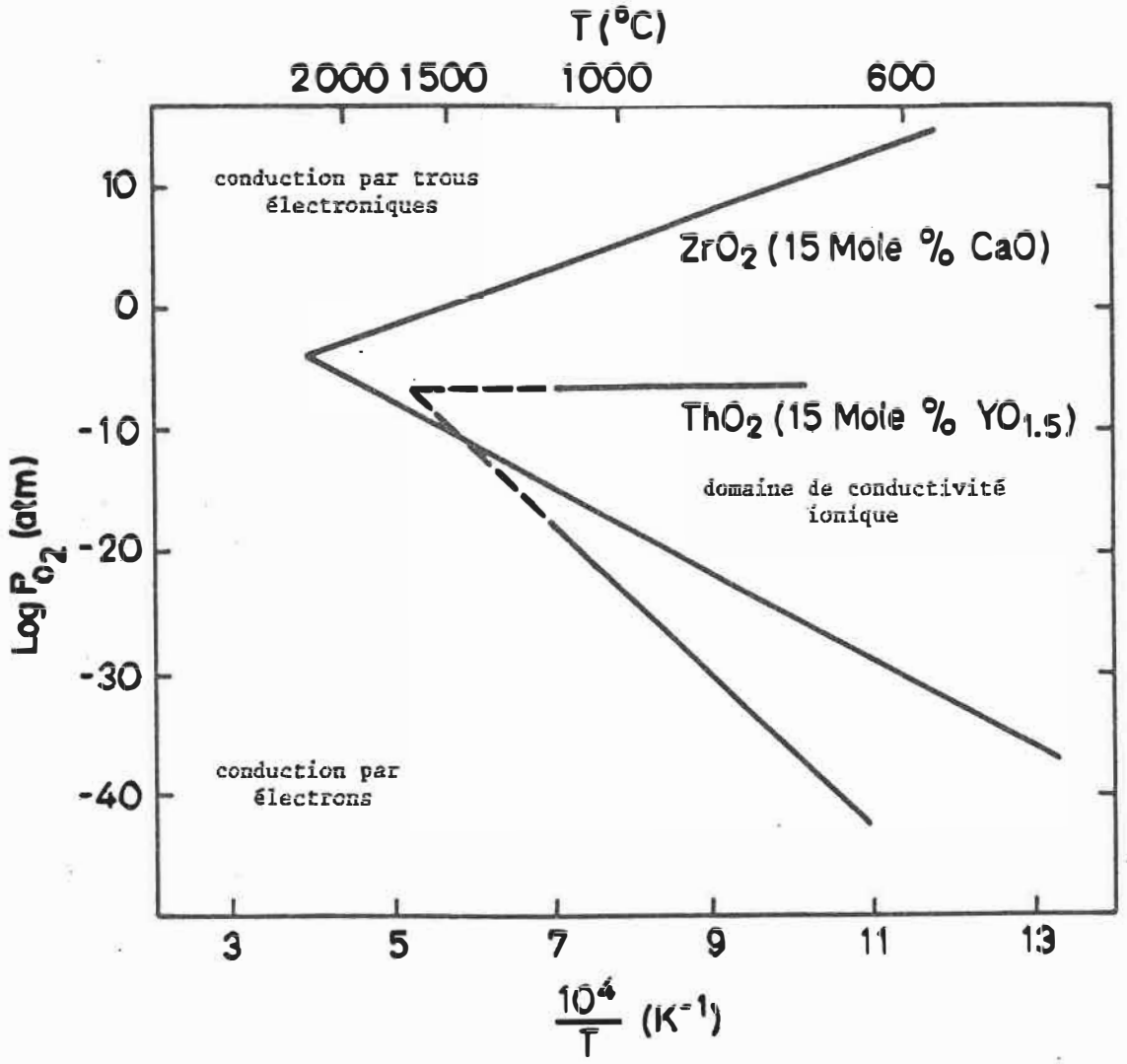


Figure 1.2: Domaines électrolytiques de deux conducteurs d'ions oxygène

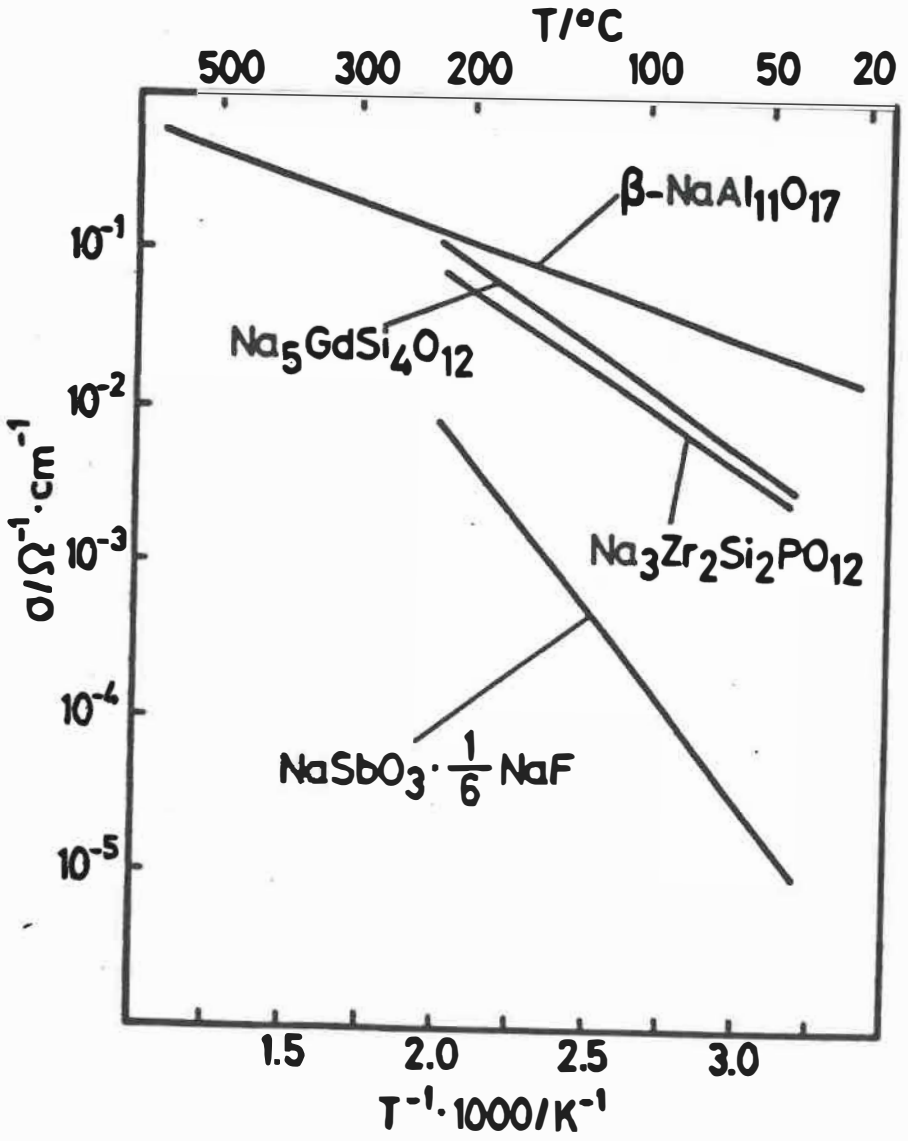


Figure 1.4: Conductivités de solides conducteurs d'ions sodium

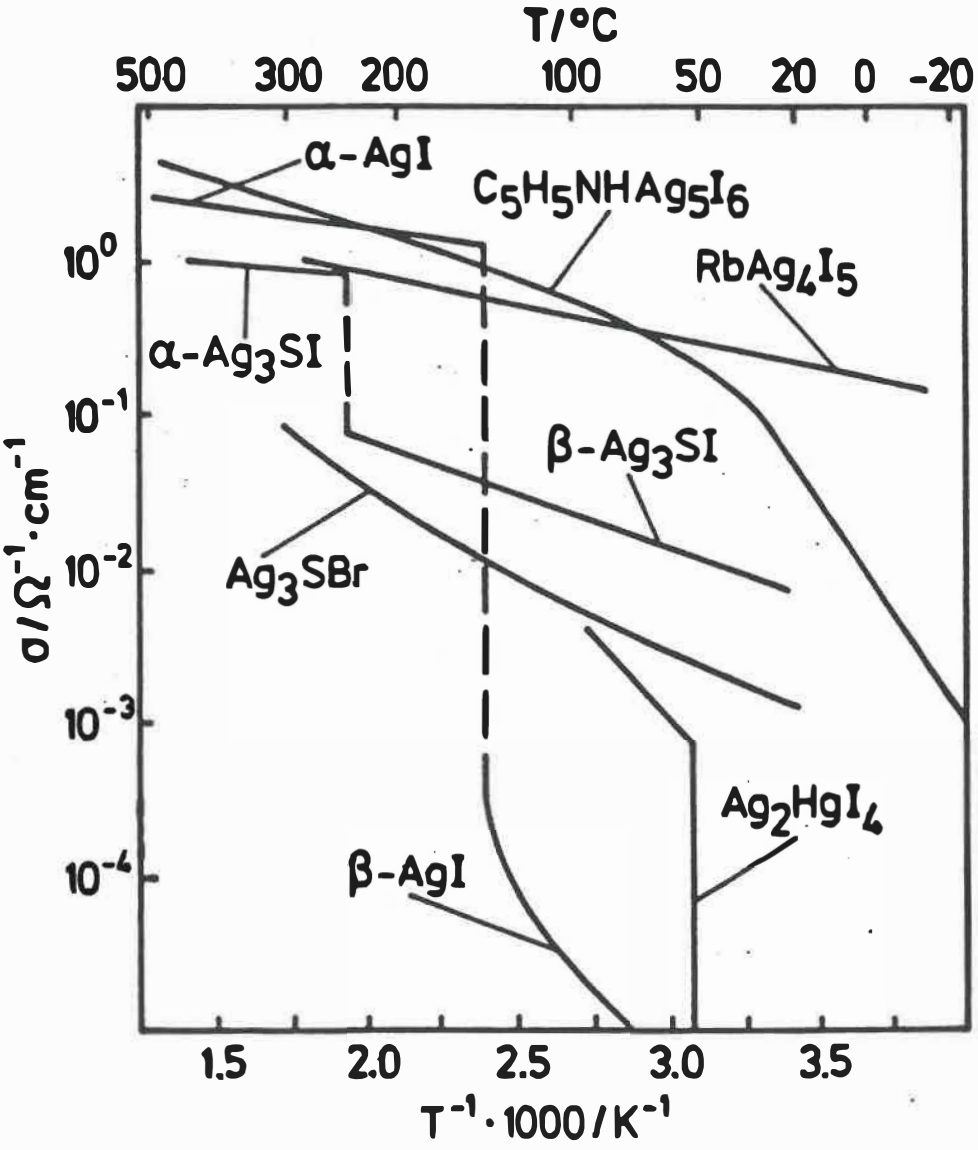


Figure 1.5: Conductivités de solides conducteurs d'ions argent

conductivité à température ambiante. La figure 1.6 présente la dépendance en température de quelques-uns de ces électrolytes solides (Rickert, 1982; Matsui et Wagner, 1978; Owens et al., 1977).

1.4.6 - Conducteurs d'ions lithium

L'ion lithium, à cause de son faible poids équivalent et de son caractère très électropositif, représente le candidat idéal pour être l'espèce conductrice des batteries à haute densité d'énergie. La figure 1.7 présente la dépendance en température de certains des électrolytes solides conducteurs d'ions lithium (Shahi et al., 1983; Raistrick et Huggins, 1984; Whittingham, 1979; Rickert, 1982).

1.4.7 - Conducteurs d'ions fluor

Les ions fluor, à cause de leur faible poids équivalent et de leur caractère très électronégatif, sont également considérés en tant qu'espèce conductrice pour obtenir de hautes densités d'énergie dans les piles galvaniques. Cependant, comme on peut l'observer sur la figure 1.8, les conductivités des électrolytes solides conducteurs d'ions fluor sont inférieures à celles des conducteurs d'ions lithium (Rickert, 1982; Réau et Portier, 1978; Owens et al., 1977).

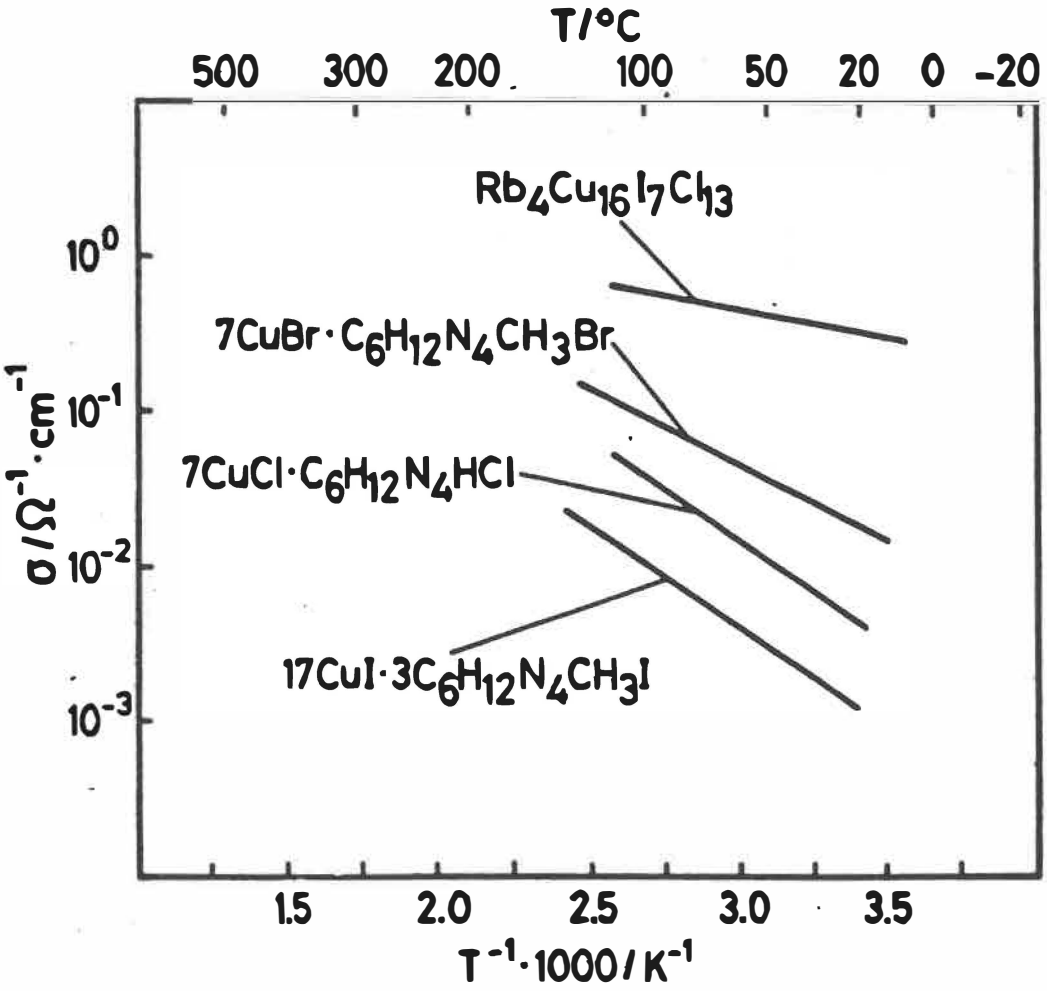


Figure 1.6: Conductivités de solides conducteurs d'ions cuivre

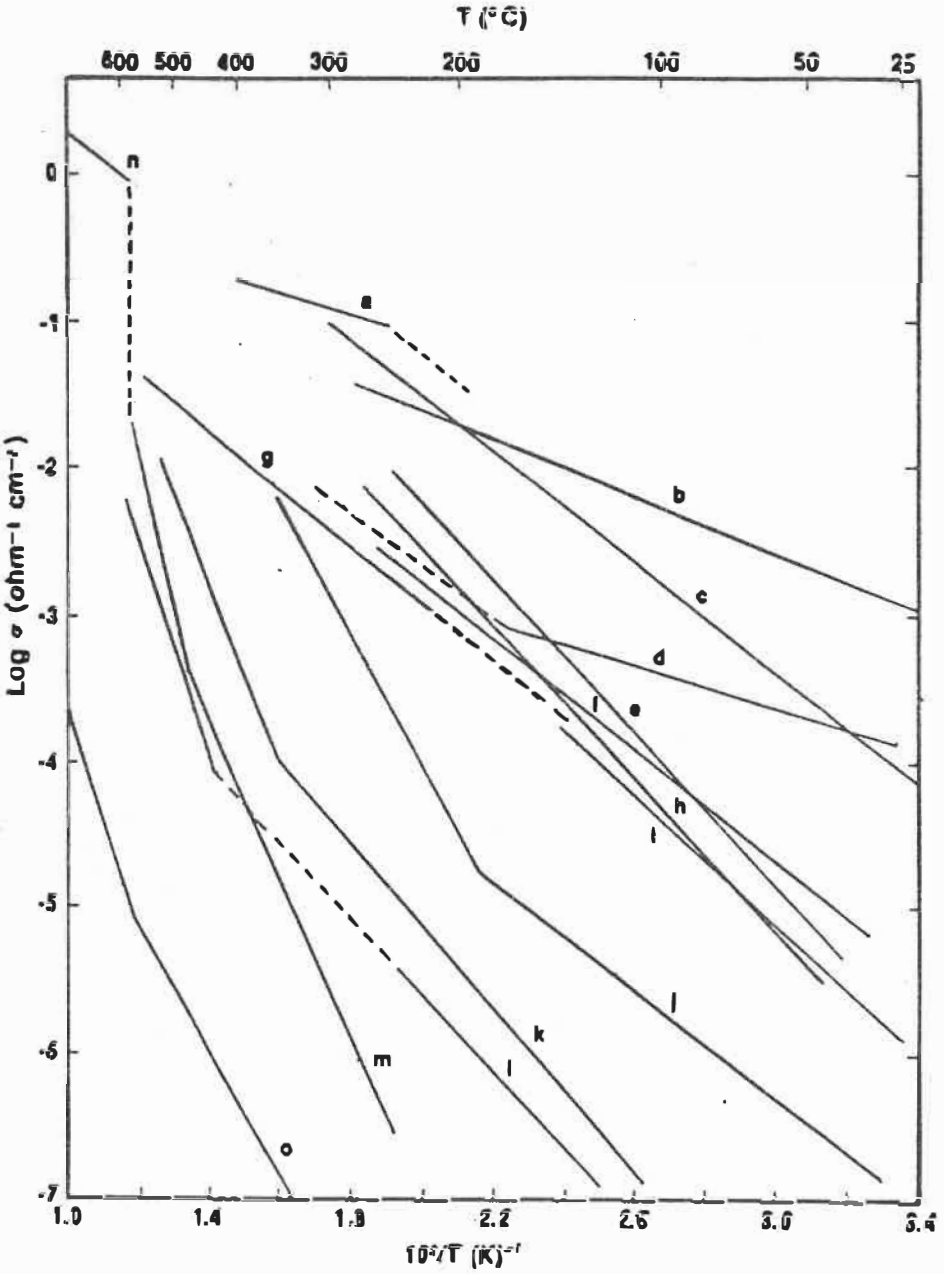


Figure 1.7:. Conductivités de solides conducteurs d'ions lithium

(a) LISICON; (b) Li_3N; (c) LiI-Al_2O_3; (d) Li-β-Al_2O_3;

(e) Li_4SiO_4-40% Li_3PO_4; (f) $LiTaO_3$; (g) LiBr+0.55% Mg^{++};

(h) LISICON; (i) LiI; (k) LiBr; (l) LiCl; (m) B-Li_2SO_4;

(n) a-Li_2SO_4; (o) LiF

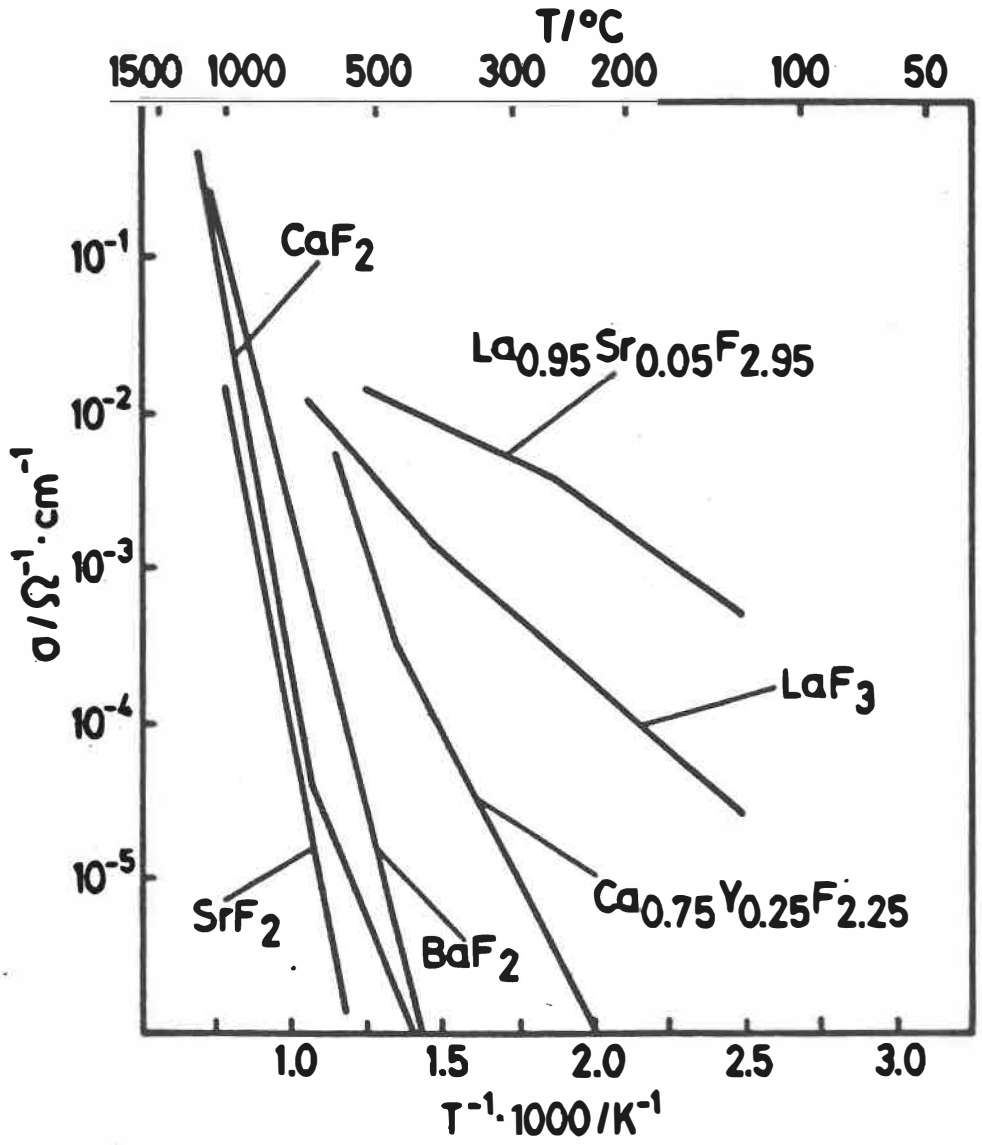


Figure 1.8: Conductivités de solides conducteurs d'ions fluor

1.4.8 - Conducteurs mixtes

Il est facile de déduire, à partir des propos reliés aux conducteurs d'ions oxygène et de la figure 1.3, que, dans certaines conditions de température et d'activité de l'espèce conductrice, aucun des deux types de conductivité (électronique et ionique) ne peut être négligé par rapport à l'autre. Dans ce cas, nous avons affaire avec un matériau dit "conducteur mixte". Cet attribut peut aussi être associé à certains matériaux à stoechiométrie variable. Ce sont les bichalcogénures de métaux de transition. Dans le cas de ces matériaux, l'insertion de petits atomes ou ions dans leur structure change très peu les paramètres de réseau, de sorte que la réaction peut être renversée par des méthodes chimiques ou électriques appropriées. Le matériau-hôte doit posséder une structure électronique pouvant être facilement oxydée ou réduite, ce qui est possible pour les métaux de transition qui ont des valences variables. Le matériau de ce type le plus populaire est Li_xTiS_2 où x peut prendre les valeurs comprises entre 0 et 1. Ces matériaux ont de nombreuses applications potentielles ou réalisées dans les domaines des batteries et piles à combustible (en tant que matériau constituant d'électrodes), des sondes chimiques, des dispositifs électrochromiques, des matériaux utilisés pour stocker l'hydrogène et des matériaux catalyseurs. Outre TiS_2, d'autres matériaux pouvant dissoudre, à température ambiante, les métaux alcalins et, dans certains cas, les ions Cu^+ ou Ag^+ sont $TiSe_2$, MoS_2, WS_2, TaS_2, ZrS_2, NbS_2, VSe_2, $MoSe_2$, WSe_2, CrS_2, TiO_2, MnO_2, MoO_2, WO_{3y}, V_2O_5 et Ta_2O_5. En ce qui concerne la production et

le stockage de l'hydrogène, notons que plusieurs métaux peuvent facilement absorber cet élément et, dans certains cas, lui conférer une densité supérieure à celle qu'il a à l'état liquide (Whittingham, 1989; Rickert, 1982; Whittingham, 1978; Heyne, 1977; Whittingham, 1979; Hagenmuller, 1989).

1.4.9 - Conducteurs polymériques

Il est convenable de distinguer trois classes d'électrolytes polymériques. D'abord, celle des complexes constitués d'un sel ainsi que d'un polymère polaire en tant que matériau-hôte. Des exemples sont PEO, poly (propylène oxide), poly (éthylène imine) et poly (éthylène succinate). D'ordinaire, le cation et l'anion sont tous deux mobiles, ce qui peut rendre difficile l'étude de la diffusion d'un ion en particulier et peut induire une polarisation dans les applications électrochimiques statiques.

La seconde classe contient des espèces à grande mobilité dans ses chaînes moléculaires. Ce sont les polyélectrolytes. La conductivité peut être anionique ou cationique, dépendant de la charge associée à l'espèce mobile. Habituellement, le nombre de transport est très près de l'unité pour l'espèce conductrice.

La dernière classe représente les conducteurs mixtes. Parmi ceux-ci, on note les polysiloxanes ou phosphazines contenant le complexe

LiI_x et les PEO contenant des complexes facilitant le transfert de charges et des ions. La théorie des mécanismes de transport reliés à ces matériaux n'est pas encore solidement établie (Ratner et Shriver, 1989; Takahashi, 1978; Gauthier et al., 1985; Duval et Gauthier, 1985).

CHAPITRE 2

APPLICATIONS

2.1 - Sondes électrochimiques

Si un électrolyte solide conduit les ions d'un élément, alors une sonde électrochimique fabriquée avec cette électrolyte peut être utilisée pour effectuer des mesures potentiométriques permettant d'évaluer les propriétés thermodynamiques de cet élément dans un alliage donné. La concentration de cet élément dans l'alliage peut être conséquemment déterminée (Schmalzried et Pelton, 1972).

2.1.1 - Dérivation de la loi de Nernst

La première loi de la thermodynamique indique que la variation d'énergie interne d'un système est égale à la somme de la chaleur transmise de l'entourage vers le système et du travail effectué par l'entourage sur le système.

$$dU = \delta Q + \delta W \qquad [2.1]$$

Considérons le cas où les seuls types de travail sont le travail mécanique impliquant un changement de volume et le travail électrique. Dans ces conditions, l'équation précédente peut être réécrite comme suit:

$$dU = \delta Q - pdV + \delta W_{él} \qquad [2.2]$$

Cette équation est valable seulement pour des procédés réversibles, car le travail mécanique prend la valeur de - pdV seulement dans des situations où il y a réversibilité. Dans ces circonstances, la seconde loi de la thermodynamique relie la chaleur absorbée à la température et à la variation de l'entropie du système.

$$\delta Q_{rév} = TdS \qquad [2.3]$$

Le travail électrique s'exprime par conséquent de la façon suivante:

$$\delta W_{él} = dV - TdS + pdV \qquad [2.4]$$

D'autre part, l'énergie de Gibbs est définie par la relation:

$$G = U - TS + pV \qquad [2.5]$$

Il en résulte que:

$$dG = dV - TdS - SdT + pdV + Vdp \qquad [2.6]$$

Pour un procédé isostatique et isotherme, l'équation précédente se réduit à:

$$dG = dU - TdS + pdV \qquad [2.7]$$

On en conclut que le travail électrique maximal (réversible) effectué sur le système équivaut à la variation de l'énergie de Gibbs de ce système.

$$(\delta W_{él})_{rév} = dG \quad ; \quad p, T = \text{constantes} \qquad [2.8]$$

Pour des variations finies, l'expression devient

$$(W_{él})_{rév} = \Delta G \; ; \; p, T = \text{constantes} \qquad [2.9]$$

Le travail électrique est relié de la façon suivante à la valence (n) de l'espèce conductrice, à la constante de Faraday (F) et à la différence de potentiel électrostatique en circuit ouvert (E) de la cellule galvanique.

$$(W_{él})_{rév} = - nFE \quad ; \quad p, T = \text{constantes} \qquad [2.10]$$

Finalement, on obtient l'expression de la loi de Nernst où ΔG est la variation de l'énergie de Gibbs pour le transfert de l'espèce M d'un côté à l'autre de la membrane qui conduit les ions M^{n+}

$$\Delta G = - nFE \quad ; \; p, T = \text{constantes; réversibilité} \qquad [2.11]$$

Selon la convention de Stockholm, E est positive si l'électrode de droite est positive et ΔG est positive pour une réaction impliquant un transfert de charges positives de la gauche vers la droite à travers l'électrolyte (Rickert, 1982; Lupis, 1983; Cammann, 1979; Gaskell, 1981).

2.1.2 - Détermination des potentiels chimiques, des activités thermodynamiques ou des tensions de vapeurs (pressions partielles)

Par analogie aux électrodes utilisées en électrochimie aqueuse, i.e. électrodes du premier genre et du deuxième genre, on distingue deux types de sondes électrochimiques à électrolyte solide. Si, par exemple, une sonde incluant un conducteur d'ions oxygène et utilisée pour mesurer les activités d'oxygène ou si une sonde contenant un conducteur d'ions argent est utilisée pour mesurer les activités d'argent, cette sonde sera alors qualifiée de sonde électrochimique du premier genre. Si, par contre, une sonde incluant un conducteur d'ions argent était utilisée pour évaluer les activités de soufre (et non celles d'argent), elle serait catégorisée comme une sonde électrochimique du deuxième genre.

Une conductivité d'au moins 10^{-6} Ω^{-1} cm^{-1} est nécessaire pour le maintien d'une différence de potentiel (de l'ordre du volt) stable de part et d'autre de l'électrolyte (Schmalzried et Pelton, 1972). Ainsi, le flux d'échange ionique à la surface de l'électrolyte est insuffisamment élevé pour que la sonde réponde rapidement et fidèlement à une variation de l'activité de l'espèce étudiée. L'erreur acceptable

sur la mesure du potentiel est alors de l'ordre du millivolt. Le nombre de transport ionique doit être supérieur à 0.99 pour que le matériau soit utilisable comme électrolyte solide (Rickert, 1982; Piron, 1979).

2.1.2.1 - Sondes électrochimiques du premier genre: théorie

Les sondes électrochimiques du premier genre sont les plus répandues pour la mesure des pressions partielles dans les gaz et des concentrations ou activités thermodynamiques dans les liquides ou les solides. Elles permettent une détermination rapide et directe de ces propriétés.

Tout comme les cellules galvaniques à électrolyte liquide, les sondes électrochimiques à électrolyte solide peuvent être étudiées par deux approches générales:

a) celle de Helmoltz qui considère la réaction globale de la cellule et le travail maximal qui y est associé.

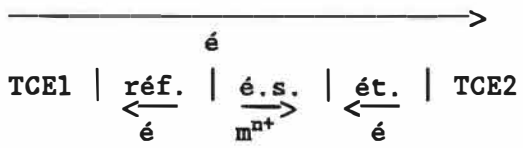
b) celle de Nernst dans laquelle les potentiels de chaque électrode sont considérés, la somme constituant la force électromotrice globale de la cellule.

Quoique la première méthode nous renseigne directement au sujet de la force électromotrice, elle ne donne que peu de détails sur les

facteurs qui en sont à l'origine et sur les divers phénomènes physiques qui ont lieu dans la cellule. Ces lacunes d'information sont comblées par la méthode de Nernst, les potentiels électrochimique, chimique et électrique étant tous considérés.

Examinons, par les deux méthodes, le cas général d'une sonde du premier genre telle que représentée par la figure 2.1. Le but est de déterminer l'activité de l'espèce M dans le système étudié (a_M (ét.)), l'activité dans le système référence étant une valeur connue (a_M(réf.)).

Selon l'approche de Helmoltz, la cellule peut être simplement représentée schématiquement de la façon suivante:



où "TCE1" et "TCE2" représentent des tiges conductrices électroniques, "réf.", le système référence contenant, entre autres, l'espèce M, "é.s.", l'électrolyte solide conduisant les ions M^{n+} et "ét.", le système étudié qui contient une teneur indéterminée de l'espèce M. Les réactions partielles se produisant au niveau de chaque système et la réaction globale sont:

$$M(réf.) \longrightarrow M^{n+}(é.s.) + né \qquad [2.12]$$

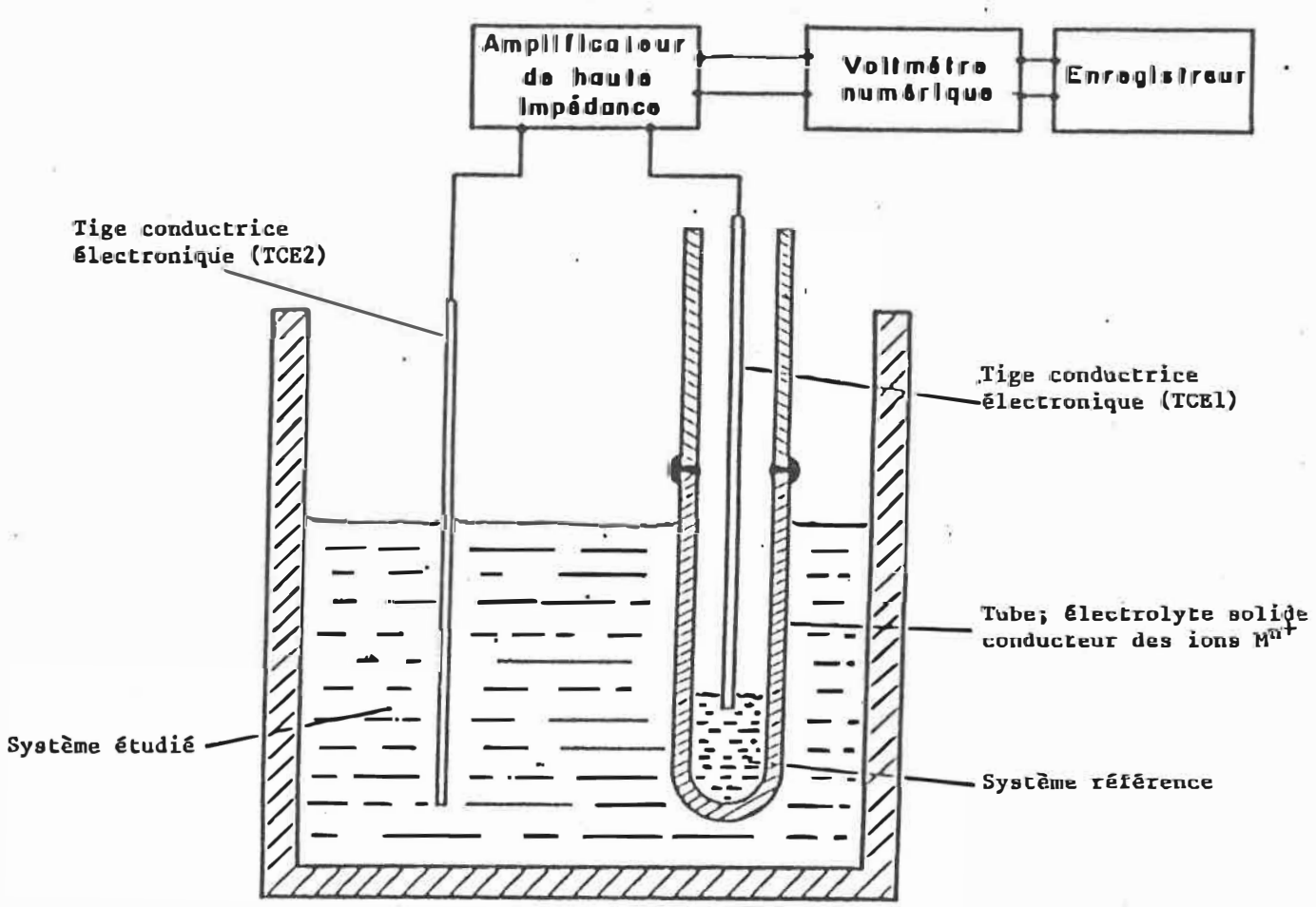


Figure 2.1: Cellule galvanique constituée d'une sonde électrochimique du premier genre

$$M^{n+} \text{ (é.s.)} + \text{né} \longrightarrow M \text{ (ét.)} \qquad [2.13]$$

$$M(\text{réf.}) \longrightarrow M \text{ (ét.)} \qquad [2.14]$$

Le transfert d'une charge électrique de n Faradays au travers de l'électrolyte (ou par le biais du circuit électronique externe) correspond à un échange d'une mole de l'espèce M d'un système à l'autre, ces derniers demeurant électriquement neutres. La variation de l'énergie de Gibbs reliée à cette réaction équivaut à la différence des potentiels chimiques de M entre les deux systèmes:

$$\Delta G = \mu_M \text{ (ét.)} - \mu_M \text{ (réf.)} = - nFE \qquad [2.15]$$

La f.é.m. relevée permet d'évaluer cette quantité. Par analogie au domaine de l'électrochimie aqueuse, cette cellule peut être vue comme une pile de concentration, c'est-à-dire deux sous-systèmes dont l'activité de l'espèce M diffère, les ions de cette espèce étant présents et mobiles dans l'électrolyte séparant ces sous-systèmes. Dans ce cas, les ions ont tendance à migrer du système à activité élevée vers le système à faible activité, établissant une différence de potentiel électrique.

Les potentiels chimiques peuvent s'exprimer en termes d'un potentiel standard de référence et de l'activité:

$$\mu_M = \mu^0_M + RT \ln a_M \qquad [2.16]$$

Par conséquent, la valeur de l'activité dans le système étudié est donnée par:

$$a_M \text{ (ét.)} = a_M \text{ (réf.)} \exp (-nFE/RT) \qquad [2.17]$$

La connaissance du coefficient d'activité de l'espèce M dans le système étudié (γ_M (ét.)) permet de déterminer la teneur en M de ce système

$$X_M \text{ (ét.)} = (a_M \text{ (réf.)}/\gamma_M \text{ (ét.)}) \exp (-nFE/RT) \qquad [2.18]$$

Selon l'approche de Nernst, la force électromotrice E relevée par le voltmètre du circuit externe correspond à la différence des potentiels électriques des deux tiges conductrices électroniques:

$$\phi(TCE2) - \phi(TCE1) = E \qquad [2.19]$$

Les potentiels chimiques des électrons dans l'une et l'autre de ces tiges sont identiques puisqu'elles sont constituées du même alliage.

$$\mu_é(TCE1) = \mu_é(TCE2) \qquad [2.20]$$

En multipliant l'équation [2.19] par F et en additionnant un terme

nul ($\mu_{\acute{e}}$(TCE1) - $\mu_{\acute{e}}$(TCE2)), l'équation suivant s'obtient

$$[\mu_{\acute{e}}(TCE1) - F\phi(TCE1)] - [\mu_{\acute{e}}(TCE2) - F\phi(TCE2)] = FE \qquad [2.21]$$

Le potentiel électrochimique se définit comme une combinaison linéaire des potentiels chimique et électrique:

$$\eta_i = \mu_i + Z_i\ F\phi \qquad [2.22]$$

où Z_i est le nombre de charges élémentaires. Cette variable prend la valeur -1 pour les électrons et n pour les ions. Le potentiel électrochimique des électrons s'exprime donc comme:

$$\eta_{\acute{e}} = \mu_{\acute{e}} - F\phi \qquad [2.23]$$

Ceci permet de simplifier l'expression [2.21] comme suit:

$$\eta_{\acute{e}}(TCE1) - \eta_{\acute{e}}(TCE2) = FE \qquad [2.24]$$

Cette équation met en évidence le fait que la f.é.m. mesurée est proportionnelle à la différence des potentiels électrochimiques des électrons des tiges conductrices électroniques. On remarque dès lors l'avantage simplificateur résultant de l'introduction de ce potentiel. Si deux matériaux en contact sont de bons conducteurs électroniques mais qu'aucun courant ne circule d'un à l'autre, alors les potentiels

électrochimiques des électrons de ces deux phases sont identiques:

$$\eta_{\acute{e}}(\text{TCE1}) = \eta_{\acute{e}}(\text{réf.}) \qquad [2.25]$$

$$\eta_{\acute{e}}(\text{TCE2}) = \eta_{\acute{e}}(\text{ét.}) \qquad [2.26]$$

La substitution des expressions de droite aux expressions de gauche de ces deux équations dans l'équation [2.24] donne:

$$\eta_{\acute{e}}(\text{réf.}) = \eta_{\acute{e}}(\text{ét.}) = FE \qquad [2.27]$$

Si on considère que la conductivité électronique de l'électrolyte solide est négligeable devant sa conductivité ionique, on peut dépeindre les caractères distinctifs du potentiel électrochimique des ions M^{n+} qui conduisent dans cet électrolyte. Le fait qu'il n'y ait pas de flux de particules dans l'électrolyte signifie que le gradient du potentiel électrochimique des ions est nul dans ce milieu.

$$\left.\frac{d\,\eta(M^{n+})}{dx}\right|_{\acute{e}.s.} = 0 \qquad [2.28]$$

Le potentiel électrochimique des ions est donc constant dans l'électrolyte. Le courant ionique net étant presque nul entre chacune des interfaces de cet électrolyte et le sous-système adjacent (il doit être de beaucoup inférieur au flux des ions qui entrent en contact avec

l'interface par agitation thermique pour que l'équation [2.11] soit valide), le potentiel électrochimique des ions est le même pour les trois phases:

$$\eta(M^{n+}) \text{ (réf.)} = \eta(M^{n+}) \text{ (é.s.)} = \eta(M^{n+}) \text{ (ét.)} \qquad [2.29]$$

L'association de ce résultat et de l'équation [2.27] donne la relation:

$$[\eta_{\acute{e}} \text{ (réf.)} + \eta(M^{n+}) \text{ (réf.)}] - [\eta_{\acute{e}} \text{ (ét.)} + \eta(M^{n+}) \text{ (ét.)} = FE \qquad [2.30]$$

Le potentiel électrochimique des ions s'exprime:

$$\eta(M^{n+}) = \mu(M^{n+}) + n\,F\,\phi \qquad [2.31]$$

Il en résulte que:

$$[\mu_{\acute{e}} \text{ (réf.)} + \mu(M^{n+}) \text{ (réf.)}] + (n - 1)\,F\phi \text{ (réf)}]$$
$$- [\mu_{\acute{e}} \text{ (ét.)} + \mu(M^{n+}) \text{ (ét.)} + (n - 1)\,F\phi \text{ (ét.)}] = FE \qquad [2.32]$$

Notant que:

$$\phi \text{ (ét.)} - \phi \text{ (réf.)} = E \qquad [2.33]$$

Il s'obtient que:

$$[\mu_{\acute{e}} \text{ (réf.)} + \mu(M^{n+}) \text{ (réf.)}] - [\mu_{\acute{e}} \text{ (ét.)} + \mu(M^{n+}) \text{ (ét.)} = nFE \quad [2.34]$$

La somme des potentiels chimiques des électrons et des ions représente le potentiel chimique de l'espèce neutre. La relation qui s'ensuit est la même que celle obtenue par l'approche de Helmoltz:

$$\Delta G = \mu_M \text{ (ét.)} - \mu_M \text{ (réf.)} = - nFE \quad [2.15]$$

La figure 2.2 montre de façon schématique comment varient les potentiels électrochimiques des ions et des électrons, le potentiel chimique des ions et le potentiel électrique dans la membrane électrolytique et les sous-systèmes adjacents pour une situation d'équilibre.

Les effets spéciaux et complexes pouvant résulter d'une adsorption ou de défauts à la surface de l'électrolyte ne sont pas représentés dans cette illustration générale. Le cas représenté est celui où l'activité de M dans le système référence est supérieure à celle dans le système étudié. Notons que les potentiels électrochimiques de M et des électrons ne varient pas nécessairement linéairement dans l'électrolyte solide.

La différence des potentiels électriques internes de deux phases en contact est appelée potentiel galvanique. Pour des matériaux différents, les potentiels chimiques des ions ont des valeurs distinctes. Considérant ce fait ainsi que les équations [2.29] et [2.31], on en

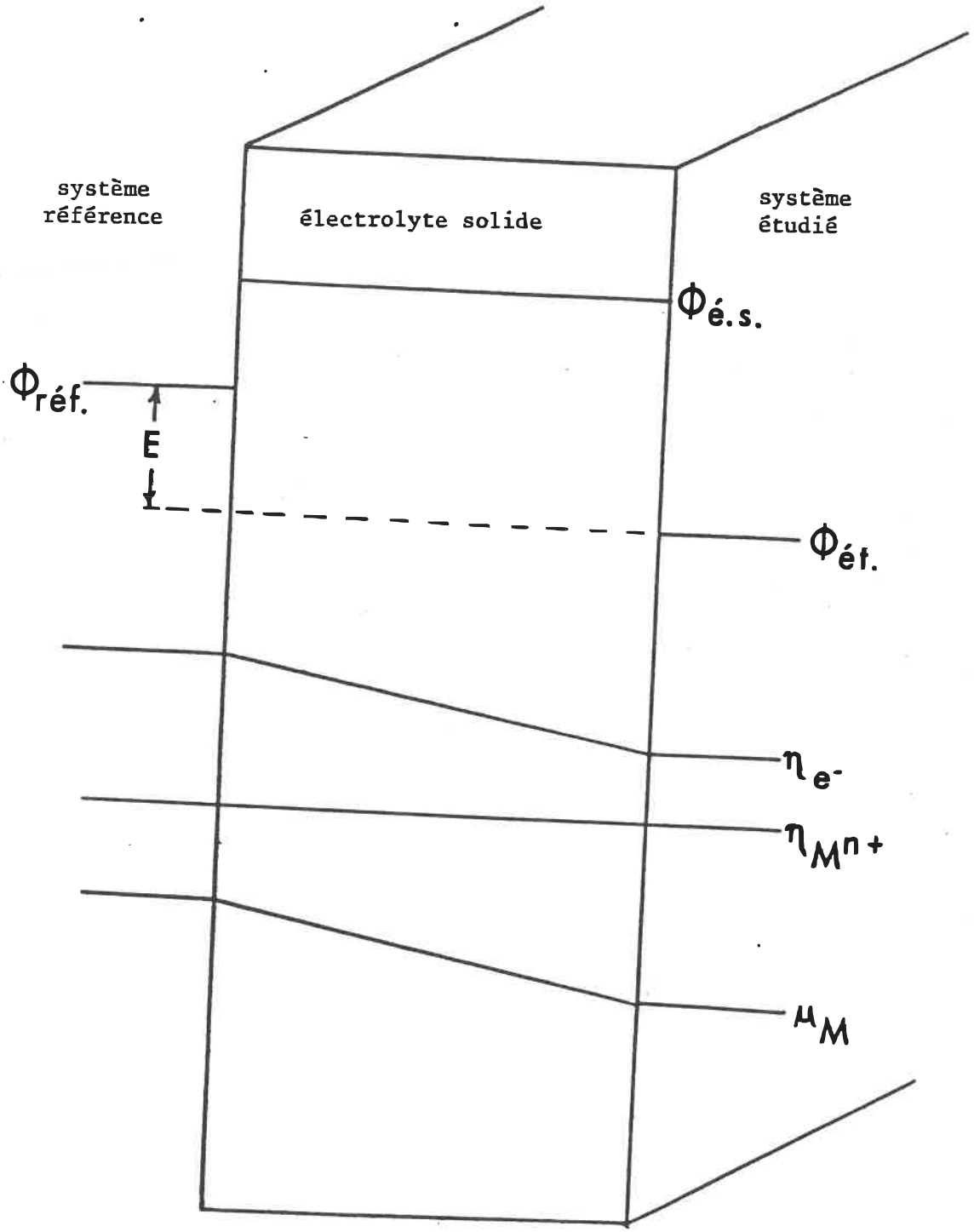


Figure 2.2: Variation des potentiels dans la région d'une membrane électrolytique

déduit qu'il doit y avoir un potentiel galvanique associé à chaque interface du système.

Si on estime que l'électrolyte solide est homogène, alors le potentiel chimique des ions prend une valeur unique dans tout son volume. Le potentiel électrochimique des ions étant également invariable dans ce milieu, le potentiel électrique le sera aussi (excepté aux interfaces).

Maintenant, que se passera-t-il si, au cours d'une expérience, on fait varier la teneur de M dans le sous-système étudié? Les potentiels chimiques de l'espèce neutre, des ions et des électrons dans le sous-système modifié prendront de nouvelles valeurs, dans le cas général. Partout ailleurs, les potentiels chimiques demeureront invariables. Lorsque l'équilibre sera atteint aux interfaces, il y aura continuité des valeurs des potentiels électrochimiques. Dans ces conditions, les potentiels galvaniques de ces interfaces seront fonction des différences de potentiels chimiques des ions et/ou des électrons d'un côté à l'autre. Il en résulte que le potentiel galvanique demeurera inchangé à l'interface de gauche mais variera à l'interface de droite si une variation de teneur de l'espèce M dans le sous-système étudié fait aussi varier l'activité de ses ions dans ce milieu (ceci ne se produit pas lors de l'addition de Ag dans a-Ag_2S par exemple). Le potentiel galvanique à l'interface du sous-système étudié et de la deuxième tige conductrice électronique pourra aussi changer si la variation de la teneur en M modifie le potentiel électrochimique des électrons dans ledit sous-

système.

On ne peut mesurer un potentiel galvanique en particulier mais seulement une somme de ces potentiels. Pour que la relation [2.18] soit valide, il faut que les surtensions aux interfaces ne varient pas sensiblement en fonction des compositions étudiées, ce qui est généralement une approximation acceptable (Rickert, 1982; Buck, 1979; Kleitz et al., 1979; Cammann, 1979; Vesely et al., 1978; Bergmann et Tannenberg, 1978; Bergmann et Voinov, 1976; Voinov, 1978).

2.1.2.2 - Sondes électrochimiques du premier genre: exemples

Les sous-systèmes référence et étudié peuvent être aussi bien solides, liquides que gazeux.

Un système classique pour évaluer les activités d'argent dans les composés d'argent comme Ag_2S est composé d'une membrane en AgI qui conduit les ions Ag^+ et d'une électrode de référence en argent pur (Rickert, 1982). Un système a été développé pour mesurer les activités de soufre dans les sulfures à l'aide d'un électrolyte conduisant les ions soufre et d'une électrode composée d'un mélange de soufre et d'un sulfure (Ono et al., 1981). L'électrolyte ZrO_2 stabilisé avec CaO (conduisant les ions oxygène) a été utilisé pour évaluer les activités d'oxygène dans CuO + Cu et Fe_3O_4 + Fe_2O_3 avec, respectivement, des références composées d'un mélange de Ni et de NiO et d'un mélange de FeO_{1+x} et de Fe_3O_4 (Jacob

et Iwase, 1983). Une électrode de Cu (+MgO) a également servi à mesurer a_o dans Cu_2O/Cu (Tare et al., 1981). L'avantage d'utiliser une combinaison d'un métal et de son oxyde comme référence réside dans le fait que, tant que ces deux phases demeurent en contact et à l'équilibre, l'activité d'oxygène (qui équivaut à sa tension de vapeur) demeure fixe.

Les zircones stabilisées et les références métal/oxyde (notamment à base de Ni, Fe, Mo et Cr) ont été abondamment employées pour déterminer la teneur d'oxygène dissous dans les métaux ou alliages liquides tels le cuivre (Uchiyama, 1981; Tominaga et al., 1981; Plushkell et Engell, 1965; Rickert et Wagner, 1966), l'acier (Shuli, 1981; Mugita et al., 1981; Yamada et al., 1981; Janke, 1981; Nakamura et al., 1981; Murakawa et al., 1981; Goto et Matsushita, 1964; Fisher et Ackermann, 1966 (1)), le fer (Goto et Matsushita, 1964; Fisher et Ackermann, 1965), le laitier d'oxyde de fer (Heikinheimo et al., 1981), l'étain (Blumenthal et Withmore, 1963; Belford et Alcock, 1965), le plomb (Belford et Alcock, 1964), le sodium (Kolodny et al., 1965), l'argent (Fisher et Ackermann, 1966 (2)), le cobalt (fisher et Ackermann, 1966 (1)) et le nickel (Fisher et Ackermann, 1966 (1)). Le couple métal/sulfure a aussi été utilisé avec un conducteur d'ions soufre pour évaluer la teneur en soufre du cuivre liquide (Ono et al., 1981).

Une référence liquide (le sodium) et l'alumine-ß ont permis de déterminer l'activité du soidum dans des alliages liquides Na-Sn (Kennedy, 1981; Joglekar et al., 1973) et Na-S (Hagenmuller et Van Gool,

1978). Une référence constituée d'un mélange d'aluminium et de sels contenant l'espèce Na^+ a été utilisée avec l'alumine-ß pour évaluer la teneur en sodium d'alliage d'aluminium (Dubreuil et al., 1988). Dans le même article, les auteurs présentent des résultats de mesures effectuées dans des alliages d'aluminium et d'éléments alcalino-terreux et à l'aide de l'alumine-ß" plutôt que l'alumine-ß. La f.é.m. relevée semble varier de façon logarithmique en fonction de la concentration de l'élément d'addition, tout comme le prévoit la relation [2.18]. Ces résultats intéressants sont présentés comme préliminaires et aucune analyse approfondie de la phénoménologie qui s'y rattache ni de leur reproductibilité n'est effectuée. Un des principaux objectifs du présent travail fut de parfaire cette analyse.

Les zircones stabilisées ont aussi été utilisées pour mesurer directement les pressions partielles d'oxygène dans des sous-systèmes gazeux. Dans ces expériences, le conducteur électronique inerte faisant le lien avec le circuit externe dut être mis en contact avec l'électrolyte solide pour permettre la décomposition de l'oxygène gazeux en ions et en électrons. Dans la plupart des cas, du platine platinisé (poreux) fut employé. Les avantages de ce métal sont sa faible réactivité, son point de fusion élevé et son prix de vente raisonnable comparativement à ceux des autres métaux nobles (Jagannathan et al., 1980). Ici encore, des couples métal/oxyde tinrent lieu de références (Nakajima et Moriya, 1981; Farrington et Briant, 1979). On se servit aussi d'oxygène gazeux pour établir une activité d'oxygène de référence

(Etsell et Alcock, 1981; Sasabe et al., 1981; Nagata et al., 1981; Obayashi et Okamoto, 1981; Naito et al., 1981; Jagannathan et al., 1980; Hagenmuller et Van Gool, 1978; Fouletier et al., 1976; Gauthier et al., 1978; Okamoto et al., 1981; Steele et Shaw, 1978; Schmalzried et Pelton, 1972; Rickert, 1982). Presque toutes les automobiles sont munies de sondes à oxygène pour optimiser le rapport air/essence (Huggins, 1989). Une référence gazeuse a également été employée pour déterminer la teneur en oxygène du cuivre liquide (Nakano et al., 1981). D'autres électrolytes, comme K_2SO_4 et K_2CO_3, ont permis d'effectuer des mesures de pressions partielles de gaz anhydrides (e.g. SO_3 et CO_2). Les références utilisées furent, soit un mélange gazeux, soit une combinaison métal/oxyde (Côté et al., 1984; Demuysère et Bale, 1983; Gauthier et al., 1978). Des sondes ont été développées à partir de conducteurs d'ions fluorure (Farrington et Briant, 1978), chlorure et lithium (Huggins, 1981). Des conducteurs protoniques ont servi de sondes à humidité (Tsai et al., 1989).

2.1.2.3 - Sondes électrochimiques du deuxième genre: théorie

Considérons une cellule galvanique comportant un électrolyte conducteur d'ions A^{n+} et un sous-système étudié contenant deux espèces chimiques: A et B. L'utilisation de cet électrolyte pour connaître l'activité de A dans le sous-système A-B constitue une sonde électrochimique du premier genre, telle que décrite dans la section précédente. Si, d'un autre côté, on vise plutôt à évaluer l'activité de

B, cette cellule sera dite du deuxième genre, parce que les ions de B ne sont pas présents dans l'électrolyte.

Considérons le cas de la cellule suivante:

$$Pt \mid M, MO \mid ZrO_2(+ CaO) \mid \text{alliage M-N, MO} \mid MO \mid Pt$$

L'électrolyte ne conduit pratiquement que les ions oxygène. Les conventions de signes étant les mêmes que celles décrites dans la section 2.1.2.1 et le système étudié étant le couple "alliage M-N, MO", l'équation [2.15] prend la forme:

$$\mu_O \text{ (ét.)} - \mu_O \text{ (réf.)} = 2 FE \qquad [2.35]$$

Puisque l'oxyde MO pur est présent dans les deux sous-systèmes en contact avec la membrane, son potentiel chimique sera identique dans l'un et l'autre.

$$\mu_{MO} \text{ (réf.)} = \mu_{MO} \text{ (ét.)} \qquad [2.36]$$

D'autre part, ces potentiels peuvent s'exprimer en fonction de ceux de M et de O:

$$\mu_{MO} = \mu_M + \mu_O \qquad [2.37]$$

Le groupement des trois dernières équations fournit une relation entre les potentiels chimiques de M (qui n'est pas l'espèce conductrice) de part et d'autre de l'électrolyte et le potentiel électrique en circuit ouvert:

$$\mu_M \text{ (ét.)} - \mu_M \text{ (réf.)} = - 2 FE \qquad [2.38]$$

Le potentiel chimique de M du système de référence est le potentiel standard de référence puisque le métal est présent à l'état pur:

$$\mu_M \text{ (réf.)} = M^0_M \qquad [2.39]$$

La relation [2.16] et les deux dernières équations permettent d'obtenir l'expression recherchée:

$$a_M \text{ (ét.)} = \exp (- 2 FE/RT) \qquad [2.40]$$

(Rickert, 1982; Pelton, 1986; Lupis, 1983).

2.1.2.4 - Sondes électrochimiques du deuxième genre: exemples

Un système tel celui mentionné au début du paragraphe 2.1.2.2 peut servir à l'évaluation des activités de soufre (ou de sélénium si on remplace Ag_2S par Ag_2Se). Dans l'exemple de la section 2.1.2.3, M et N peuvent être du nickel et du cuivre (Rickert, 1982; Gauthier et al.,

1978). Le système argon, Au, Au_2Na/alumine-ß/Na_2SO_4/SO_2 + SO_3 + O_2 a été utilisé pour évaluer la pression partielle d'oxygène (Itah et al., 1985). Les détecteurs anhydrides mentionnés dans la section 2.1.2.2 ont aussi servi à mesurer les pressions d'oxygène (Gauthier et al., 1978). Des chaînes plus complexes ont été proposées et étudiées en tant que sondes du deuxième genre (Gauthier et al., 1978). De récentes études ont porté sur la modification de surfaces d'électrolytes solides pour produire des sondes du deuxième genre (Weppner, 1989). De récents travaux vantent les avantages qu'il y aurait à utiliser la zircone quadratique (non-stabilisée) en tant que sonde à oxygène (Weppner et Schubert, 1989).

2.2 - Détermination de propriétés cinétiques de matériaux

Des méthodes ont été développées pour étudier les propriétés cinétiques des solides telles les conductivités ioniques et électroniques ainsi que les vitesses de réaction de certains matériaux solides avec d'autres phases solides, liquides ou gazeuses (Rickert, 1982; Weppner et Huggins, 1978).

2.3 - Filtres

Des filtres à oxygène ont été développés à partir de matériaux électrolytes solides. Ils peuvent être utiles pour contrôler la teneur en cet élément d'un métal liquide ou pour purifier un gaz (Jagannathan et al., 1980; Huggins, 1981).

L'alumine-ß a été utilisée pour extraire du sodium d'un mélange de sels alcalins (Kennedy, 1977).

Le palladium, un conducteur mixte, est employé comme filtre à hydrogène (Huggins, 1981, Whittingham, 1989).

2.4 - Batteries

Des recherches intensives sont effectuées pour augmenter la fiabilité de la batterie rechargeable:

Na | alumine-ß | S

dont les électrodes sont liquides. La température d'opération doit être environ 300 °C. La NASA prévoit que ce système remplacera graduellement les piles nickel-hydrogène pour les applications de l'espace dans les années à venir. Des utilisations pour le stockage de l'électricité et les véhicules électriques communs sont aussi envisagés, les matériaux constituants étant peu dispendieux. Certains groupes de recherches préfèrent utiliser l'alumine-ß", la conductivité des ions Na^+ dans cette dernière étant supérieure. Cependant, la première a une meilleure stabilité. On tente présentement d'augmenter la durée de vie de l'électrolyte, d'améliorer les caractéristiques des interfaces métal/céramique et la résistance à la corrosion de l'enveloppe de la pile (Kennedy, 1977; Jagannathan, 1980; Goodenough, 1978; West, 1984;

Collongues et al., 1984; Farrington et Briant, 1979; Rickert, 1982; Fisher, 1981; Fisher, 1989).

Des études ont été effectuées sur d'autres batteries à anode de sodium (Kennedy, 1977; Visio et De Jonghe, 1989) ainsi que d'autres types de batteries à électrolyte solide (Jagannathan et al., 1980; Goodenough, 1978; Scholtens et Van Gool, 1978; Hagenmuller et Van Gool, 1978; Collongues et al., 1984; Bates et al., 1982; Farrington et Briant, 1979; Balkanski, 1989; Whittingham, 1979; Akridge et al., 1989).

Un important champ d'intérêt est actuellement celui des piles à combustibles et des systèmes d'électrolyse de l'eau. La différence de potentiel est reliée dans ce cas à l'énergie de formation de l'eau à partir de l'oxygène et de l'hydrogène gazeux (Jagannathan et al., 1980; Goodenough, 1978; Rohr, 1978; Hagenmuller et Van Gool, 1978; Rickert, 1982; Isenberg, 1981; Behret et al., 1979; Libowitz, 1979; Nicholson, 1989).

2.5 - Autres applications

Les électrolytes solides ont été également appliqués aux convertisseurs thermoélectriques (Kennedy, 1977; Goodenough, 1978; Huggins, 1981; Huggins, 1989), en tant que matériaux catalytiques (Huggins, 1981), aux condensateurs (Jagannathan et al., 1980; Hagenmuller et Van Gool, 1978; Rickert, 1982, Huggins, 1981; Sekido et Ninomiya,

1981), aux minuteries (Jagannathan et al., 1980; Rickert, 1982), aux sources ioniques (Kim et Seidl, 1989; Matossian et Seidl, 1982), aux mémoires d'ordinateur (Balkanski, 1989; Rickert, 1982; Sekido et Ninomiya, 1981), aux dispositifs optiques (Balkanski, 1989; Huggins, 1989; Dunn et al., 1989; Green et Kang, 1981, Beni, 1981; Lee et Fey, 1989), aux pompes à oxygène et même aux superconducteurs à haute température (Huggins, 1989).

Une autre application envisagée est celle de la génération simultanée d'oxygène et de métaux à partir des minerais lunaires (Sammells et Semkov, 1987).

CHAPITRE 3

ALUMINE-ß

Les alumines-ß sont importantes à cause, entre autres, de leurs applications technologiques à la batterie Na-S, au convertisseur thermoélectrique au sodium et aux sondes électrochimiques.

3.1 - Composition

On crut d'abord que l'alumine-ß était une forme polymorphe de l'alumine. Puisque un ou plusieurs éléments autres que l'aluminium ou l'oxygène sont toujours présents dans l'alumine-ß, on a maintenant conscience que le nom est mal approprié (Choudhary et al., 1980).

L'alumine-ß ainsi que ses variantes (ß', ß", ß'", ß"") sont toutes des phases non-stoechiométriques (Shapiro et Reidinger, 1979).

3.1.1 - Composition de l'alumine-ß au sodium

La composition idéale de l'alumine-ß est $Na_2O \bullet 11\ Al_2O_3$. La formule réelle est plutôt $(1+x)\ Na_2O \bullet 11\ Al_2O_3$. Une valeur typique de x est 0.24. Une phase stable avec la valeur $x = 0.3$ a déjà été obtenue alors qu'il n'a jamais été possible d'en obtenir une avec la stoechiométrie idéale ($x = 0$) (Kennedy, 1981; Farrington et Briant, 1979).

3.1.2 - Composition des alumine-ß', ß", ß'" et ß"" au sodium

La formule idéale de l'alumine ß" est $Na_2O \bullet 5\ Al_2O_3$ mais le composé réel est toujours déficient en sodium. Pour obtenir une phase stable, on doit substituer des ions monovalents (comme Li^+) ou bivalents (comme Mg^{++}) à une fraction des ions Al^{3+}. La formule réelle, pour une alumine-ß" stabilisée au magnésium, est $Na_{1+x}\ Mg_x\ Al_{11-x}\ O_{17}$ où une valeur typique de x est 0.66 ± 0.03 (Kennedy, 1981; Farrington et Briant, 1979; Collongues et al., 1978; Dunn et al., 1989). Une stoechiométrie proposée pour la phase stabilisée au lithium est $Na_{1.67}\ Al_{10.67}\ Li_{0.33}\ O_{17}$ (Jorgensen et al., 1981).

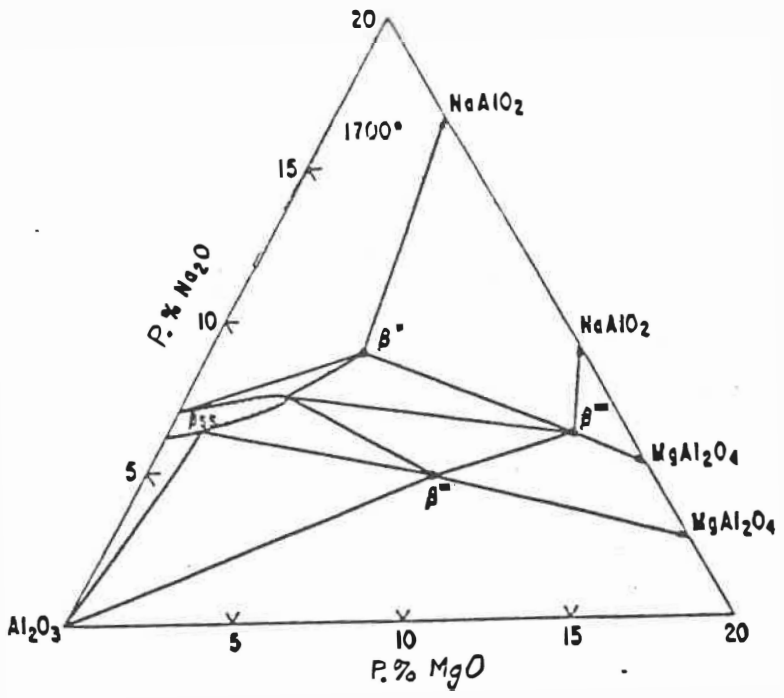
Les formes ß', ß'" et ß"" sont d'autres oxydes ternaires dont les compositions les plus probables sont indiquées dans la figure 3.1 (Kummer, 1972). Des valeurs numériques proposées pour les stoechiométries des phases ß'" et ß"" sont respectivement $Na_2O \bullet MgO \bullet 15\ Al_2O_3$ et $Na_2O \bullet 3\ MgO \bullet 7\ Al_2O_3$ (Matsui, 1981).

3.2 - Structure

3.2.1 - Structure de l'alumine-ß au sodium

La première caractérisation complète de la structure de l'alumine-ß fut effectuée en 1937 (Beevers et Ross, 1937). Beevers et Ross découvrirent que les ions Al^{3+} et O^{2-} de ce composé sont empilés de la même façon que dans le spinelle ($Mg\ Al_2O_4$) à l'exception que certains

a:



b:

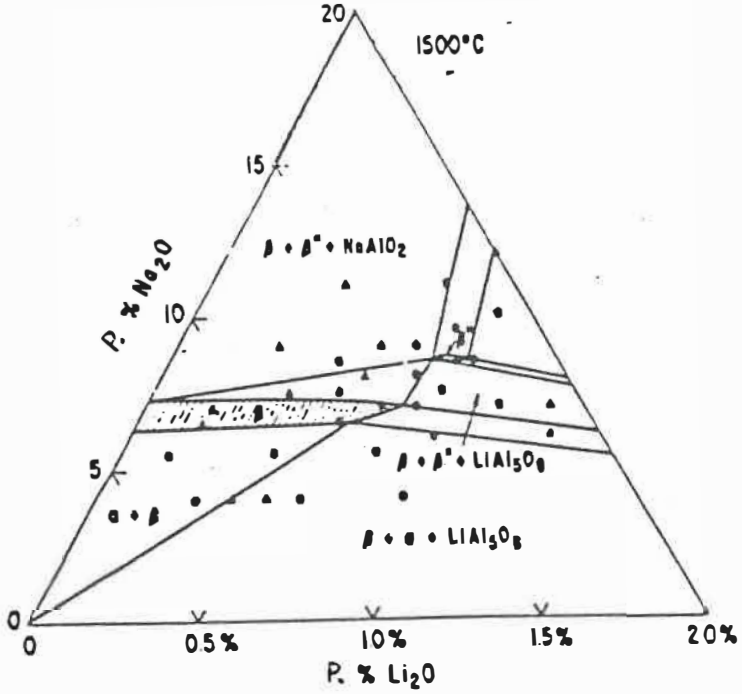


Figure 3.1: Diagrammes d'équilibre des alumines-β"

(a: Weber et Venero; b: Hodge)

sites tétrahédiques (occupés par Mg^{2+} dans le spinelle) contiennent des ions Al^{3+}. Les blocs de type spinelle sont formés de quatre couches d'ions oxygène (notation: ABCA). Ces blocs sont liés par des plans peu denses contenant de l'oxygène et le sodium conducteur. Ces plans sont des plans miroir. Il en existe deux types.

Les plans miroir identiques sont espacés d'une distance c = 22.53 Å. La maille élémentaire contient deux blocs de type spinelle sur cet intervalle et sa largeur est a = 5.59 Å. La symétrie est hexagonale ($P6_3/mmc$). Les figures 3.2a et 3.3a représentent schématiquement cette maille. Une illustration du plan de conduction est donnée sur la figure 3.4 (Kennedy, 1977). Sur ce plan, les sites Beevers-Ross (BR), mid-oxygen (mO) et anti-Beevers-Ross (aBR) correspondent respectivement aux positions Wyckoff 2d, 6h et 2b dans le groupe d'espace. La majorité des ions Na^+ occupent les sites BR. Dû à un excès de sodium relativement à la stoechiométrie idéale, une fraction des ions Na^+ se trouve sur les autres sites.

Des études de diffractions RX et neutronique indiquent que le sodium se distribue partiellement sur les sites mO et aBR (Collongues et al., 1984; Farrington et Briant, 1979). À haute température, l'importante agitation thermique fait en sorte que les différences énergétiques entre les sites sont moins significatives et les ions sont distribués plus aléatoirement sur les sites accessibles. Les ions sodium "en excès" requièrent, pour la conservation de l'électroneutralité, des ions oxygène

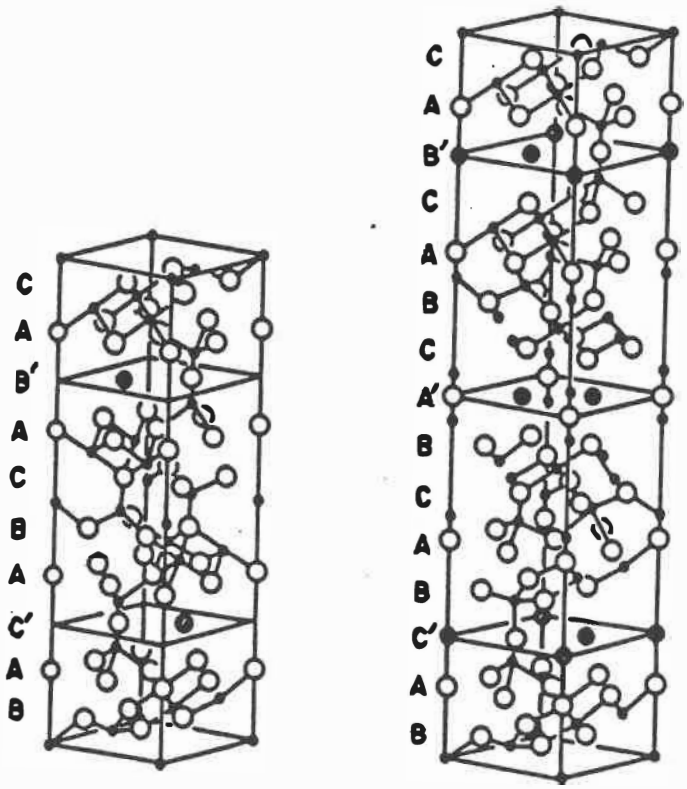


Figure 3.2: Mailles élémentaires des principales alumines-β

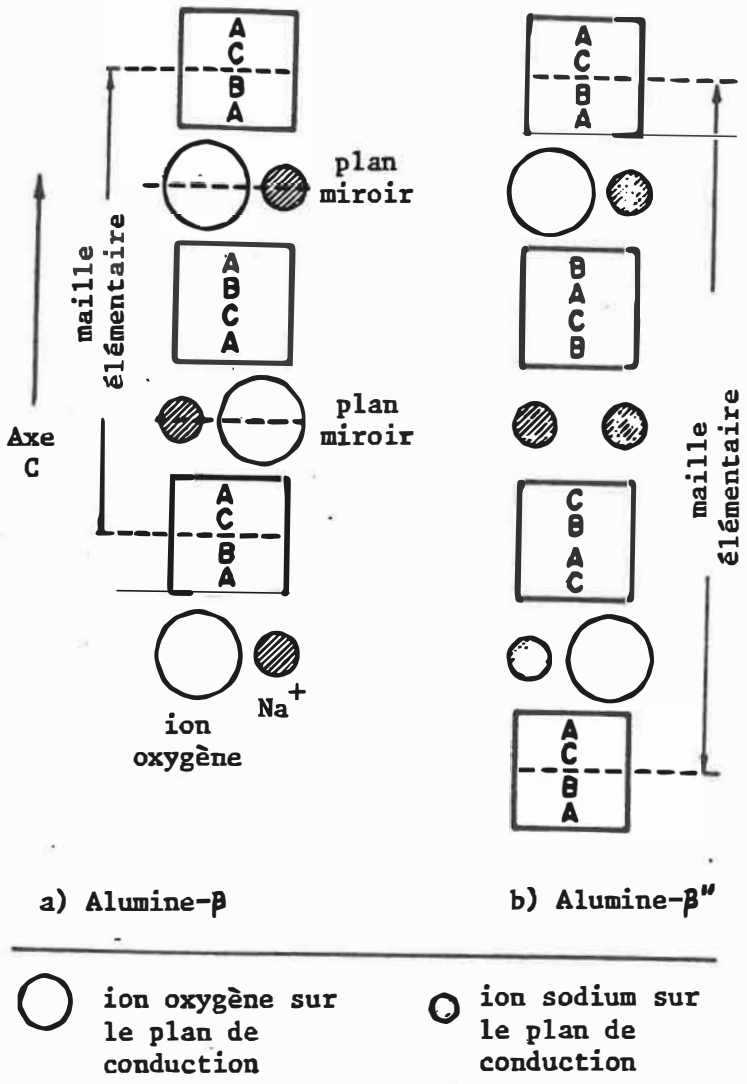


Figure 3.3: Empilement dans les principales alumines-β

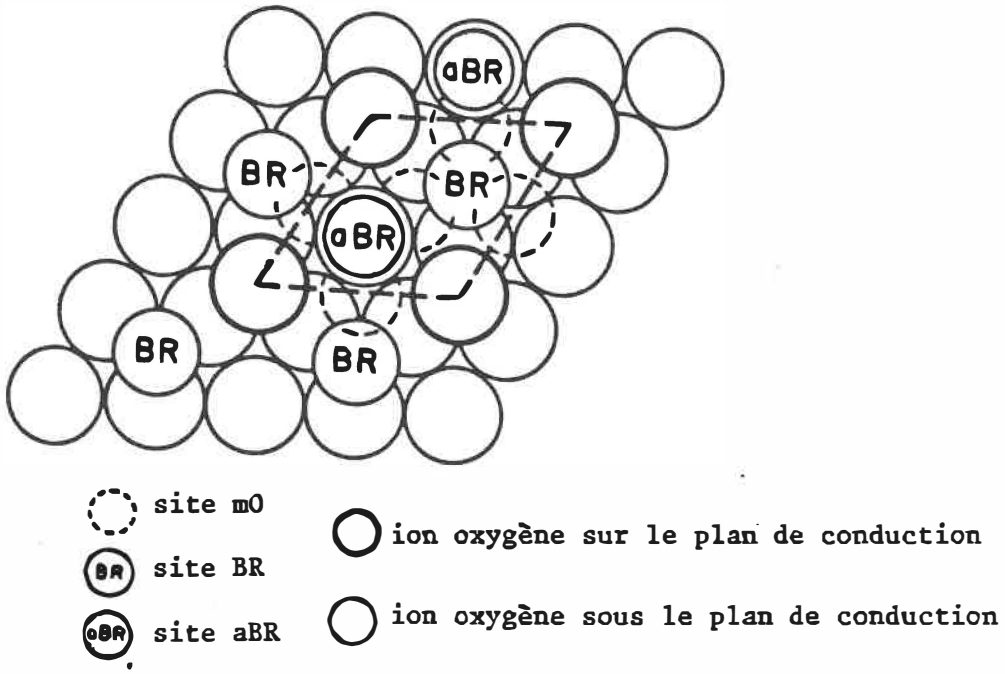


Figure 3.4: Plan de conduction (Kennedy, 1977)

supplémentaires dans le plan de conduction (site mO) et ces derniers nécessitent des défauts de Frenkel "lacune Al^{3+}/interstitiel Al^{3+}" dans les blocs "spinelle" pour que la structure soit stable (Collongues et al., 1984; West, 1984).

3.2.2 - Structure de l'alumine-ß" au sodium

La structure de l'alumine-ß" est de plusieurs points de vue similaire à celle de l'alumine-ß. Elle se compose également de blocs de type spinelle (empilement ABCA, BCAB et CABC). Il n'y a pas de plan miroir. Dans les couches de conduction, à cause du changement de symétrie par rapport à la phase ß, les sites Br et aBR sont énergétiquement identiques dans cette structure (voir figure 3.4). C'est pour cette raison que la stoechiométrie idéale (pour laquelle tous les sites BR et aBR sont occupés) contient plus de sodium que la stoechiométrie idéale de la phase B (pour laquelle seulement les sites BR sont occupés). Il y a trois blocs dans la maille élémentaire dont la hauteur est c = 33.85 Å. La largeur est a = 5.61 Å. La symétrie est rhombohédrique. Le groupe d'espace est R3m. L'ion stabilisateur (e.g. Mg^{++}) substituée à Al^{3+} compense pour la grande quantité d'ions Na^{+}. Pas d'oxygène en interstitiel ni de lacunes d'aluminium n'ont été observés. Les figures 3.2b et 3.3b représentent la structure (Kennedy, 1977; West, 1974; Collongues et al., 1978; Collongues et al., 1984; Hong, 1977; Dunn, 1989).

3.3 - Alumines-ß et ß" échangées

3.3.1 - Propriétés d'échange de l'alumine-ß

La grande mobilité de l'alumine-ß et le désordre structural bidimensionnel existant dans les plans miroir font que ce matériau possède des caractéristiques d'un échangeur ionique. Le désordre caractéristique de la distribution des ions Na^+ dans les divers sites, la mobilité de ces ions et, par conséquent, les propriétés d'échange ionique, deviennent de plus en plus importants à mesure que la température augmente.

Il va de soi que plusieurs propriétés du matériau sont modifiées à la suite d'un échange ionique.

3.3.1.1 - Échanges ioniques dans les sels fondus

Les ions sodium peuvent être facilement substitués par d'autres ions par le biais de réactions d'échange dans des sels fondus appropriés à des températures variant de 300 à 800 °C. Les échanges sont complets pour les ions monovalents: Li^+, K^+, Rb^+, Ag^+, Tl^+, NH_4^+, In^+, Ga^+, NO^+, H_3O^+, Cu^+ mais seulement partiels pour Cs^+ et pour plusieurs ions bivalents (dont Ca^{++} et Sr^{++}). Les échanges partiels peuvent résulter d'une lente cinétique de diffusion, d'un équilibre thermodynamique défavorable ou d'une combinaison des deux. Même les échanges pour des ions monovalents ne se font pas toujours facilement. Par exemple, l'introduction d'ions

lithium s'effectue beaucoup plus facilement dans l'alumine-ß à l'argent (matériau intermédiaire) que dans l'alumine-ß au sodium. Dans certains cas (e.g. remplacement de Na^+ par Cu^+), l'échange est réalisé par un procédé électrochimique.

McWhan et al. ont produit un échange dans les monocristaux d'alumine-ß au Na dans du $EuCl_2$ fondu à 850-900 °C pendant 16 heures et ont obtenu de l'alumine-ß à l'Eu presque pure.

Flinn et Stern ont utilisé de l'alumine-ß au sodium pour séparer deux solutions de $ZnCl_2$-NaCl à 500 °C. Ils ont découvert qu'une exposition prolongée de l'alumine-ß au Na à la solution produit un très faible échange ionique. L'équilibre semble grandement favoriser Zn^{++} à demeurer dans la solution. Toutefois, au cours de l'électrolyse, la résistance de la cellule augmente de façon régulière, un effet ayant été attribué au mouvement des ions Zn^{++} qui pénètrent l'électrolyte solide.

Roumieu et Pelton ont mené des expériences similaires en utilisant de l'alumine-ß au sodium polycristalline pour séparer deux solutions de $NiCl_2$ et NaCl à 800-1000 °C. Après plusieurs jours d'exposition, ils ont observé l'apparition d'une mince couche bleue-verte à l'extérieur des tubes, résultant probablement d'un échange partiel avec les ions Ni^{2+}. Le centre de l'électrolyte est demeuré blanc. L'électrolyse a produit une augmentation de la résistance du tube et a fait de sorte que la couleur bleue-verte a pénétré entièrement dans le matériau. Les

chercheurs ont estimé à 1-10% la portion de la charge qui a été transporté par Ni^{2+}.

3.3.1.2 - Échange en solution aqueuse

Les échanges ioniques entre l'alumine-ß et des ions en solutions aqueuses s'obtiennent très difficilement, à cause de la pénétration des molécules d'eau dans les plans de conduction. La forte tendance de la structure à absorber ces molécules a été mise en évidence par des études de spectroscopie IR et par résonance magnétique nucléaire.

3.3.1.3 - Échange avec une phase gazeuse

Cette méthode consiste à mettre le matériau à échanger en présence de particules solides du sel approprié chauffé à une température inférieure à son point de fusion.

Une tentative, par cette méthode, de substituer le sodium d'un échantillon polycristallin d'alumine-ß par du calcium a donné lieu à un écaillement en surface (Petric, 1987).

3.3.1.4 - Changements des constantes de réseau

La substitution du sodium par d'autres ions n'induit qu'une très faible variation du paramètre "a" (Δ a < 0.01 Å). Le changement du

paramètre "c" est plus appréciable. Il est de 0.35 Å pour le remplacement des ions Na^+ par les ions Rb^+. L'évolution anisotropique des constantes de réseau résultant d'un échange ionique peut provoquer la fissuration d'échantillons polycristallins frittés. Cela se produit, par exemple, lorsque des échantillons d'alumine-ß au sodium sont immergés dans du nitrate de potassium. Aussi, de petites fissures apparaissent sur les monocristaux lorsque Na^+ est substitué par Sr^{++}. Les fissures sont parallèles à l'axe "c", ce qui indique une variation du paramètre "a" (Collongues et al., 1978; Choudhary et al., 1980; Farrington et Dunn, 1982; Bates et al., 1982; Yao et Kummer, 1967).

3.3.2 - Propriétés d'échange de l'alumine-ß"

Des études récentes ont démontré que les possibilités d'échanges ioniques des alumines-ß" sont de beaucoup supérieures à celles des alumines-ß. En fait, les expériences effectuées jusqu'à présent portent à croire que le sodium de la phase ß" peut être échangé presque complètement par n'importe quel cation de valence +1, +2 ou +3 du tableau périodique. Des expériences ont permis l'introduction des cations monovalents de K, Ag, Tl et Cu, des cations bivalents de Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, Mn, Eu, Ni, Co, Sn, Hg et Sm et des cations trivalents de Gd, Nd, Pr, Eu, Yb, Sm, Tb, Bi, Cr et Er.

Ceci a démontré que la conduction superionique ne s'effectue pas que par quelques cations monovalents mais par un grand nombre de cations

différents.

Les alumines-ß" bivalentes et trivalentes sont des matériaux fascinants dotés de caractéristiques diverses. L'alumine-ß" au plomb est un composé qui a une conductivité ionique comparable à l'alumine-ß" au sodium et qui développe une conductivité électronique lorsqu'il est chauffé sous faible pression. Le composé mixte Na^{+}-Eu^{++} possède un sous-réseau cationique qui subit une intéressante transformation ordre/désordre. Les alumines-ß" au Nd^{3+} et au Cu^{+} trouvent des applications en tant que matériaux pour lasers.

3.3.2.1 - Méthodes d'échange

Une réaction typique d'échange s'effectue à une température comprise entre 200 et 600 °C dans un sel fondu. Ce sel fondu peut être soit un sel pur de l'ion à introduire ou bien un mélange de ce sel pur et d'un sel de sodium.

Une méthode utile pour atteindre des valeurs supérieures de taux d'échange tout en restreignant au minimum les dommages causés au cristal est la méthode d'échange en phase gazeuse telle que décrite dans la section 3.3.1.3.

Dans plusieurs cas, un échange presque complet s'effectue en quelques minutes à peine.

3.3.2.2 - Substitution du sodium par des éléments alcalino-terreux

Des expériences ont démontré la possibilité d'échanger complètement le sodium de l'alumine-ß" par des éléments alcalino-terreux tels le calcium, le strontium et le barium (Farrington et Dunn, 1982). Pour souligner la rapidité du phénomène, mentionnons que 90% du sodium est remplacé par du strontium en moins de trois minutes. Les réactions d'échanges inverses ont été tentées et réussies pour le strontium et le barium. Des échanges multiples comme 2 Na^+ -> Ba^{2+} -> Sr^{2+} ont été facilement réalisés, les cristaux demeurant clairs, sans fissure et conservant la structure de l'alumine-ß".

Dans le cas du magnésium, toutefois, la tentative d'échange a fait briser les cristaux en éclats. À cause que le rayon ionique de Mg^{2+} (0.66 Å) est considérablement inférieur à celui de Na^+ (0.95 Å), des tensions de traction peuvent se développer au cours du processus d'échange. Le phénomène de rupture mécanique des solides fragiles due à des contraintes de traction est bien connu. Il est intéressant de noter que l'échange du Na^+ pour un ion monovalent à rayon similaire à Mg^{2+}:Li^+ (0.66 Å) produit aussi des fractures.

Récemment, un autre chercheur (Petric, 1987) a réussi à procéder à un échange de 92% Mg (le reste étant du sodium résiduel) dans le cas d'un échantillon polycristallin. Quoique rendu apparemment plus fragile suite à cet échange, l'échantillon ne présentait aucune fissure majeure mais

seulement un léger écaillement à une extrémité. Des expériences similaires ont été tentées avec le calcium. Des échanges atteignant la valeur de 85% furent réalisés avec cet élément et des échantillons sans tare furent produits. Cependant, certains échantillons se fissurèrent au cours de l'expérience. Dans le cas du barium, le traitement en phase vapeur fut superflu puisque le procédé en sel fondu a permis d'obtenir un taux d'échange de 98%, ce qui était suffisamment élevé (Dunn et al., 1989; Farrington et Dunn, 1982; Petric, 1987).

3.4 - Conduction dans les alumines-ß et ß"

Dans les couches séparant les blocs "spinelle" des alumines-ß et ß", la mobilité des cations est en général très élevée. Ceci donne lieu à l'importante conductivité ionique caractéristique de ces matériaux. Comme on doit s'y attendre, la valeur que prend cette conductivité dépend grandement du nombre de cations mobiles par unité de volume. Pour la plupart des alumines-ß et ß", la conductivité électronique est négligeable dans les gammes de températures d'utilisation (- 150 °C à 1000 °C).

3.4.1 - Conduction dans l'alumine-ß

La conductivité ionique dans l'alumine-ß suit un comportement d'Arrhénius jusqu'à des températures de près de 1000 °C. La conduction se produit par un mécanisme interstitiel pour lequel il est nécessaire

d'avoir, par rapport à la stoechiométrie idéale, un excès d'ions de l'espèce conductrice. Si on parvenait à produire la stoechiométrie idéale, les sites pour lesquels l'énergie est la plus négative (sites BR) seraient théoriquement tous occupés. Si on enrichissait subséquemment le matériau en Na_2O, les ions Na^+ iraient se placer sur des sites mO, repoussant du même coup les ions Na^+ des sites BR adjacent sur d'autres sites mO. Ces paires d'ions situés sur des sites mO adjacents seront responsables de la conductivité ionique augmentée, à cause de la faible énergie d'activation requise pour leur déplacement (0.16 eV pour un trajet mO-BR-mO-aBR-mO (voir fig. 3.5)).

Pour des ions de valence identique mais de nature différente, l'enthalpie de mouvement augmente (et, par conséquent, la mobilité diminue) à mesure que la valeur du rayon ionique s'éloigne d'une valeur optimale. Pour l'alumine-ß, cette valeur optimale correspond à celle du rayon de l'ion Na^+. Les ions plus petits, comme Li^+, n'occupent pas une position médiane dans le plan de conduction. Leur énergie potentielle est minimale lorsqu'ils sont déplacés d'environ 1 Å vers l'un ou l'autre des blocs "spinelle" (l'espacement entre ces blocs étant de 4.8 Å). Les liaisons Li-O sont plus fortes que les liaisons Na-O, d'où l'énergie supplémentaire que les ions Li^+ requièrent pour conduire. Les ions plus gros, comme K^+, occupent une position médiane dans la couche de conduction mais nécessitent également une énergie en surplus pour leur déplacement car ils traversent plus difficilement les petits sites aBR.

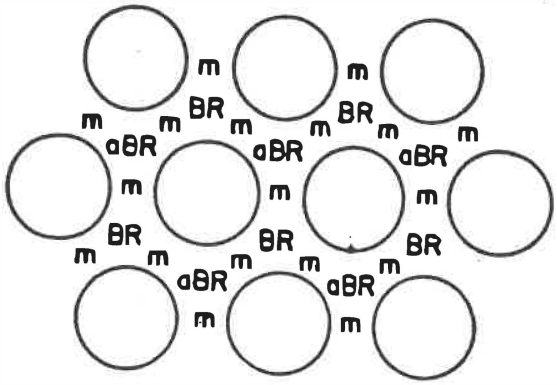


Figure 3.5: Plan de conduction de l'alumine-β; les cercles sont les ions oxygène; dans la phase β″, les sites BR et aBR sont identiques

D'autres phénomènes sont à considérer dans le cas où deux types d'ions alcalins sont présents simultanément dans le matériau. Les configurations stables ont été évaluées théoriquement et aussi par le biais de plusieurs expériences. Les résultats indiquent que les sites BR qui sont occupés le sont préférablement par les ions qui sont les plus gros alors que des paires "petit ion-petit ion" ou "gros ion-petit ion" se situent sur des sites mO de part et d'autre des sites BR vides. Il est aussi démontré que, dans de tels cas, l'énergie d'activation pour le déplacement du petit ion est inférieure à celle requise pour le déplacement du gros. La conduction s'effectue donc préférentiellement par les ions les plus petits lorsque deux espèces monovalentes sont présentes simultanément dans l'alumine-ß.

Quant aux ions bivalents, les substitutions d'ions monovalents pour ceux-ci fait réduire le nombre de cations dans la couche de conduction, ce qui fait, du même coup, diminuer dramatiquement la conductivité. Les nouveaux cations de valence 2 vont remplacer des paires de cations monovalents mobiles et vont occuper des sites BR. Ils font disparaître des cations conducteurs, tout en ne contribuant point, eux-mêmes, à la conduction, étant piégés dans de profonds puits de potentiel.

L'énergie d'activation pour leur diffusion est très élevée. Il se peut, de plus, que les ions oxygène en interstitiel agissent comme des pièges coulombiens pour les cations bivalents, bloquant ainsi les trajets de conduction (Farrington et Dunn, 1982; Farrington et Briant, 1979;

Whittingham, 1979; Sato, 1977; West, 1984; Pouchard et Hagenmuller, 1978; Wang et al., 1979; Bates et al., 1982; Kennedy, 1977; Wang et al., 1981).

3.4.2 - Conduction dans l'alumine-ß"

Dans l'alumine-ß", le fait que les sites BR et aBR soient identiques fait en sorte que le mécanisme de conduction est de type lacunaire.

Dans un solide "ordinaire", on retrouve environ une lacune pour 10^4 atomes. Dans l'alumine-ß" au sodium, il y en a environ une par cinq ions Na^+ dans la couche de conduction. Ceci est une des explications pour les valeurs élevées de conductivités de ce matériau (0.2 Ω^{-1} cm^{-1} à 25 °C). La conductivité d'une pièce polycristalline est de 5 à 10 fois inférieure à celle d'un monocristal et 5 fois supérieure à celle d'un polycristal d'alumine-ß.

D'autres raisons pouvant être à l'origine de cette faible résistivité de l'alumine-ß" sont un plan de conduction plus épais et le fait qu'il n'y ait pas d'oxygène en interstitiel dans les couches de conduction (contrairement au cas de l'alumine-ß), ce qui élimine la possibilité de "barrières" ou "pièges coulombiens" entravant la diffusion des ions.

Les conductivités mesurées ne donnent pas des droites parfaites sur les graphiques de type Arrhenius. Initiallement, on crut que ce fait

était dû à des réactions ordre/désordre. On a de bonnes raisons de croire, maintenant, que plusieurs de ces courbures, sinon toutes, sont plutôt le résultat de réactions hydratation/déshydratation. L'alumine-ß" est un effet très sensible à l'humidité, comme il en sera discuté plus en détails dans la section suivante.

Les conductivités de quelques alumines-ß" (monocristaux) sont présentées à la figure 3.6.

L'introduction, dans la structure, d'ions monovalents autres que le sodium s'effectue facilement et ne semble pas modifier d'une manière significative la valeur de la conductivité.

La substitution du sodium par des ions bivalents fait augmenter le nombre de lacunes. Le mécanisme de conduction n'est par conséquent pas modifié et la valeur de la conductivité ne devient pas négligeable lors ou à la suite de tels échanges.

En fait, l'alumine-ß" monocristalline au Ca^{+} présente une conductivité se situant entre 10^{-2} et 10^{-1} Ω^{-1} cm^{-1} à 580 °C. Pour un monocristal avec 10% Ca et 90% Na dans les couches de conduction, il a été démontré que les ions Ca^{2+} représentent l'espèce conductrice majoritaire (Farrington et Dunn, 1982; Dunn et al., 1989; Baffier et al., 1981; Sammells et Schumacher, 1986; Farrington et Briant, 1979; Bates et al., 1982; Hong, 1977; Collongues et al., 1984; Wang et al., 1981; Sato,

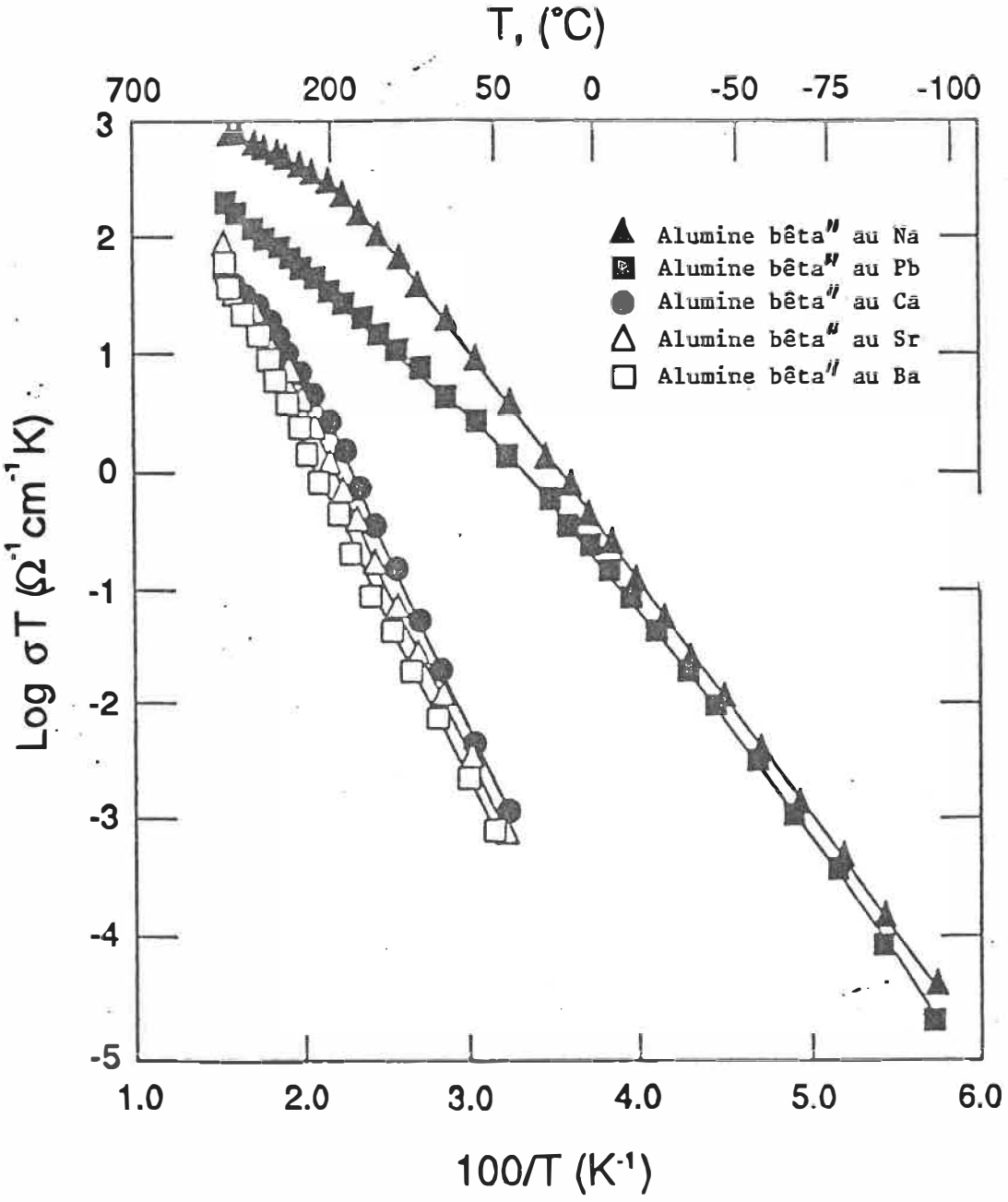


Figure 3.6: Valeurs des conductivités expérimentales de quelques alumines-β"

1977; Kennedy, 1977; Ghodsi et al., 1989).

3.5 - Stabilité des alumines-ß et ß"

Les alumines-ß et ß" absorbent facilement l'humidité. Ceci découle des attractions ion-dipôle qui s'établissent entre les ions alcalins de la couche de conduction et les molécules d'eau. Cette absorption d'humidité fait diminuer la conductivité.

Il a été observé que les surfaces d'alumine-ß et ß" prenaient une coloration grise (étant initiallement blanches) lorsque mises en contact avec des métaux ou alliages liquides. Il fut démontré que, du moins dans le cas du contact avec du sodium liquide, cette coloration résulte de la création de lacunes chargées négativement sur les sites oxygène. Cette modification reflète donc la création de centres "F" qui sont des défauts ponctuels constitués de lacunes anioniques et d'électrons associés.

D'autres problèmes reliés au passage de forts courants d'ions sodium dans l'électrolyte solide ne sont pas traités en détail ici, dû à leur complexité et aussi dû au fait qu'ils sont peu pertinents pour le présent travail.

3.5.1 - Stabilité de l'alumine-ß

L'attrait de l'alumine-ß au sodium réside dans sa réactivité

relativement faible, même en présence de sodium liquide. Le point de fusion se situe aux environs de 2000 °C (Kennedy, 1977). Les domaines d'existence de l'alumine-ß telle que proposés par Weber et Venero sont présentés à la figure 3.7. La modification du contenu en Na_2O dans des cristaux déjà synthétisés est possible et au moins partiellement réversible. L'ajout d'une espèce telle Pb lors de la synthèse peut faire augmenter la stabilité. L'ajout de ZrO_2 peut améliorer la résistance aux chocs thermiques. Des échanges ioniques comme la substitution de Na^+ par K^+ peuvent causer une expansion du réseau et parfois provoquer la fracture d'échantillons polycristallins.

L'alumine-ß au Li absorbe l'eau plus rapidement que les autres alumines-ß à métaux alcalins. L'alumine-ß au Na hydratée se déshydrate à 75% entre 100 et 150 °C, puis perd 7% du contenu d'eau initial entre 150 et 200 °C et le reste entre 200 et 500 °C.

À des températures élevées, la perte d'une partie du Na_2O peut se produire, surtout pendant le frittage à des températures supérieures à 1600 °C.

En présence de Na_2CO_3, à des températures supérieures à 70 °C, l'alumine-ß peut s'enrichir en oxyde de sodium par la réaction suivante:

$$Na_2O \bullet 11\ Al_2O_3 + xNa_2CO_3 \rightarrow (1+x)Na_2O \bullet 11\ Al_2O_3 + xCO_2\ (g)$$

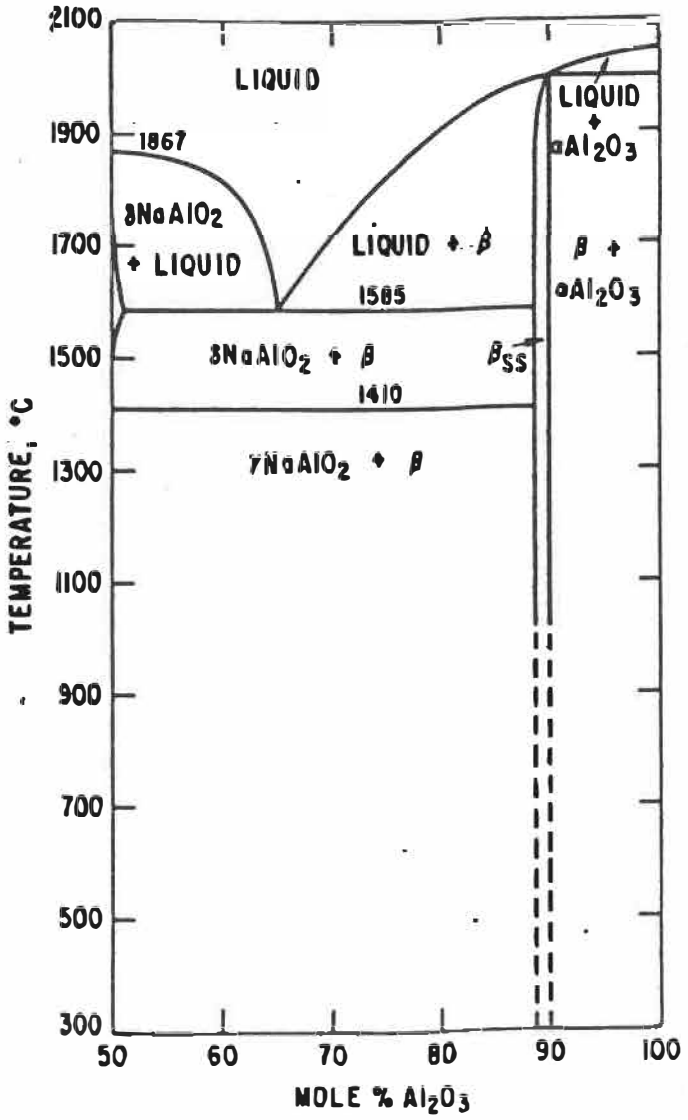


Figure 3.7: Diagramme de phases binaire de l'alumine-β selon Weber et Venero

Au-dessus de 620 °C, la formation de $NaAlO_2$ est possible.

Dubreuil a démontré que, malgré l'instabilité thermodynamique théorique de l'alumine-ß dans les alliages Al-Na où la teneur en Na est inférieure à 175 ppm, il est tout de même possible d'obtenir des mesures précises d'activités de Na de l'ordre de la partie par million à l'aide d'une sonde constituée de ce matériau. Il en conclut que les conditions de cinétique doivent être très peu favorables à la réaction de dégradation.

3.5.2 - Stabilité de l'alumine-ß"

L'alumine-ß" est très hydrophile. L'eau diffuse plus rapidement dans sa structure que dans celle de l'alumine-ß. Lors de l'exposition à l'humidité, il y a pénétration rapide des molécules d'eau le long des joints de grains et diffusion plus lente dans les plans de conduction. Les quantités importantes d'eau absorbée sont observées près des surfaces exposées à l'humidité. Il est à noter que l'hydratation la plus rapide du matériau s'effectue lors de son maintien dans une atmosphère humide à des températures comprises entre 100 et 150 °C. Une déshydratation partielle réversible survient entre 200 et 300 °C; une seconde, irréversible, a lieu à 450 °C. Il est donc utile de chauffer le matériau pendant quelque temps à une température supérieure à cette dernière si on désire bénéficier d'une bonne conductivité ionique du matériau dans tout son volume.

Comme il a été mentionné précédemment, l'addition d'ions tels, par exemple Li^+, Mg^{2+} et Cd^{2+} rend la structure stable. Les ions stabilisateurs doivent posséder des rayons ioniques d'une grandeur adéquate pour pouvoir remplacer les ions Al^{3+} des sites tétrahédriques. Les domaines d'exitence de l'alumine-ß" stabilisé au Mg (à 1700 °C) proposé par Weber et Venero et de l'alumine-ß" stabilisé au Li (à 1500 °C) proposé par Hodge sont présentés à la figure 3.1.

Quant aux alumines-ß" échangées, il a été mentionné qu'il est possible d'effectuer des échanges multiples, indiquant du même fait que ces réactions sont, du moins dans certains conditions, réversibles. Tout comme l'alumine-ß" au Na, plusieurs alumines-ß" échangées sont très hydrophiles. Par exemple, dans l'alumine-ß" au Pb, l'hydratation du plan de conduction produit l'expansion du réseau suivant l'axe "c". La valeur du dernier paramètre passe alors de 33.83 Å à 34.05 Å et la conductivité diminue de plusieurs ordres de grandeur. Aussi, lorsque ce matériau est chauffé à 650 °C dans le vide, l'oxygène de H_2O s'évapore, le cristal se colore et une conductivité électronique notale (5×10^{-3} $(\Omega \cdot cm)^{-1}$) s'établit. Il est à noter, toutefois, que l'alumine-ß" au Pb possède beaucoup de propriétés très différentes de celles des autres alumines-ß". Parmi celles-ci, mentionnons la valeur élevée de sa conductivité ionique ainsi qu'une occupation relative particulière des sites du plan de conduction (Kennedy, 1977; Choudhary et al., 1980; Collongues et al., 1979; Collongues et al., 1984; Bates et al., 1982; Farrington et Briant, 1979; De Jonghe et Buechele, 1982; Dubreuil, 1985; Petric, 1987; Itoh et

al., 1986; Dell et Bones, 1977; Ailion et Hayes, 1979; Farrington et Briant, 1979(2); Dunn et al., 1989; Hayes et Ailion, 1981; Farrington et al., 1981; Weber et Venero, 1970; Hodge, 1984).

CHAPITRE 4

THÉORIE DES ÉLECTRODES SÉLECTIVES D'IONS

Les électrodes sélectives d'ions à membrane cristalline constituent présentement une très importante utilisation commerciale des électrolytes solides. Le premier matériau utilisé fut LaF_3, un conducteur ionique dont les seuls porteurs de charges en quantité non-négligeable sont les ions fluorure. Cette dernière caractéristique est essentielle pour l'application du matériau à une sonde électrochimique (Voinov, 1978). D'autres particularités souhaitées sont une faible solubilité de cet électrolyte dans le système étudié et une bonne cinétique de transfert ionique à l'interface électrolyte/système étudié (é.s./s.é.). On aura avantage à utiliser un bon conducteur, dans lequel il existe un grand nombre de sites d'ions mobiles. Pour une telle application analytique d'un matériau, une bonne connaissance des paramètres qui y sont associés, comme les sélectivités et les limites de détection, est primordiale (Morf, 1981). On atteint généralement la limite inférieure de détection lorsque la teneur de l'élément étudié est tellement faible que le flux des particules de cet élément entrant en contact avec la surface de l'électrolyte est de l'ordre de grandeur du faible courant circulant dans le circuit de mesure externe. Dans ce dernier cas, on obtient une réponse qui fluctue beaucoup en fonction du temps. La limite peut également être déterminée par le fait que des ions interférents sont devenus présents en quantité non-négligeable relativement à la quantité

d'ions primaires. Cependant, si on connaît cette quantité d'ions interférents ainsi que la relation mathématique reliant la f.é.m. relevée aux concentrations des deux types d'ions, il est alors possible de déterminer la teneur de l'ion primaire.

Généralement, pour mesurer le potentiel chimique d'une espèce dans un système donné, on compare ce potentiel avec un potentiel de référence de cette espèce (voir le chap. 2 pour la théorie détaillée et voir le chap. 5 pour une discussion au sujet des électrodes de référence). On considère souvent que le travail effectué pour déplacer une particule d'un côté à l'autre de la membrane est dû uniquement à la différence des potentiels chimiques. Ceci n'est cependant pas tout à fait exact théoriquement puisqu'il existera toujours quelque surtension à l'interface. En pratique, les surtensions sont constantes sur les gammes de concentration étudiées et la relation de Nernst est observée.

Un grand nombre d'électrolytes solides commerciaux sont solubles de façon appréciable dans les systèmes étudiés. Considérons une membrane XZ_n spécifique à l'ion $X^{\pm}$ et dont le produit de solubilité est K. Si les conditions cinétiques permettent d'atteindre l'équilibre, alors on observera la dissolution de la membrane jusqu'à ce que l'activité de l'ion dans la solution devienne:

$$a_{X\pm} = (n\ K)^{1/(n+1)}$$

4.1 - Interférence

En présence d'un ion interférent Y, il pourra y avoir formation d'un composé de ce dernier à la surface de la membrane ou dissolution de cet ion dans l'électrolyte solide (Voinov, 1978). Dans ce dernier, par analogie avec les conducteurs électroniques, on peut considérer les ions ne participant pas à la conduction (ions "immobiles") comme faisant partie de la bande de valence et les ions occupant des sites tels qu'ils sont mobiles comme occupant la bande de conduction (Kleitz, 1981). L'équation qui a été jusqu'à présent la plus utilisée (dû au fait qu'elle décrit bien le comportement des verres) pour exprimer la f.é.m. relevée dans les cas d'interférence (équation de Eisenman ou de Nicolski ou de Horowitz) est la suivante:

$$E = E^0_x + \frac{RT}{n_x F} \ln \left(a_X + K^{POT}_{XY}\, a_Y^{(n_X/n_Y)}\right) \qquad [4.1]$$

Dans cette équation, E^0_x peut être considéré comme un potentiel standard (de référence) mais il contient aussi un terme de surtension d'interface et peut être sujet à des variations d'une sonde à une autre. Les activités des espèces conductrices dans les sites près de la surface de la membrane ou adsorbées à l'interface sont constantes pour un ensemble donné de conditions expérimentales. Ces activités peuvent cependant varier selon les méthodes de préparation et de conditionnement des sondes. Aussi, certains ont émis l'hypothèse que l'activité de surface

peut dépendre du taux d'agitation du système à étudier (Morf, 1981). En ce qui concerne K^{POT}_{XY}, le coefficient de sélectivité, il s'agit d'une "... quantité approximative et qui varie avec la concentration de l'ion interférent ainsi qu'avec la concentration de l'électrolyte support" (Covington, 1979; Dubreuil, 1985).

Les activités a_X et a_Y sont celles des espèces X et Y dans la couche du système étudié en contact avec la surface de l'électrolyte solide. Il est donc nécessaire que ces activités soient uniformes dans le volume du système pour que la f.é.m. relevée lui soit représentative. n_x et n_y représentent les valences des formes ioniques sous lesquelles X et Y s'incorporent à l'électrolyte solide. Cette théorie a été testée surtout sur les composés d'argent mais, jusqu'à preuve du contraire, ces principes sont valides pour tout type de composé cristallin conducteur ionique (Morf, 1981). L'équation 4.1 permet de comprendre pourquoi, habituellement, la déviation du comportement Nernstein à la limite inférieure de détection tend vers une valeur constante de potentiel.

Il est à noter que la relation 4.1 est aussi valide dans le cas où il n'y a pas dissolution de la membrane mais seulement échange des ions conducteurs car le potentiel relevé est fonction des teneurs et ces ions dans le système étudié, de la facilité avec laquelle ils peuvent être extraits de la membrane ou insérés dans celle-ci et de leurs mobilités relatives dans cette membrane. Les espèces non-conductrices qui constituent la membrane n'interviennent pas dans l'équation.

Morf (Morf, 1981) a effectué une analyse intéressante dans un effort pour rendre plus générale et plus formelle la théorie de la sélectivité ionique des membranes cristallines, de sorte qu'elle puisse expliquer et prévoir un plus grand nombre de comportements. La théorie est basée surtout sur des expériences mettant en jeu des conducteurs cationiques solubles en présence d'anions interférents. Il ne semble pas, cependant, y avoir d'obstacle à appliquer cette théorie à des conducteurs cationiques insolubles en présence de cations interférents, à cause de la généralité de cette théorie. De plus, celle-ci permet d'expliquer les résultats du présent travail. Morf considère plusieurs types de phénomènes pouvant se produire à l'interface (électrolyte solide/système étudié).

Mentionnons d'abord que la variation de potentiel entre le système étudié et le système référence peut être séparé en quatre parties (Isard, 1967):

I) variation de potentiel à l'interface entre l'électrolyte solide et le système étudié

II) variation de potentiel à l'interface entre l'électrolyte solide et le système référence

III) potentiel de diffusion près de la première interface

IV) potentiel de diffusion près de la deuxième interface.

Nicolsky (1937) a dérivé une expression du potentiel d'interface en fonction de la constante de réaction d'échange ionique à la surface d'un verre (matériau électrolyte solide). Il assure l'équilibre suivant qui implique deux cations monovalents:

$$I^+_{verre} + J^+_{solution} = J^+_{verre} + I^+_{solution} \qquad [4.2]$$

La constante d'équilibre est

$$K_{ij} = a_i(soln)\ a_j(ver) \ /\ a_i(ver)\ a_j(soln) \qquad [4.3]$$

Aussi: $$\eta_i(soln) = \eta_i(ver) \qquad [4.4]$$

et: $$\eta_j(soln) = \eta_j(ver) \qquad [4.5]$$

Donc: $$\mu_i(soln) + F\ \phi(soln) = \mu_i(ver) + F\ \phi(ver) \qquad [4.6]$$

et: $$\mu_j(soln) + F\ \phi(soln) = \mu_j(ver) + F\ \phi(ver) \qquad [4.7]$$

Substituant μ^o + RT ln a à μ, on obtient:

$$F[\phi(ver) - \phi(soln)] = \mu_i^o(ver) - \mu_i^o(soln) + RT \ln [a_i(ver)/a_i(soln)] \qquad [4.8]$$

En supposant que les activités ioniques dans le verre sont proportionnelles aux concentrations des ions, on obtient:

$$K_{ij} = \frac{a_i(soln)\ C_j(ver)}{a_j(soln)\ C_i(ver)} \qquad [4.9]$$

La concentration totale des ions conducteurs dans le verre est:

$$C_0 = C_j(ver) + C_i(ver) \qquad [4.10]$$

Il s'ensuit que:

$$K_{ij} = a_i(soln)\ [C_0 - C_i(ver)]\ /\ a_j(soln)\ C_i(ver) \qquad [4.11]$$

En choisissant un état de référence tel que:

$$a_i(ver) = C_i(ver) = a_i(soln)\ C_0/[a_i(soln) + K_{ij}\ a_j(soln)] \qquad [4.12]$$

on obtient:

$$\frac{a_i(soln)}{a_i(ver)} = [a_i(soln) + K_{ij}\ a_j(soln)]\ /\ C_0 \qquad [4.13]$$

La variation de potentiel électrique, en traversant l'interface, peut alors s'exprimer comme:

$$\phi(\text{ver}) - \phi(\text{soln}) = \text{constante} + \frac{RT}{F} \ln \{[a_i(\text{soln}) + K_{ij}\, a_j(\text{soln})] / C_0\} \qquad [4.14]$$

Puisque, dans le système référence, les activités des espèces qui conduisent dans l'électrolyte solide sont fixes, seulement la variation du potentiel à l'interface du côté du système référence est déterminante.

Conséquemment, la f.é.m. peut être exprimée comme:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln [a_i(\text{soln}) + K_{ij}\, a_j(\text{soln})] \qquad [4.15]$$

où E_0 dépend du système de référence.

Nicolsky fournit aussi une expression pour la réponse de la sonde à plusieurs ions:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln [a_i + K_{ij}\, a_j + K_{ik}\, a_k + \ldots] \qquad [4.16]$$

où a_i, a_j, a_k, ... sont les activités des espèces i, j, k, ... dans le système étudié et K_{ij}, K_{ik}, ... sont les constantes d'équilibre des réactions d'échange ionique.

Dans son raisonnement, Nicolsky omet de considérer la contribution

des potentiels de diffusion dans l'électrolyte solide. Ceux-ci se dérivent à partir de la relation de Nernst-Einstein pour le coefficient d'auto-diffusion d'un ion alcalin:

$$D = \sigma \, fRT/C_0 \, F^2 \qquad [4.17]$$

où σ est la conductivité

f est le facteur de corrélation (valeur comprise entre 0.2 et 1.0 dans les cristaux ioniques; varie selon les détails des mouvements ioniques)

R est la constante des gaz parfaits

T est la température absolue

C_0 est la concentration totale des ions alcalins dans le matériau

F est la constante de Faraday.

Si une seule espèce conductrice est présente, f = 1; si une espèce n'est pas monovalente, il faut diviser l'expression précédente par le carré de la charge ionique (Z^2).

Pour un échange ionique entre, par exemple, l'ion Na^+ très mobile dans un électrolyte solide et l'ion K^+ peu mobile, la tendance à l'électroneutralité fait en sorte que la quantité d'ions Na^+ qui quitte le cristal par unité de temps est égale à celle des ions K^+ qui pénètrent dans le cristal. La vitesse de pénétration des ions peu mobiles est le facteur qui détermine la vitesse de la réaction d'échange.

Si la surface de l'électrolyte solide s'étend sur le plan XY, le flux des ions I^+ et J^+ à travers cette surface s'exprime comme:

$$P_i = - D_i(\partial C_i/\partial_x) - C_i \nu_i(\partial\phi/\partial x) \qquad [4.18]$$

$$P_j = - D_j(\partial C_j/\partial_x) - C_j \nu_j(\partial\phi/\partial x) \qquad [4.19]$$

où C_i et C_j sont les concentrations des ions I^+ et J^+ et ν_i et ν_j sont les mobilités des ions I^+ et J^+ dans un champ électrique unitaire et puisque:

$$C_i + C_j = C_0 \text{ (constante)} \qquad [4.20]$$

alors: $$P_i = - P_j \qquad [4.21]$$

et: $$\nu = D(F/RT) \text{ : pour chaque ion (avec } f = 1) \qquad [4.22]$$

Alors: $$P_i = - P_j = - [C_0D_iD_j/(C_0D_j + C_i\overline{D_i - D_j})]\ \partial C_i/\partial x \qquad [4.23]$$

et: $$\frac{\partial\phi}{\partial x} = [(RT/F)(D_j - D_i)/(C_iD_i + C_jD_j)]\ \partial C_i/\partial x \qquad [4.24]$$

On obtient la différence de potentiel due à la diffusion dans l'électrolyte solide en intégrant le gradient précédent à partir de la surface jusqu'à une profondeur où le matériau n'a subi aucun échange.

$$\Delta\phi(\text{diff}) = \int_{x=0}^{\infty} (\partial\phi/\partial x (dx$$

$$= (RT/F) \int_{C_i}^{C_0} [(D_j - D_i)/C_i D_i + \overline{C_0 - C_i}\, D_j]\, dC_i \qquad [4.25]$$

où C_i' est la concentration de I^+ dans le verre dans la région en contact avec le système étudié. $\Delta\phi$(diff.) dépend seulement de la valeur limite C'_i et de C_0 et non de la façon dont varie cette concentration entre ces deux limites. Si C'_i est constant, alors $\Delta\phi$(diff.) ne varie pas avec le temps. Si C'_i change de valeur avec le temps, alors $\Delta\phi$(diff.) variera aussi.

Si D_i et D_j sont indépendants de C_i, alors:

$$\Delta\phi(\text{diff.}) = - (RT/F) \ln [C_0 D_i (C'_i D_i + C'_j D_j)] \qquad [4.26]$$

Il est assumé, pour obtenir cette expression, que les activités des ions dans le verre sont proportionnelles à leurs concentrations.

On peut exprimer [4.26] en termes de K_{ij} et des activités dans le système étudié plutôt que des concentrations:

$$\Delta\phi(\text{diff.}) = (RT/F) \ln [(a_i + (D_j/D_i)\, K_{ij}\, a_j)/(a_i + K_{ij}\, a_j)] \qquad [4.27]$$

La différence de potentiel totale (interfaciale + diffusion) s'exprimera comme suit:

$$\Delta\phi(\text{tot.}) = \phi(\text{ver}) - \phi(\text{soln}) + \Delta\phi(\text{diff.}) \qquad [4.28]$$

$$= \text{constante} + (RT/F) \ln [a_i + (D_j/D_i) K_{ij} a_j] \qquad [4.29]$$

ou encore: $$E = E_0 + (RT/F) \ln [a_i + (D_j/D_i) K_{ij} a_j] \qquad [4.30]$$

Eisenman a introduit l'équation suivante pour l'interférence entre deux cations monovalents dans les verres:

$$E = E^0 + m(RT/F) \ln [a_i^{1/m} + (\nu_j/\nu_i) (K_{ij} a_j)^{1/m}] \qquad [4.31]$$

où ν_j/ν_i sont les mobilités des ions dans le verre. Il assume un comportement de type:

$$m = d \ln a / d \ln c \quad \text{dans l'électrolyte solide} \qquad [4.32]$$

$$m_i = m_j = m \qquad [4.33]$$

Ceci est en accord avec la suggestion de Rothmund et Kornfeld (1918) et la grande quantité de résultats expérimentaux obtenus à l'aide d'échangeurs ioniques (Walton, 1949). Les activités d'ions monovalents i^+ et j^+ de la phase mixte sont reliées à la fraction des sites qu'ils

occupent suivant la relation suivante:

$$\frac{a_i(\text{él.sol.})}{a_j(\text{él.sol.})} = \left[\frac{N_i(\text{él.sol.})}{N_j(\text{él.sol.})}\right]^m \quad ; \; N_i(\text{él.sol.}) + N_j(\text{él.sol.}) = 1 \qquad [4.34]$$

où N_i(él.sol.) et N_j(él.sol.) représentent les fractions des sites occupées par l'espèce "i" et l'espèce "j" (Morf, 1981). En substituant ce résultat dans l'équation [4.9] et en réarrangeant, on obtient (Garrels et Christ, 1965):

$$\frac{a_i(\text{syst.ét.})}{a_j(\text{syst.ét.})} = K_{ij}\left[\frac{N_i(\text{él.sol.})}{N_j(\text{él.sol.})}\right]^m \qquad [4.35]$$

Dans le cas où i est monovalent et j bivalent, l'équation empirique est:

$$\frac{a_i^2(\text{syst.ét.})}{a_j(\text{syst.ét.})} = K_{ij}\left[\frac{N_i^{1/2}(\text{él.sol.})}{N_j(\text{él.sol.})}\right]^m \qquad [4.36]$$

Puisque les rapports des mobilités n'est généralement pas connu, l'équation de Eisenman poour le cas monovalent-monovalent est habituellement exprimée sous la forme:

$$E = E^0 + m(RT/F)\ \ln\left[a_i^{1/m} + (K_{ij}^{POT}\, a_j)^{1/m}\right] \qquad [4.37]$$

où $$K_{ij}^{POT} = (\nu_j/\nu_i)^m K_{ij} \qquad [4.38]$$

"m" détermine l'intervalle pour lequel une réponse mixte est obtenue. L'étendue de cet intervalle augmente avec l'augmentation de "m".

Pour une sonde utilisée dans des conditions telles que:

$$K_{ij}^{POT} a_j(s.ét.) >> a_i(s.ét.) \qquad [4.39]$$

et $$K_{ij}^{POT} a_j(s.réf.) << a_i(s.réf.) \qquad [4.40]$$

où (s.ét.) représente le système étudié et (s.réf.) signifie système référence, la différence de potentiel relevée peut s'exprimer comme:

$$E(s.ét.) - E(s.réf.) = (RT/F) \ln [K_{ij}^{POT} a_j(s.ét.) a_j(s.ét.) / a_i(s.réf.)] \qquad [4.41]$$

Dans le cas où "i" serait monovalent et "j" bivalent, l'expression [4.37] est modifiée comme suit:

$$E = E^0 + m(RT/F) \ln [a_i^{1/m} + (K_{ij}^{POT})^{1/m} a_j^{1/2m}] \qquad [4.42]$$

Dans cette équation, on note que l'exposant de l'ion primaire (exemple: Na^+) est le double de celui de l'ion interférent (exemple:

Mg^{2+}). Pour un même rapport de teneurs entre l'ion primaire et l'ion interférent, l'efficacité à déceler ce dernier augmente donc avec la diminution de sa teneur.

La relation générale pour un cation primaire de valence α et un cation interférent de valence ß serait:

$$E = E^0 + m(RT/\alpha F) \ln [a_i^{1/m} + (K_{ij}^{POT})^{1/m} a_j^{\alpha/\beta m}] \qquad [4.43]$$

Cette relation équivaut à l'équation [4.1] lorsque m, α et ß prennent des valeurs unitaires.

La figure 4.1 illustre la réponse d'une membrane de chlorure d'argent à l'ion primaire Cl^- et à l'ion interférent Br^- pour diverses valeurs du paramètre "m". m = 1 correspond à une phase mixte idéale (modification graduelle et uniforme de la composition de la surface de l'électrolyte solide lors du changement du rapport entre la teneur en Cl^- et la teneur en Br^- du système étudié).

Pour m $\longrightarrow$ 0, il y a formation de phase très "bloquantes", c'est-à-dire qu'on observe une tendance à des conversions rapides d'un composé homogène pour un autre composé homogène à la surface lorsque $a_i^{1/m} = (K_{ij}^{POT})^{1/m} a_j^{\alpha/\beta m}$.

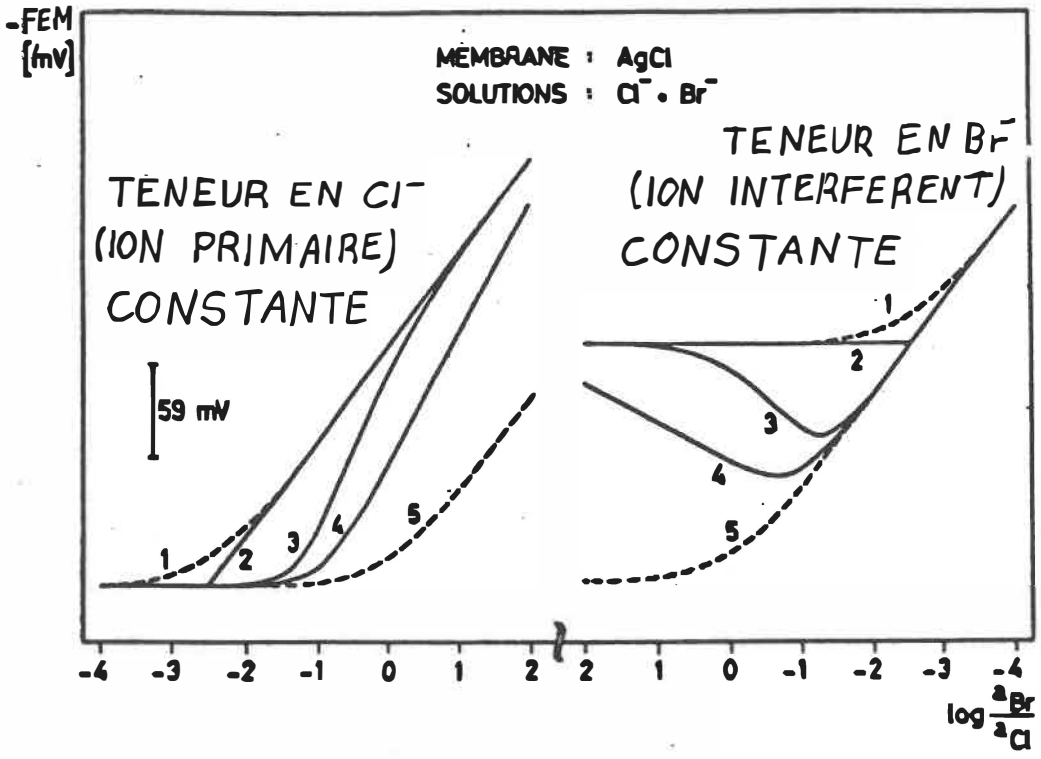


Figure 4.1: Possibilités de réponses d'une membrane de chlorure d'argent calculées suivant divers modèles phénoménologiques d'interférence

1: phase mixte idéale, Équation 4.3 avec m = 1
2: phases très "bloquantes", Équation 4.3 avec m = 0
3: 2 phases en "patchwork" réversible, Équation 4.3 modifiée avec K_{xy}(app) et m = 1
4: même que "3" mais avec m = 2
5: 2 phases en "patchwork" irréversible, Équation 4.3 modifiée avec K_{xy}(app) et m $\rightarrow \infty$

Les cas $(a_j/a_i) \longrightarrow 0$ et $(a_i/a_j) \longrightarrow 0$ illustrent respectivement des situations où il y aura recouvrement d'une phase homogène d'un composé de i et d'une phase homogène d'un composé de j.

Morf a aussi analysé le recouvrement incomplet par une nouvelle phase homogène formée à partir de l'ion interférent. Le modèle théorique a été développé pour des anions monovalents interférents et vérifié expérimentalement. Ce modèle tient compte que les flux des ions ne sont pas les mêmes partout sur la surface et qu'ils dépendent du niveau de recouvrement. K_{ij} est remplacé par K_{ij} (app.) où app. signifie "apparent". K_{ij} (app.) varie en fonction des facteurs tout juste mentionnés. Dans l'équation [4.5], pour une valeur finie de "m" (supérieure à 0), on aura une surface en "patchwork" réversible (voir fig. 4.1). Pour $m \longrightarrow \infty$, la surface en "patchwork" sera irréversible.

Concernant la phénoménologie des réactions d'interface, la discussion est encore très animée à ce sujet dans la littérature toute récente (Lewenstam et al., 1987). Des chercheurs prônent la formation de phases mixtes. Cette transformation se produirait par une modification graduelle de la composition de l'électrolyte solide en surface, donnant lieu à une phase hétérogène. Cette idée a été explorée théoriquement et appuyée par quelques expériences. D'autres chercheurs préconisent plutôt des réactions de dissolution et précipitation de phases homogènes. La théorie qui est associée à ce modèle donne des

résultats incongrus dans certains cas limites et n'a été que peu vérifiée expérimentalement. Un autre modèle a été brièvement décrit. C'est celui de la "chimisorption" (chemisorption en anglais) selon lequel le potentiel chimique des ions à l'interface est beaucoup plus près du potentiel du même type d'ions qui se trouvent en profondeur dans la membrane que de celui des ions qui se trouvent dans le système étudié, loin de la membrane. Ce troisième modèle est considéré comme un cas intermédiaire des deux premiers. Il est tentant de croire que plusieurs types de phénomènes peuvent se produire successivement ou simultanément au cours d'une même expérience, dépendant des teneurs des éléments et du degré d'écart à l'équilibre.

Un autre effet des éléments d'addition sur l'ion primaire est de modifier son coefficient d'activité. Pour une solution diluée de l'ion primaire X et de l'ion interférent Y, le nouveau coefficient d'activité γ_X est obtenue de la relation

$$\log \gamma_X = \log \gamma_X^0 + (\epsilon_X^Y)\, W_Y \qquad [4.44]$$

où W_Y est le pourcentage massique de l'élément Y, ϵ_X^Y est le paramètre d'interaction et γ_X^0 est le coefficient d'activité en l'absence d'espèce interférente (Dubreuil, 1985).

4.2 - Notes concernant les alumines-ß

L'alumine-ß a été décrite comme un matériau produisant une double couche électrique lorsque mise en contact avec un électrolyte liquide. Il est facile de modifier cette analyse pour décrire les distributions de charges aux interfaces alumine-ß ou ß"/alliage métallique liquide. La distribution des ions, du côté de l'électrolyte solide, devrait être reliée au potentiel par une relation découlant de la théorie de Gouy-Chapman

$$C_{Na+}(x) = C^{\circ} \exp [- e(\Phi(x) - \Phi_s)/kT] \qquad [4.45]$$

(Bergmann et Voinov, 1976) où Φ_s et C_0 représentent le potentiel et la concentration dans le solide loin de l'interface. On observe donc une couche chargée diffuse car le nombre de sites par unité de volume est limité. Dans l'alliage liquide, le caractère métallique du milieu fait en sorte que la charge électronique peut se localiser sur une très mince couche en contact avec l'électrolyte solide.

Dubreuil (Dubreuil, 1985) a soutenu le modèle d'échange ionique et de formation de phases hétérogènes par ses expériences avec l'alumine-ß dans des alliages liquides Al-Na-Li. Il suggère que plus le lithium est en forte teneur dans l'alliage, plus il s'échange en grande quantité avec le sodium des plans de conduction près de la surface de l'électrolyte solide. On peut supposer qu'un phénomène similaire doit se produire avec

l'alumine-ß" dans un alliage où un élément alcalino-terreux (plutôt que le lithium) est en forte concentration. Une raison apte à nous porter à le présumer est le fait que plusieurs échanges du sodium pour des ions bivalents ont été produits dans ce matériau à l'état polycristallin et que la structure de l'alumine-ß" a été conservée (Petric, 1987; Petric et al., 1989).

Lorsque deux ions conducteurs de nature différente sont présents simultanément dans l'alumine-ß, le changement de leurs concentrations fait du même coup varier leurs nombres de transport (Voinov, 1979; Malugani et Robert, 1974). On s'attend alors à une modification correspondante de la f.é.m. relevée. Il a été proposé que, dans une alumine-ß mixte, la mobilité de chacune des espèces conductrices est réduite. La cause serait que chacune a une préférence qui lui est propre en ce qui concerne l'occupation des sites. Donc, chaque espèce réduit la mobilité de l'autre en faisant diminuer le désordre du plan de conduction. On peut en conclure que les sondes d'alumine-ß et, par similitude, d'alumine-ß" doivent répondre plus lentement dans les cas où il y a interférence. Puisque les coefficients d'interdiffusion peuvent être vraisemblablement très différents d'un type de couple d'ions interférents à un autre (Farrington et Dunn, 1982), on peut également prévoir que cette lenteur de la réponse doit parfois varier considérablement d'un cas à un autre.

Les alumines-ß et ß" ont beaucoup de similitudes mais aussi

d'importantes différences. Comme il en a été fait mention précédemment, la diffusion des ions bivalents est aisée dans la deuxième mais très ardue dans la première, ce qui suggère que l'alumine-ß", mais pas l'alumine-ß, peut être utilsée comme sonde à éléments s'oxydant en ions bivalents. Cependant, il est de mise d'anticiper que la réponse de l'alumine-ß" lors d'une interférence de type monovalent-bivalent sera plus lente que lors d'une interférence du type "mono-mono" car il semble que la conductivité diminue beaucoup plus dans le premier cas que dans le deuxième (voir le chapitre sur les alumines-ß; voir aussi: Ghodsi et al., 1989). Le point concernant les échanges Na^+-Ca^{2+} mentionné en fin du paragraphe 3.4.2 fait penser que l'alumine-ß" peut servir de sonde à éléments alcalino-terreux.

En rapport avec la phénoménologie des réactions d'interface lors de la prise de mesures potentiométriques, la littérature recèle au moins un cas (Kleitz, 1981) où un nouveau composé (Al_2O_3) fut formé à la surface de l'alumine-ß mais ceci, toutefois, se produisit lors d'un essai de polarisation.

Un effet néfaste découlant de l'hydratation de l'alumine-ß est le fait que les ions H^+ bloquent le transfert des ions Na^+ à l'interface (Voinov, 1978). Cet effet est difficilement quantifiable puisque, en général, la valeur de l'énergie d'activation d'un ion traversant la surface est une grandeur incertaine. On mentionne que la résistance de transfert à l'interface peut être plus élevée que la résistance interne

de l'électrolyte solide (Voinov, 1978). (Tare et al., 1980; Durst, 1969; Bailey, 1980; Delahay, 1965; Gammann, 1979; Vesely et al., 1978; Morf, 1981; Buck, 1979; Koryta et Stulik, 1983; Lakshminarayanaiah, 1976; Freiser, 1978; Pungor, 1978; Fé Coers, 1972; Voinov, 1978; Lewenstam et al., 1987).

CHAPITRE 5

ÉLECTRODES DE RÉFÉRENCE: DISCUSSION GÉNÉRALE

Une électrode de référence "doit être chimiquement réversible, afin que sa tension de repos soit indépendante des conditions de cinétique" (Piron, 1979); elle doit présenter "... à courant très faible, une tension de repos qui n'est autre que la tension calculable par la loi thermodynamique de Nernst" (Piron, 1979).

L'électrode a été définie de plusieurs façons. Malgré le fait qu'elle a souvent été décrite comme le "matériau d'amenée de courant électronique", il semble que sa définition la plus utile soit la suivante: une interface caractérisée par une capacité d'accumulation de charges (création d'une double-couche électrique) et une résistance au transfert de ces charges. Le modèle analogue électrique de cette interface est un condensateur et une résistance en parallèle (fig. 5.1). La résistance au transfert de charges ne prend jamais une valeur nulle. Il s'ensuit que "le passage d'un courant électrique significatif entraîne un changement de la charge de la double-couche qui produit une variation de la tension. Il convient donc d'utiliser l'électrode de référence dans des conditions telles que le courant électrique qui la traverse soit négligeable et sans effet sur la tension de l'électrode" (Piron, 1979). La réversibilité et la polarisation minimale constituent les considérations primordiales concernant les électrodes de référence

(Chandrasekharaiah et al., 1980). Ordinairement, la polarisabilité diminue avec l'augmentation de température.

La valeur de l'activité de l'espèce conductrice du côté référence doit préférablement se situer au plus à quelques ordres de grandeur de différence avec la valeur de l'activité du côté du système étudié (Shores et Rapp, 1971).

Le système de mesure comprenant une sonde électrochimique peut être considéré comme une pile galvanique qui fonctionne réversiblement (donc à très faible courant). L'analogue électrique est représenté sur la figure 5.2. Ses éléments constituants sont le voltmètre à haute impédance, la résistance interne de l'électrolyte solide ainsi que les analogues de chacune de ses interfaces. Piron mentionne "qu'à courant quasi-nul, le voltage mesuré en volts est bien la différence entre les deux tensions d'abandon des électrodes. Lorsque ces dernières sont chimiquement réversibles, le calcul des propriétés thermodynamiques est possible" (Piron, 1979). Tel que décrit aux chapitres 2 et 4, la valeur du potentiel électrique relevé est fonction du rapport des activités des espèces conductrices dans l'électrolyte solide. Cette valeur peut être également fonction des activités des ions associés aux espèces conductrices, dans les cas où il y a dissolution de la membrane. Il fut rapporté que, malgré toutes les précautions que l'on peut prendre lors de la préparation et de l'utilisation d'un système référence, il est douteux que l'on puisse obtenir une précision de plus de 0.1 mV sur son

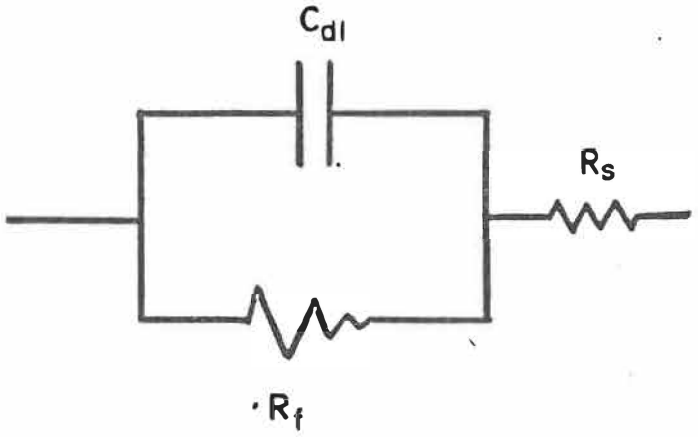


FIG. 5.1 : ANALOGUE ELECTRIQUE
DE LA DOUBLE COUCHE

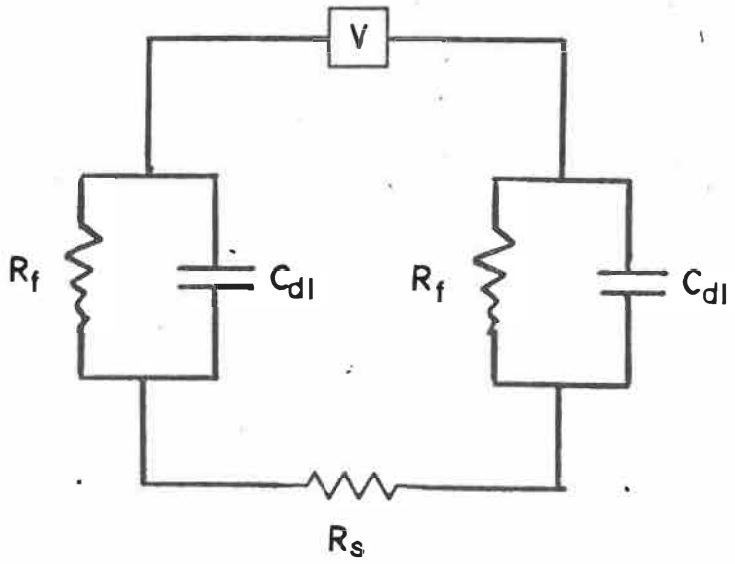


FIG. 5.2 : ANALOGUE ELECTRIQUE
D'UNE PILE GALVANIQUE

potentiel (Ives et Janz, 1961). Dubreuil mentionne que l'activité de référence de l'espèce de conduction peut "... être fixée par un équilibre entre différentes phases" (Dubreuil, 1985). Ces phases peuvent être un métal solide et un mélange de sels fondus (Roumieu et Pelton, 1981) comme, par exemple, dans l'équilibre suivant:

$$Ni(S) + 2\ NaCl(l) \rightleftharpoons NiCl_2(l) + 2\ Na(l) \qquad [5.1]$$

Il n'est pas "interdit" d'utiliser une électrode constituée de l'élément pur dont les ions sont les conducteurs majoritaires dans l'électrolyte solide. Ceci simplifierait les relations mathématiques exprimant la f.é.m. mesurée. Un inconvénient à utiliser du sodium pur à haute température serait la forte tension de vapeur de l'élément, de sorte qu'on risquerait de perdre complètement la référence au cours de la prise de mesures! Dans le cas d'un alliage de sodium, un autre problème découlerait du fait que l'activité du sodium serait fonction de la composition; l'analyse serait alors affectée par l'imprécision dans la composition initiale de l'alliage ainsi que celle due aux taux d'évaporation différents des éléments (voir les références du chap. 2 concernant les divers systèmes de référence ayant été utilisés ainsi que: (Kleitz et al., 1979) et, pour l'équilibre entre un métal et son oxyde: (Elrefaie, 1979; Brisley et Fray, 1983; Worrell et Iskoe, 1973)).

Il est avantageux de calibrer un nouveau système de référence par rapport à un autre, bien connu, et vérifier du même coup si la cinétique

est rapide pour l'atteinte de l'équilibre. Dubreuil (Dubreuil, 1985) a discuté en détails des problèmes reliés aux systèmes de référence qu'on a tenté d'utiliser avec l'alumine-ß. Une difficulté dominante est qu'on doit veiller à éviter que se produisent des réactions entre les constituants et l'atmosphère environnante.

CHAPITRE 6

SYSTÈME DE RÉFÉRENCE CHOISI ET SYSTÈMES ÉLECTROCHIMIQUES ÉTUDIÉS

Le système de référence choisi pour les expériences du présent travail fut celui qui a été utilisé par Dubreuil (Dubreuil, 1985). Il se constituait de fluorure de sodium (NaF) solide, de cryolithe ($NaAlF_6$) solide, d'aluminium liquide et d'une phase liquide formée de NaCl saturé en NaF et en cryolithe. Les proportions relatives des trois sels sont indiquées sur la figure 6.1. Ces sels sont peu sensibles à l'humidité et leurs tensions de vapeur sont très faibles. Les proportions massiques des constituants furent approximativement: 36% cryolithe, 17% NaF, 22% NaCl et 25% Al. L'équation d'équilibre pour le sodium est

$$Na_3AlF_6(S) + 3\ Na(l) = 6\ NaF(S) + Al(l) \qquad [6.1]$$

Le système à l'équilibre est composé de quatre phases: du chlorure de sodium liquide saturé en cryolithe et en fluorure de sodium, de l'aluminium liquide (contenant aussi du sodium), du cryolithe solide et du fluorure de sodium solide. L'avantage du système est que les activités de Na_3AlF_6 et NaF demeurent unitaires sur une gamme assez large de variation de leurs proportions. Le NaCl liquide, tout en n'ayant pas d'effet sur la valeur de la f.é.m. à l'équilibre, permet d'améliorer la cinétique des réactions menant à l'équilibre entre les phases solides.

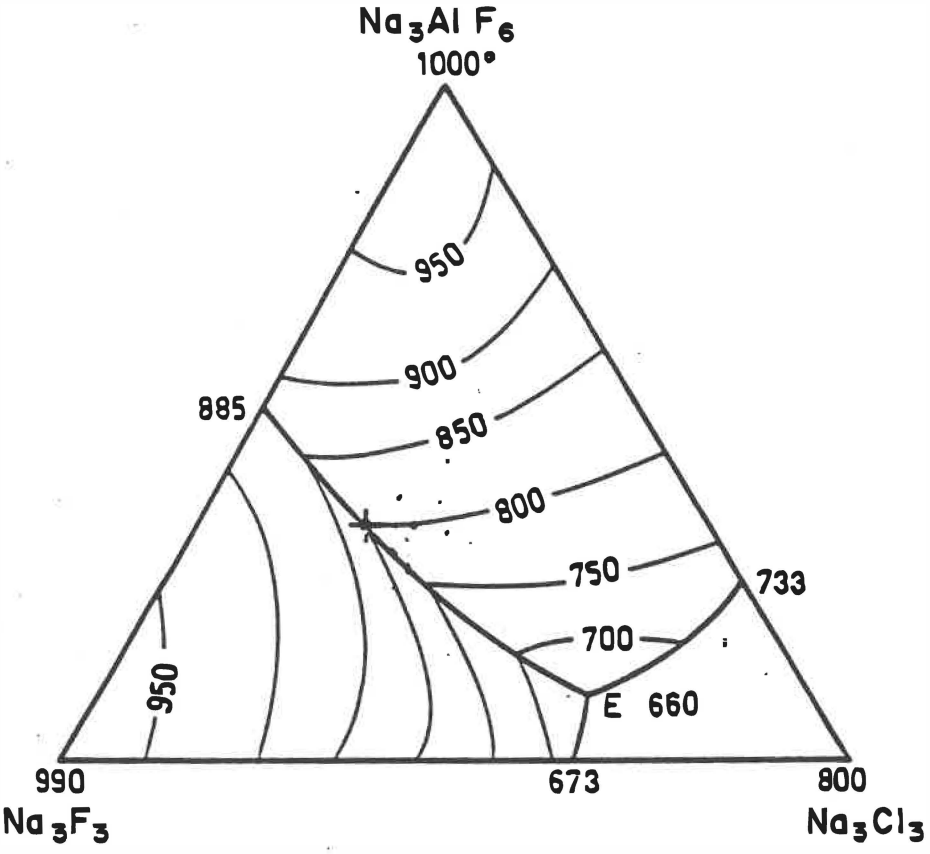


Figure 6.1 : Diagramme de phases du ternaire Na_3AlF_6, NaF, NaCl.

Le + indique la composition utilisée dans les sondes.

Les proportions doivent être exprimées en fraction molaire.

Selon Mal'tsev et Bukhlova, 1965

Dewing (Dewing, 1970) a évalué expérimentalement l'activité du sodium fixée par l'équilibre [6.1] pour des températures comprises entre 635 et 816 °C. Le résultat de son optimisation est le suivant:

$$\log_{10} a_{Na} = - 2\ 854/T - 0.853 \log_{10} T + 4.303 \qquad [6.2]$$

où T est en kelvins. Dubreuil (Dubreuil, 1985) a vérifié cette relation expérimentalement; ses résultats furent en accord avec elle, à 2 ou 3 mV près. Il a par la suite considéré le système électrochimique suivant:

$$(I)\ NaF(s),\ Na_3AlF_6(s),\ Al(l) \mid Al_2O_3 - ß \mid Na - Al(l)\ (II) \qquad [6.3]$$

et a utilisé l'expression fournie par Dewing (Dewing, 1970) pour le coefficient du sodium, lorsque dilué dans l'aluminium:

$$RT \ln \gamma^0_{Na} = 34\ 685 + 15.61 \pm 677 \text{ joules} \qquad [6.4]$$

La combinaison des relations [2.18], [6.2] et [6.4] donne la formule suivante pour la f.é.m. idéale relevée en volts:

$$E_{[6.3]} = - 0.9258 + 6.917 \times 10^{-4} T - 1.692 \times 10^{-4} T \log_{10} T - 1.984 \times 10^{-4} T \log_{10} X_{Na} \qquad [6.5]$$

Cette droite et les résultats expérimentaux obtenus sont présentés à la figure 6.2. Cette équation est valide pour n'importe quel électrolyte solide conducteur d'ions sodium. Dans le présent travail, la même expérience a été réalisée mais, cette fois, avec l'alumine-ß" en tant qu'électrolyte solide. Ce système est donc:

(I) NaF(s), Na_3AlF_6(s), Al(l)|Al_2O_3 - ß"|Na - Al (II) [6.6]

Les systèmes suivants furent aussi étudiés:

(I) NaF(s), Na_3AlF_6(s), Al(l)|Al_2O_3 - ß"|Al - Mg (II) [6.7]

(I) NaF(s), Na_3AlF_6(s), Al(l)|Al_2O_3 - ß|Al - Mg (II) [6.8]

(I) NaF(s), Na_3AlF_6(s), Al(l)|Al_2O_3 - ß"|Al - Mg -Na (II) [6.9]

(I) NaF(s), Na_3AlF_6(s), Al(l)|Al_2O_3 - ß|Al - Mg -Na (II) [6.10]

(I) NaF(s), Na_3AlF_6(s), Al(l)|Al_2O_3 - ß"|Al - Ca (II) [6.11]

(I) NaF(s), Na_3AlF_6(s), Al(l)|Al_2O_3 - ß"|Al - Sr (II) [6.12]

Les systèmes [6.7], [6.11] et [6.12] ont été sommairement étudiés par un groupe de chercheurs (Dubreuil et al., 1988) (voir aussi la mention à la section 2.1.2.2).

Dans le présent travail, de l'aluminium "Alcan" de qualité commerciale (pureté 99.6%; voir l'annexe A pour la composition détaillée) a été utilisé pour la plupart des expériences mais de l'aluminium "Alcan"

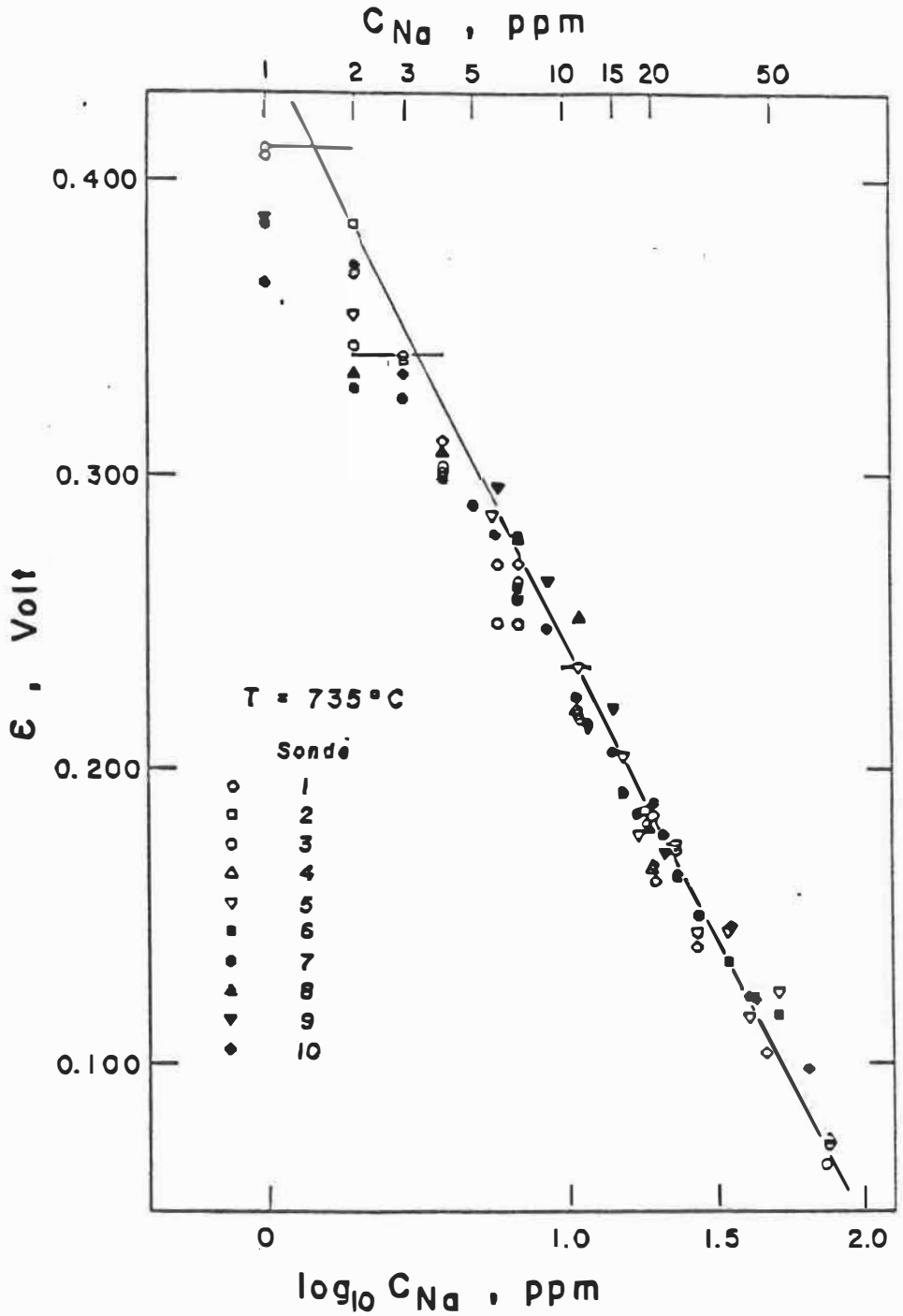


Figure 6.2: Résultats expérimentaux de Dubreuil obtenus avec une sonde d'alumine-β. La droite est tracée à partir de l'équation 6.5.

de haute pureté (> 99.9%; voir l'annexe B pour la composition) a été utilisé pour les expériences d'interférence (systèmes [6.9] et [6.10]) et pour les deux dernières expériences (sur un total de quatre) effectuées simultanément sur les systèmes [6.7] et [6.8]. Les expériences réalisées avec le système [6.6] le furent à près de 735 °C alors que celles des autres systèmes le furent à près de 730 °C.

Du magnésium, du strontium et du calcium purs ainsi qu'un alliage Al-Ca (proportions massiques: 90.7:9.3) furent employés.

Le circuit complet de mesure est tout comme celui de la figure 2.1. Les tiges conductrices électroniques sont d'acier inoxydable. La sonde en forme d'éprouvette (longueur ≈ 5 cm, diamètre ≈ 1 cm, épaisseur ≈ 0.7 mm) est soudée à un tube d'extension en alumine-α à l'aide d'un ciment réfractaire "Cotronix 940" (Cotronix Corp., 37 W, 39th Street, New York, NY, 10018, É.U.). Le système de référence est donc en contact avec l'atmosphère ambiante par le biais de la longue (50 cm) tige d'extension. Les creusets contenant l'alliage étudié sont de SiC. La quantité d'alliage du système étudié est de près de 30 kg. Le NaF est de "Analar Analytical Reagent, le cryolithe de "Fisher Scientific Co." et le NaCl de "Baker Analysed Reagent".

CHAPITRE 7

FABRICATION DES SONDES

Les alumines-ß et ß" peuvent être produites par la calcination d'un mélange approprié de composés tels α-Al_2O_3, Na_2CO_3, NaOH, $Al(OH)_3$, $LiNO_3$, Li_2O, MgO, $NaNO_3$, AlO(OH), $Al(NO_3)_3$:9 H_2O, $Mg(NO_3)_2$, Li_2CO_3 et Li_2O:5 Al_2O_3 (aluminate de lithium zêta) (Ray et Subbarao, 1980; Subramanian, 1989; Dunn, 1988; Dubreuil, 1989; Collongues et al., 1984; Dirstine, 1979). Dans le cas du présent travail, la poudre d'alumine-ß" fut fournie par la compagnie Ceramatec Inc. (163 W 1700 S. Salt Lake City, Utah 84115, É.U.). Les proportions massiques de Na_2O et de Li_2O de cette poudre furent respectivement, selon le fabricant, 8.8% et 0.75%. La poudre fut chauffée à 600 °C pendant huit heures pour induire une bonne déshydratation. Elle fut ensuite mêlée à du méthanol dans une proportion massique 45:55. Le tout fut scellé rapidement (pour éviter l'hydratation du mélange) dans un broyeur à billes de zircone. Par la suite, un broyage de 55 heures permit de mélanger uniformément les constituants et de réduire la granulométrie jusqu'à environ deux microns. Une éprouvette de verre fut utilisée pour produire les formes dans des moules de poudre d'alumine-α. La barbotine (mélange alcool/poudre) fut versée dans un erlenmeyer dans lequel on fit le vide. Dans ces conditions, un agitateur magnétique contribua, pendant une heure, à faire s'échapper l'air dissous dans le mélange. Ce dernier fut ensuite coulé dans les moules. Dans ceux-ci, l'alcool diffusa dans l'alumine-α, entraînant la déposition, sur

les bords de la forme, d'une partie des particules d'alumine-ß" en suspension. Après deux minutes, le mélange se trouvant encore dans la forme fut rejeté et on laissa la chance à l'alcool de bien s'évaporer pendant trois jours, après quoi le dépôt fut démoulé. Les pièces "vertes" avaient près d'un millimètre d'épaisseur. Elles furent frittées dans un four programmable. La séquence thermique fut:

- montée de 100 °C vers 1575 °C en 6 heures
- maintien à 1575 °C pendant 5 minutes
- descente de 1575 °C à 1470 °C en 5 minutes
- maintien à 1470 °C pendant 45 minutes
- descente de 1470 °C à 1000 °C en 3 heures
- descente de 1000 °C à 100 °C avec four éteint et fermé

Les pièces furent entourées de granules d'alumine-ß" et de la poudre de Na_2CO_3 fut déposée au fond du creuset pour contrer l'évaporation du sodium. Le maintien des pièces à 1575 °C que pendant une très courte période de temps évite la croissance excessive des grains et diminue le risque que l'alumine-ß" se décompose (sa température maximale de stabilité étant incertaine). Le fait de refroidir les pièces et de les maintenir à une température quelque peu inférieure donne lieu à une croissance plus compétitive des grains (Kingery et al., 1976) et à une diminution des contraintes. Le frittage permet en général de réduire la porosité jusqu'à ce qu'on ait bonne confiance que toutes les pores soient fermées et d'augmenter la conductivité ionique et la résistance mécanique

(Miller et al., 1979; Powers et al., 1981). Il a été démontré que, pour l'alumine-ß", le frittage s'effectue plus facilement si les grains de départ sont plus petits (ce qui implique une plus grande surface de réaction) (Schmid, 1987; Powers et Mitoff, 1978; Collongues et al., 1978; Rivier et Pelton, 1978; Pelton et al., 1983).

Un processus de détection systématique des imperfections de surface fut pratiqué et les pièces fissurées ou contenant des régions mal frittées furent rejetées. Une analyse par diffraction de rayons-X de la surface externe des tubes frittés indiqua que celle-ci est bien formée d'alumine-ß" mais probablement aussi d'une faible quantité d'alumine-ß. Considérant le diagramme de phases, il est logique de prévoir que cette situation puisse se présenter s'il y a une certaine perte de sodium et de lithium au cours du procédé.

CHAPITRE 8

DÉROULEMENT DES EXPÉRIENCES DE MESURE DE FORCE ÉLECTROMOTRICE

Avant leur utilisation, les sondes furent chauffées à 600 °C pendant quelques heures pour extraire l'humidité qu'elles auraient pu capter après le frittage. Elles furent ensuite remplies au deux tiers de leur hauteur du mélange référence décrit plus tôt. Il est important de pas trop remplir les sondes pour éviter que le mélange de sels ne réagisse avec le ciment de la partie supérieure. Après avoir appliqué le ciment pour souder la sonde au tube d'extension et après qu'il se soit bien solidifié, la tige conductrice électronique est insérée. L'équipage sonde, extension, tige conductrice est alors amené au-dessus de l'aluminium liquide préalablement chauffé à 800 °C. Il est descendu lentement vers l'aluminium, de sorte à éviter une rupture par choc thermique. L'extrémité inférieure de sondes est descendu jusqu'à 20 cm sous la surface du métal liquide. La température supérieure permet au mélange de référence de s'équilibrer rapidement et à l'électrolyte solide de se conditionner. Elle est ensuite diminuée jusqu'à la valeur d'expérimentation choisie. Les métaux ajoutés à l'aluminium liquide sont préalablement enveloppés dans du papier d'aluminium (pour restreindre leur oxydation due au contact avec l'air) et sont soigneusement pesés. Il est toutefois impossible d'éviter une certaine oxydation du sodium et du strontium avec l'atmosphère ambiante. Les métaux d'addition sont

immergés dans l'aluminium jusqu'à ce qu'ils se soient liquéfiés. Dans le cas du strontium, des composés intermédiaires à hauts points de fusion (Al_2Sr, 936 °C; Al_4Sr, 1040 °C; Bruzzone et Merlo, 1975) sont formés et se déposent au fond du creuset. Une lente diffusion à l'état solide s'opère pendant près d'une heure, après quoi tout le strontium se trouve allié à l'aluminium liquide.

L'alliage fut régulièrement agité pour s'assurer de son homogénéité. Au moment de l'enregistrement des mesures, des échantillons d'alliage furent prélevés à l'aide d'une cuiller d'acier recouverte d'un enduit réfractaire qui n'est pas mouillé par l'aluminium. Avant cette opération, la surface de l'alliage fut bien dégagée de sa mince couche d'oxyde. Les échantillons furent rapidement solidifiés dans un moule d'acier massif puis trempés dans l'eau. Une autre méthode de prélèvement fut aussi testée. Elle consiste à aspirer l'alliage dans un tube de quartz.

Les méthodes d'analyse utilisées furent la spectrométrie d'absorption atomique (Laboratoire de géochimie analytique, École Polytechnique de Montréal), l'activation neutronique (Institut de génie énergétique, École Polytechnique de Montréal), l'émission optique et la chromatographie (Reynolds Technical Center, Sheffield, AL, É.U.). Les concentrations furent aussi calculées à partir des masses ajoutées, en négligeant les pertes par oxydation.

CHAPITRE 9

RÉSULTATS

Les résultats obtenus pour les expériences effectuées avec les systèmes [6.6], [6.7], [6.11] et [6.12] sont présentés graphiquement sur les figures 9.1 à 9.4. Les valeurs numériques sont données en annexe.

Pour le système [6.6], la droite provenant de l'équation [6.5] a été tracée. Pour les systèmes [6.7], [6.11] et [6.12], la "pente de Nernst" associée au métal alcalino-terreux M ($dE/d(\log X_M) = - 2.303\ RT/2F$) a été tracée.

Les résultats des expériences d'interférence (systèmes [6.9] et [6.10]) sont présentés aux figures 9.5 à 9.8. Les valeurs numériques sont fournies en annexe. Les droites tracées ont été obtenues de l'équation [6.5].

9.1 - Analyse des résultats

Pour la plupart des expériences, la période de stabilisation de la f.é.m. fut de 5 à 10 minutes. Il est reconnu (Simpson, 1979) que des variations de 30% de cette période sont courantes pour les électrodes sélectives. L'oscillation des valeurs d'équilibre, dans la majorité des cas, se situait entre ± 1 et ± 3 mV. Cette variation se trouve à

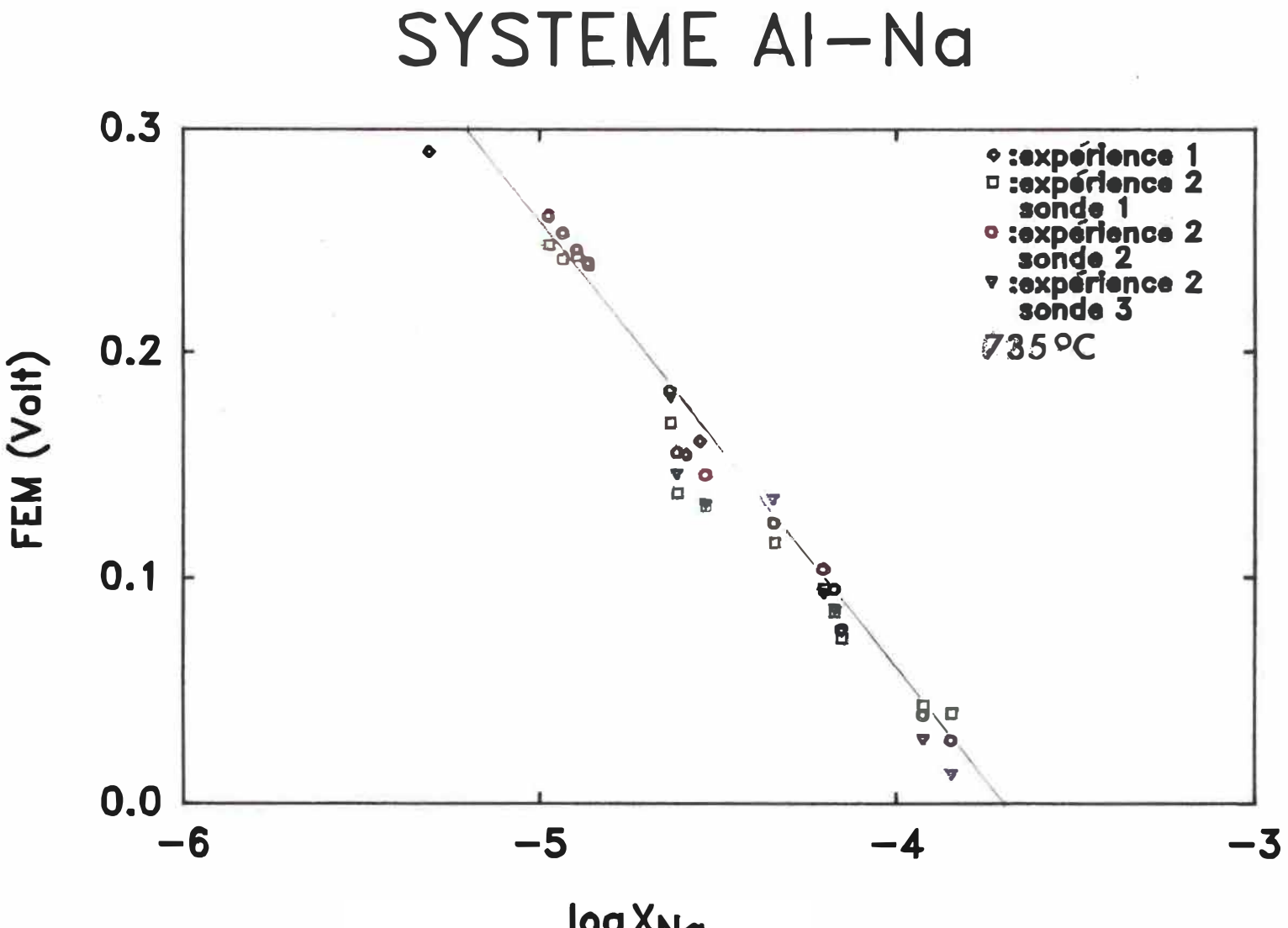


Figure 9.1: Système Al-Na (sondes d'alumine-β")

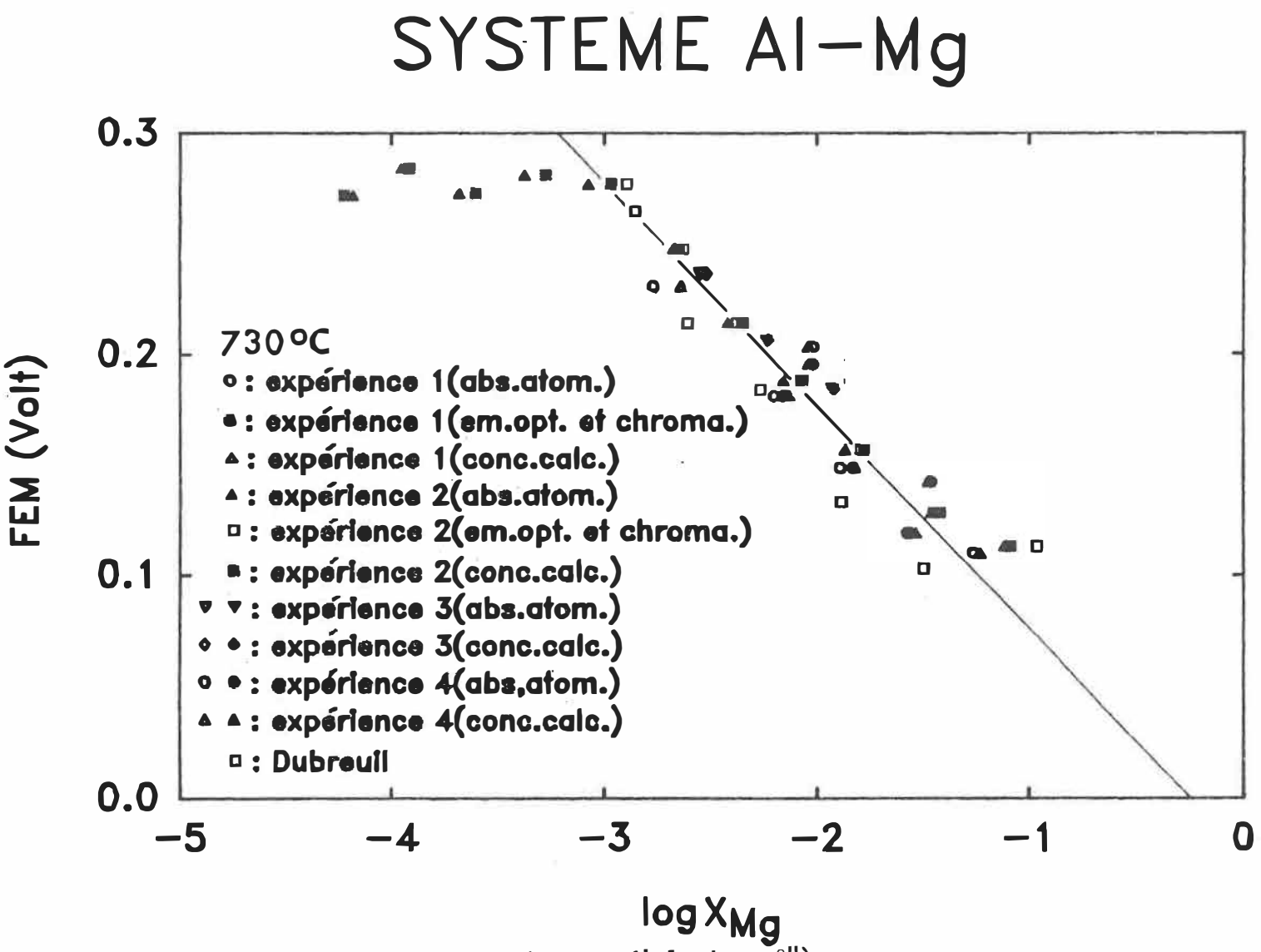


Figure 9.2: Système Al-Mg (sondes d'alumines-ß")

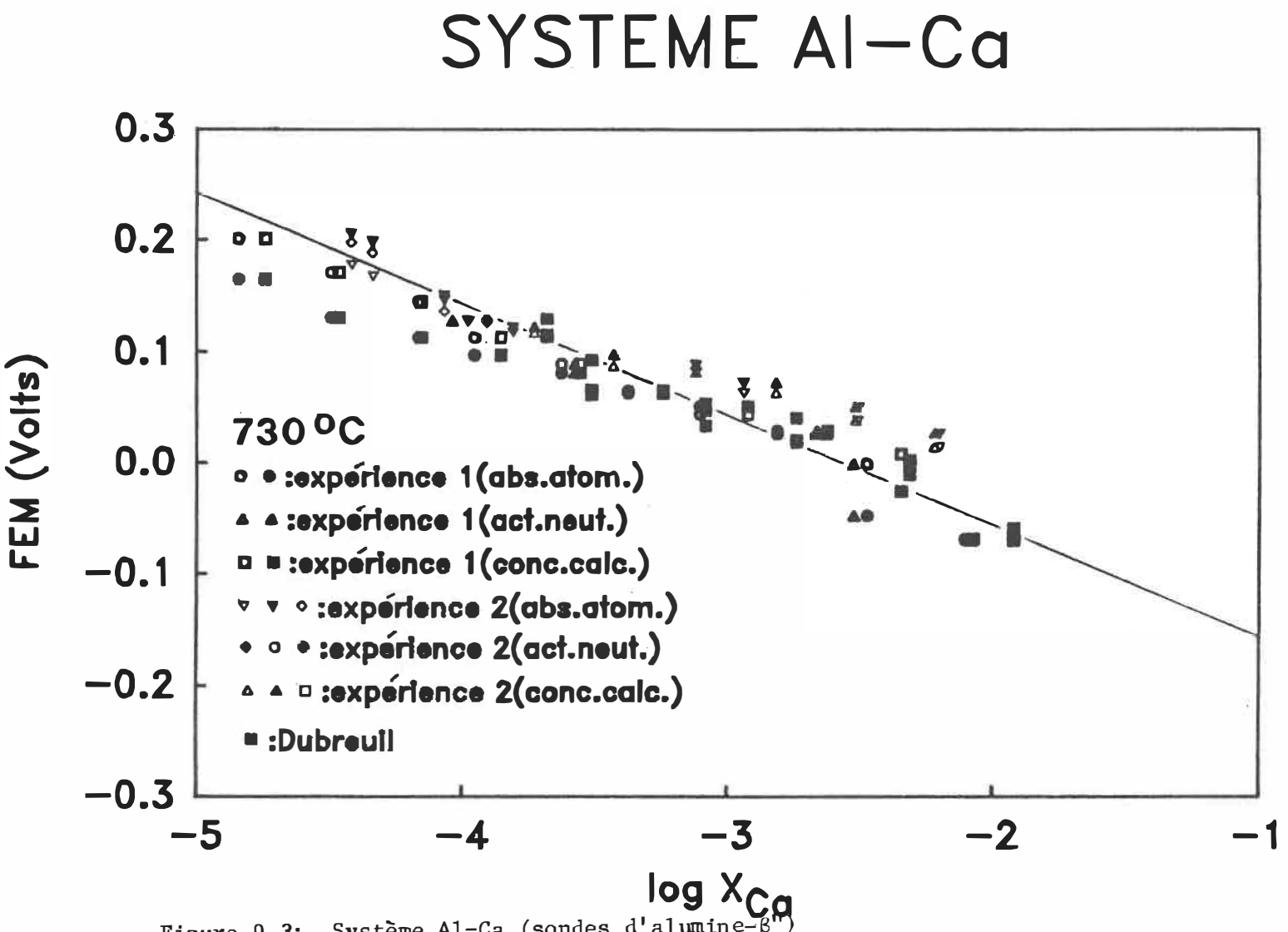


Figure 9.3: Système Al-Ca (sondes d'alumine-β'')

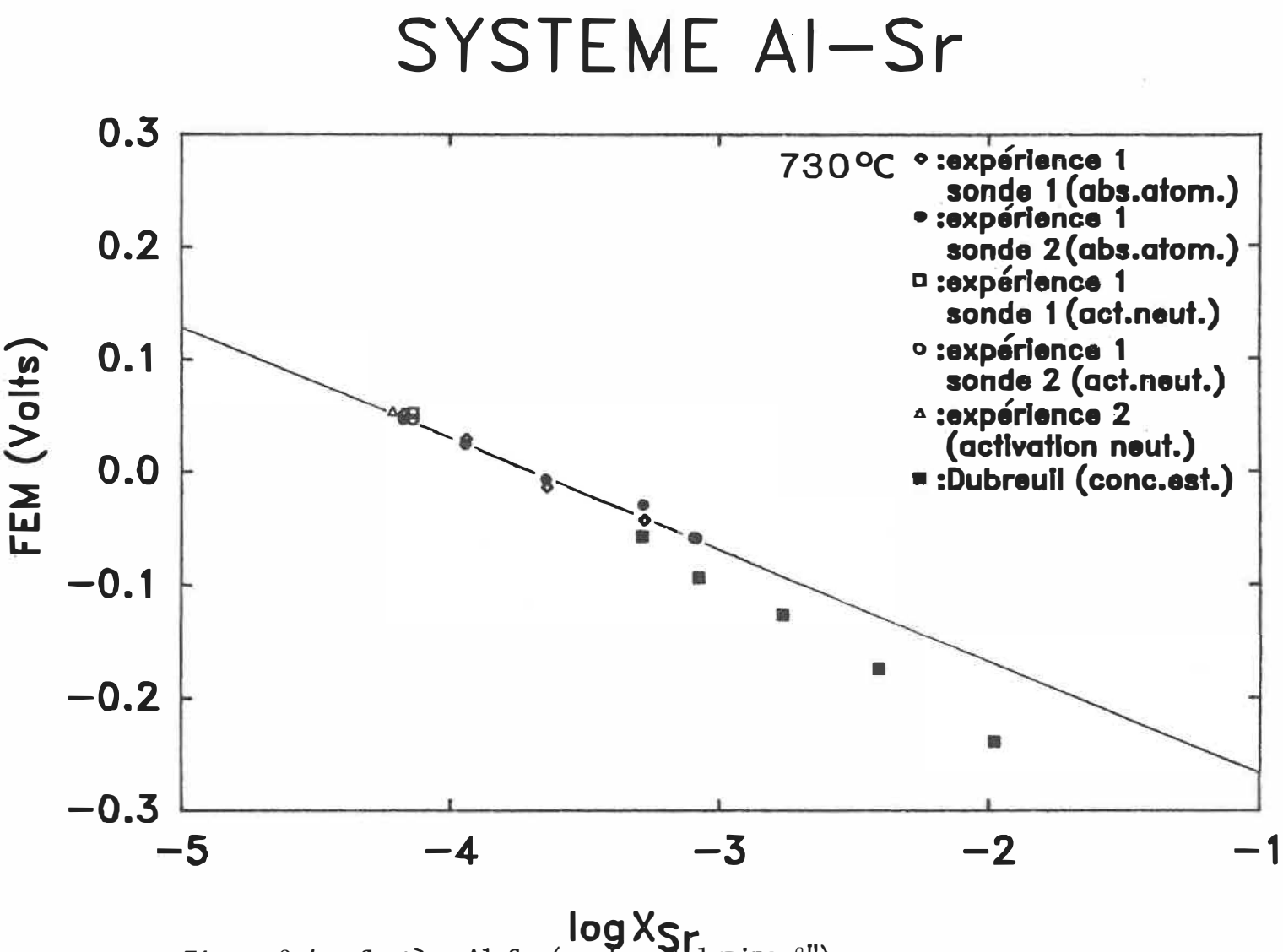


Figure 9.4: Système Al-Sr (sondes d'alumine-β")

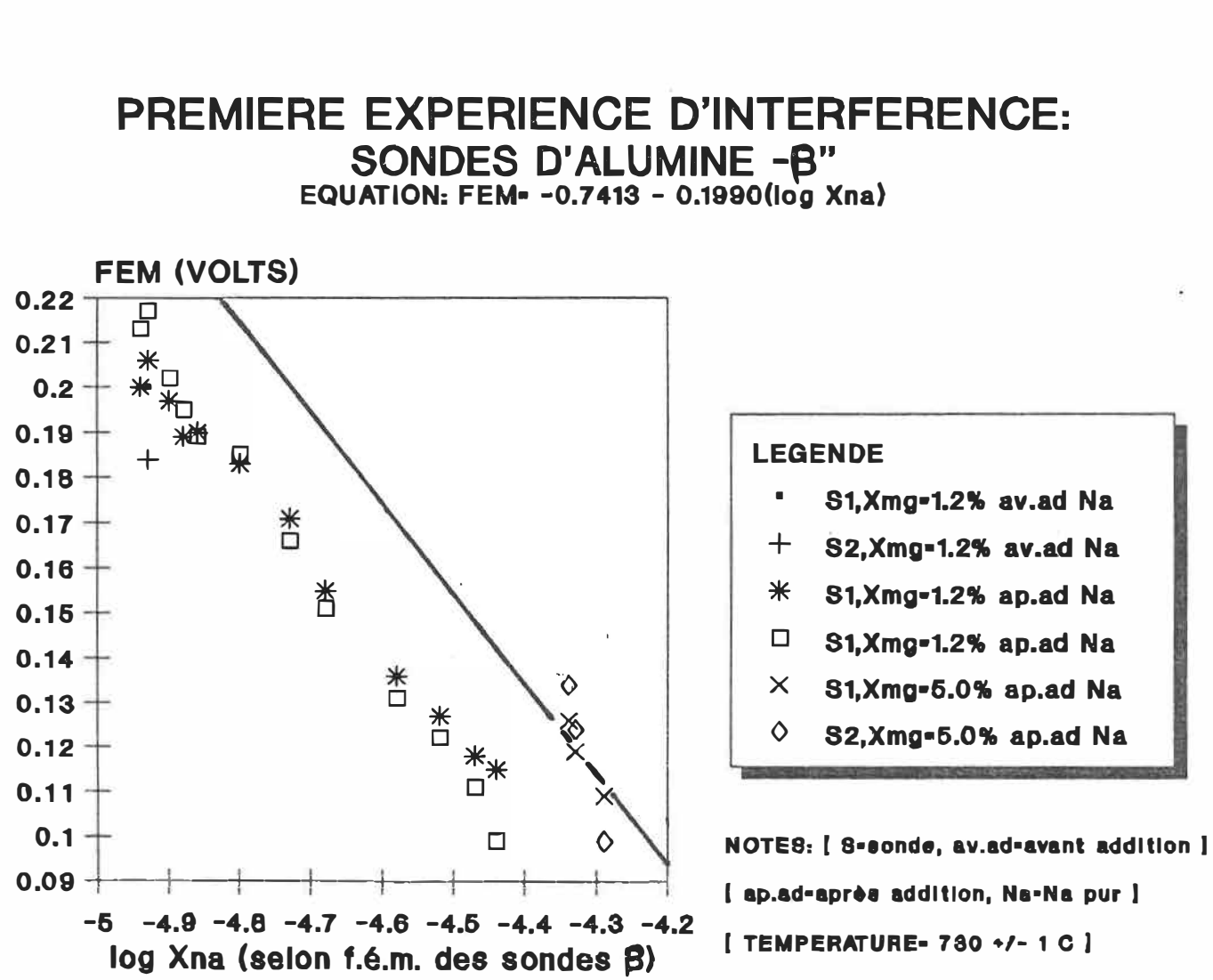


Figure 9.5: Première expérience d'interférence: f.é.m. obtenue à l'aide de deux sondes d'alumine-β". La teneur en sodium est évaluée à partir de la f.é.m. obtenue à l'aide d'une sonde d'alumine-β et de la relation 6.5.

DEUXIEME EXPERIENCE D'INTERFERENCE:
SONDES D'ALUMINE -β"
EQUATION: FEM= -0.7413 - 0.1990(log Xna)

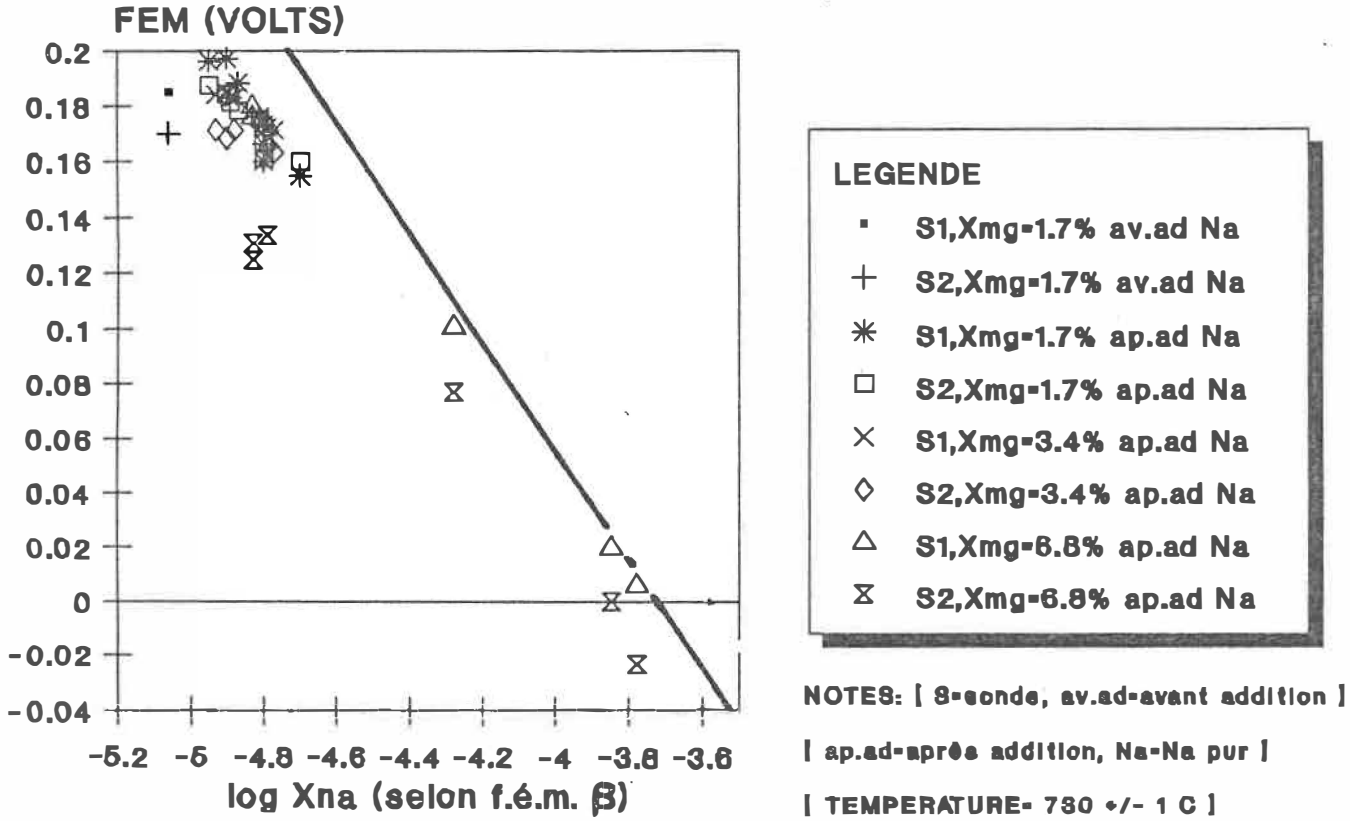


Figure 9.6: Deuxième expérience d'interférence: f.é.m. obtenue à l'aide de deux sondes d'alumine-β". La teneur en sodium est évaluée à partir de la f.é.m. moyenne obtenue à l'aide de trois sondes d'alumine-β et de la relation 6.5.

PREMIERE EXPERIENCE D'INTERFERENCE: SONDES D'ALUMINE -β

EQUATION: FEM= -0.7413 - 0.1990(log Xna)

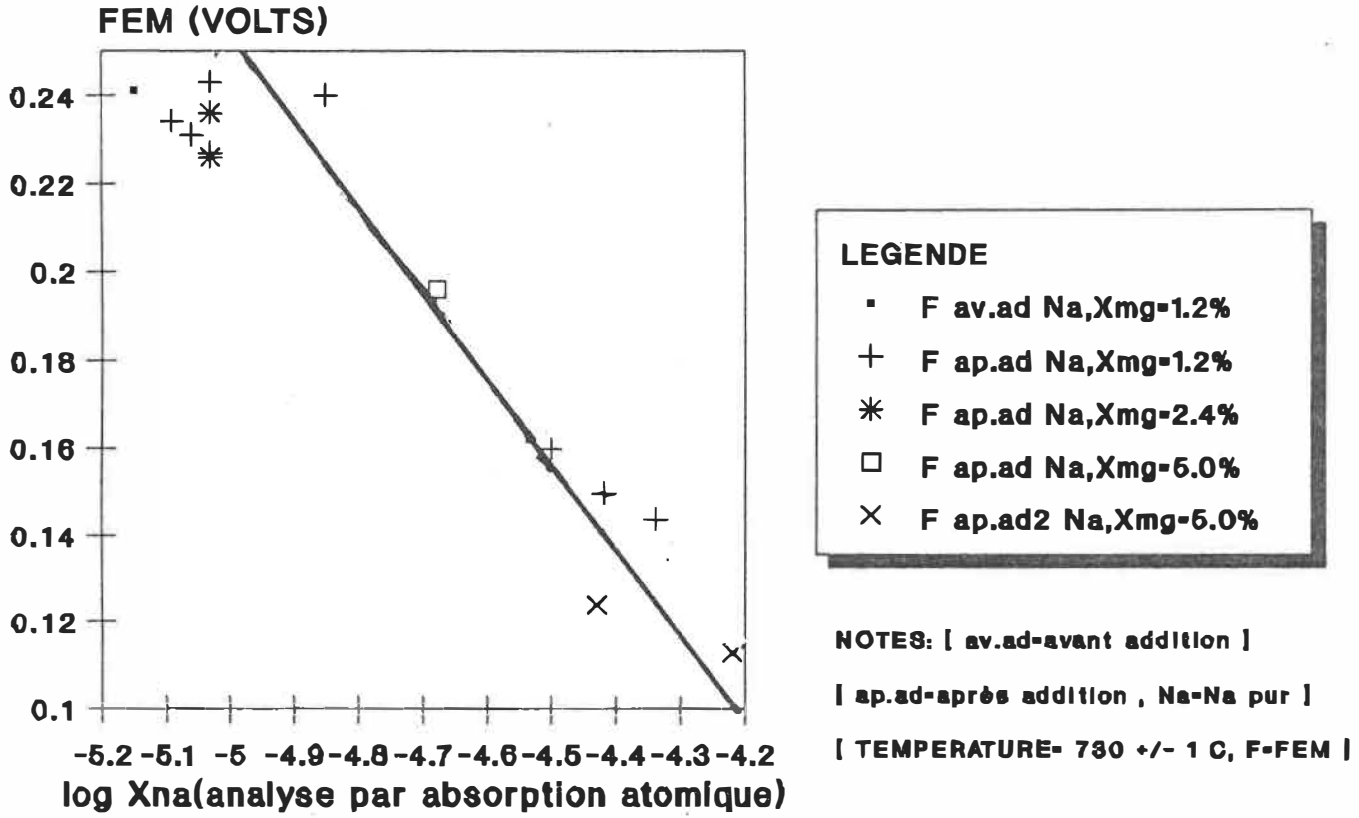


Figure 9.7: Première expérience d'interférence: f.é.m. obtenue avec la sonde d'alumine-β ayant permis d'évaluer la teneur en sodium en cours d'expérience. Les teneurs en sodium proviennent d'analyses d'échantillons prélevés.

DEUXIEME EXPERIENCE D'INTERFERENCE: SONDES D'ALUMINE -β

EQUATION: FEM= -0.7413 - 0.1990(log Xna)

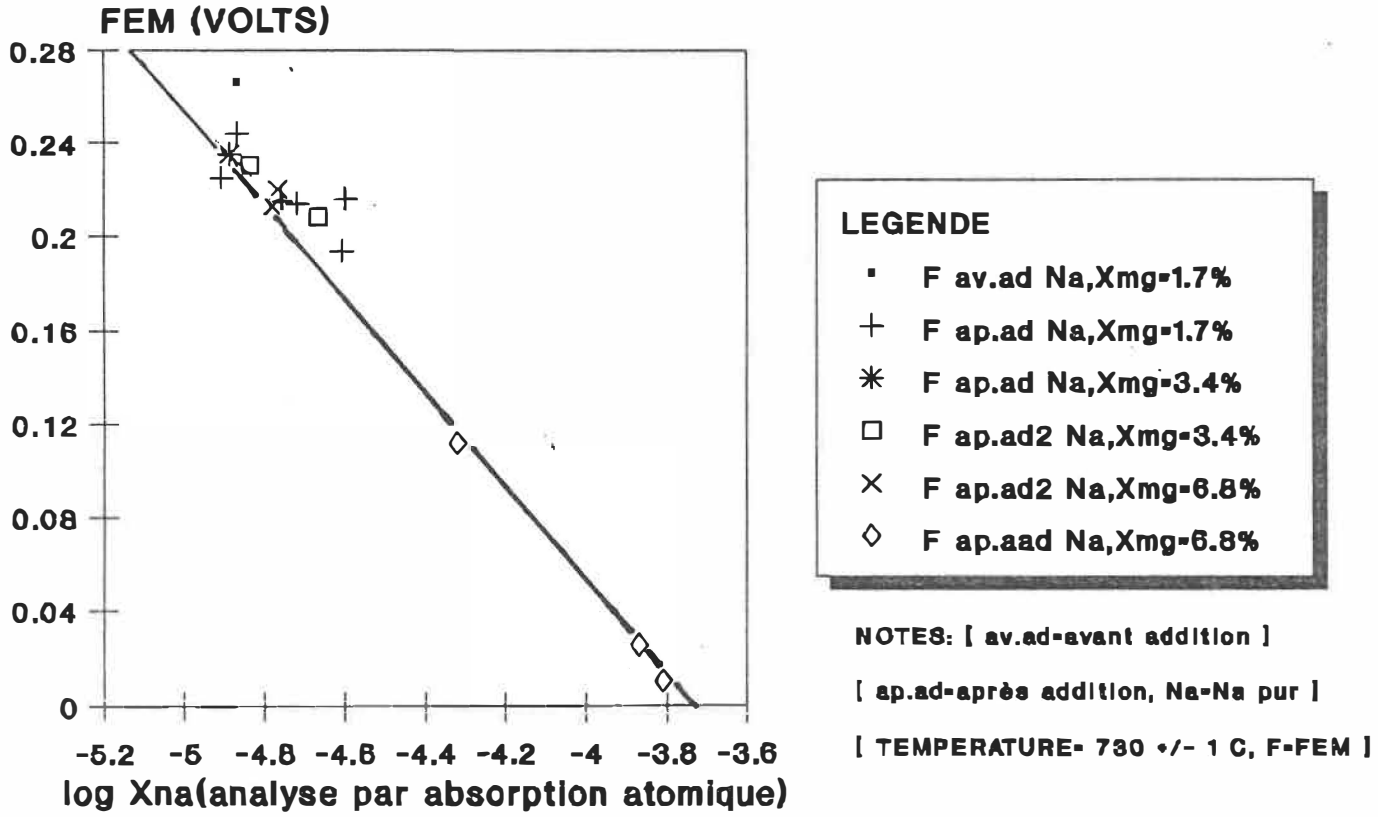


Figure 9.8: Deuxième expérience d'interférence: f.é.m. moyenne obtenue à l'aide des 3 sondes d'alumine-ß ayant permis d'évaluer la teneur en sodium en cours d'expérience. Les teneurs en sodium proviennent d'analyses d'échantillons prélevés.

Figure 9.9a) Région de grains frittés d'une sonde d'alumine-β'' ayant été utilisée dans un alliage Al + 1% poids Mg. Al, Na et Mg sont tous présents en quantités non-négligeables dans ces grains.

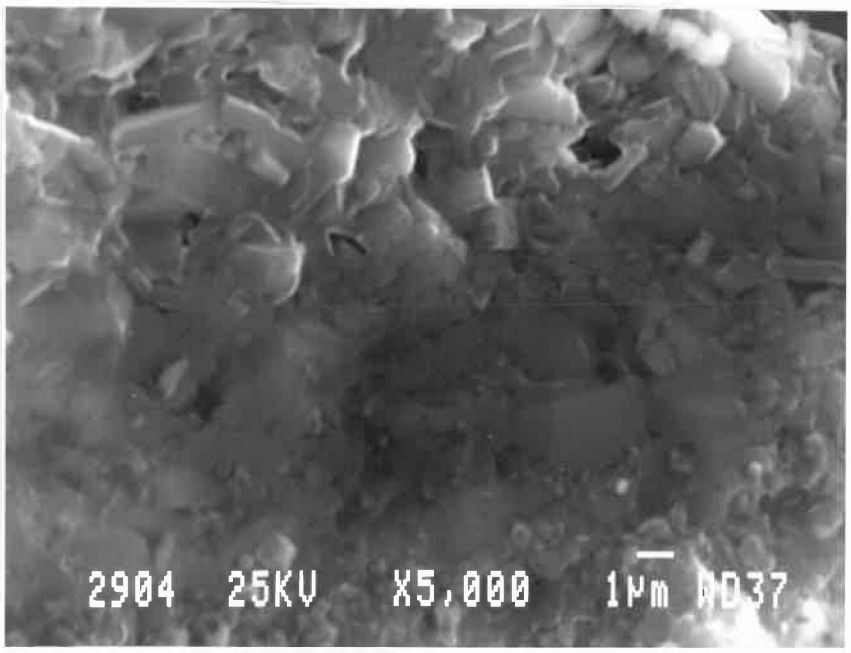


Figure 9.9b) Vue en coupe d'une portion de la paroi d'une sonde d'alumine-β ayant été utilisée dans un alliage Al + 28% poids Mg. La région brillante dans le coin inférieur droit est la surface en contact avec l'alliage. La bande sombre fait partie d'une région apparemment très compacte. Elle contient peu de magnésium.

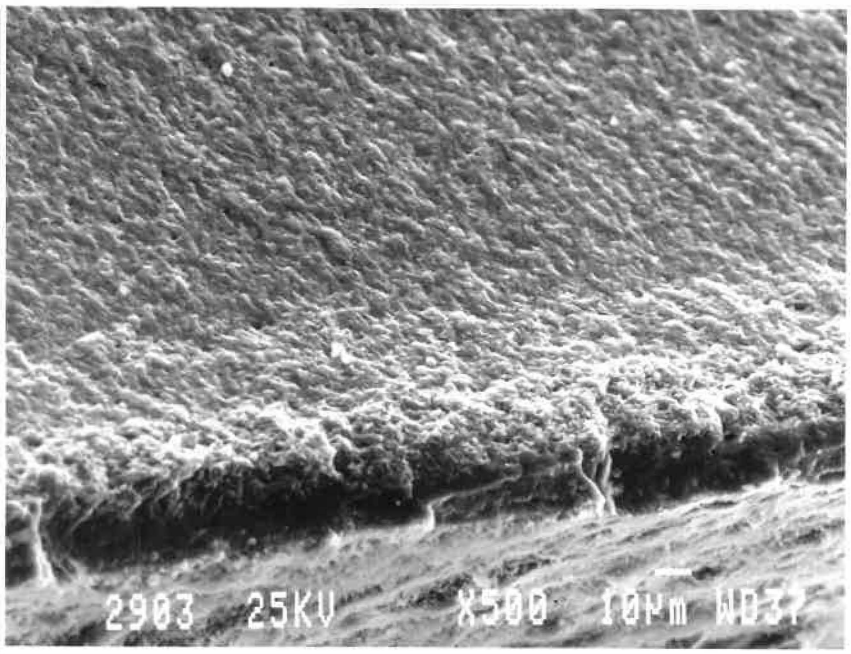


Figure 9.9c) Comme la photo précédente mais à plus faible grossissement L'obscurité extrême de la bande périphérique est due au fait que la fissuration, à ce niveau, s'est produite dans un plan plus éloigné de l'observateur que la fissuration du reste de la paroi.

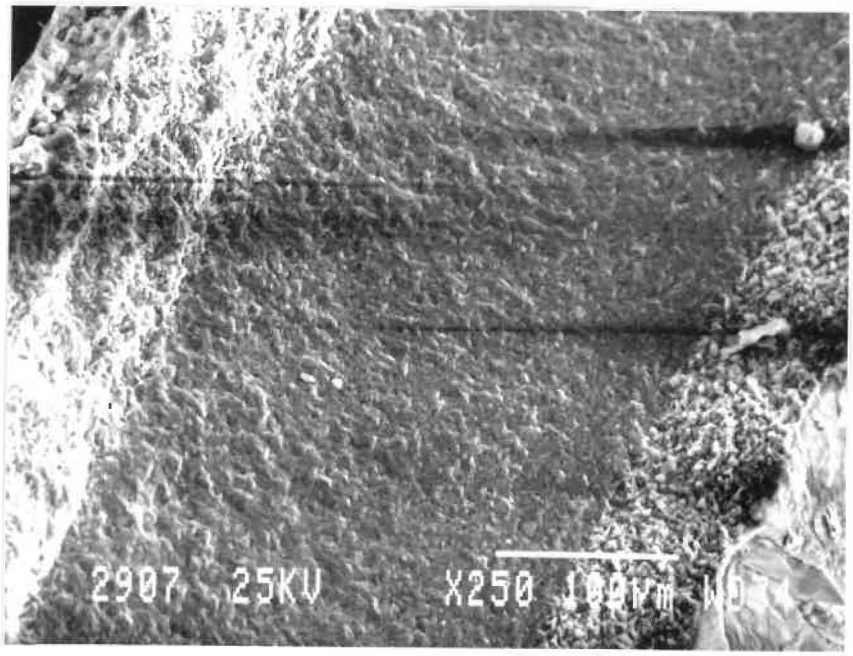


Figure 9.9d) Vue en coupe d'une paroi complète d'une sonde d'alumine-β'' ayant été utilisée dans un alliage Al + 1% poids de Mg. Le côté alliage se situe dans le coin supérieur gauche. La struture au centre semble parfaitement intacte.

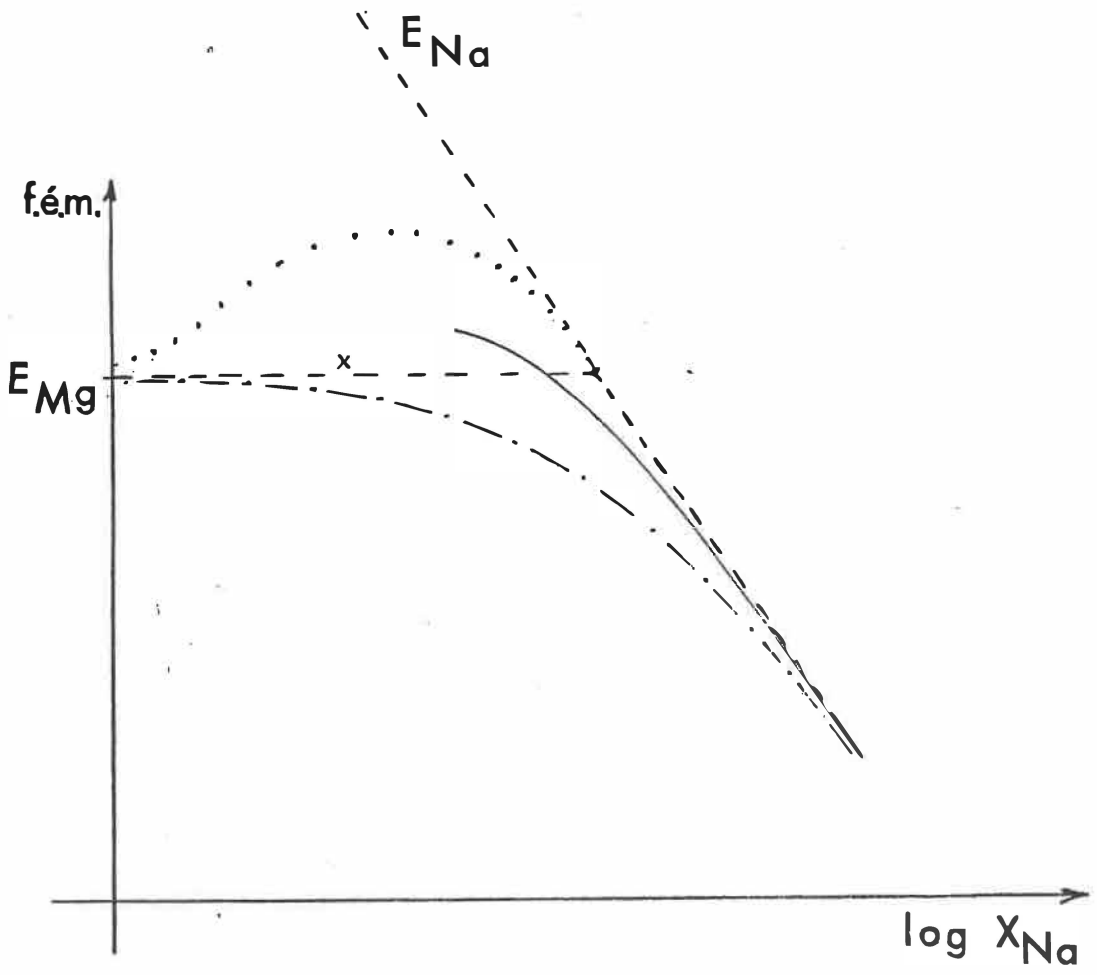


Figure 9.10: Interprétation graphique des résultats des expériences d'interférence

Droite tiretée oblique: potentiel associé à la phase β (ne répondant qu'à l'ion primaire: Na^+).

Droite tiretée horizontale: potentiel associé à une phase hypothétique qui ne répondrait qu'au Mg.

Courbe pointillée: potentiel mixte qui serait dû aux deux phases précédentes pour une teneur en sodium inférieure au point d'intersection des droites associées à ces phases (application du modèle de Morf).

Courbe trait-point: potentiel associé à la phase β" (réponse d'une phase mixte idéale selon l'équation de Eisenman).

Courbe continue: réponse des sondes observée pendant la lente évaporation du sodium lors du présent travail.

X: réponse des sondes avant l'addition du sodium.

La réponse des sondes peut être considérée comme un potentiel mixte compris entre les valeurs des potentiels associés aux phases β et β".

l'intérieur des limites généralement acceptées pour les électrodes sélectives qui sont de 1 à 6 mV (Simpson, 1979).

Les deux méthodes de prélèvement conduisent à des résultats d'analyse identiques (dans les limites d'incertitude reliées à la méthode d'analyse) pour les teneurs en sodium et en magnésium (seuls éléments pour lesquels la méthode d'aspiration par tube de quartz fut testée). Il fut remarqué, cependant, que le tube de quartz polluait l'échantillon prélevé avec du silicium.

Koryta et Stulik stipulent que les courbes de calibrations expérimentales obtenues avec des électrodes sélectives d'ions sont généralement linéaires (en fonction du logarithme de la composition) sur plusieurs ordres de concentration (pour une solution diluée Henrienne; par exemple: de 10^{-2} M à 10^{-5} M) et que leur pente est près de la valeur théorique découlant de la relation de Nernst. Ils déclarent qu'aux faibles teneurs et aux teneurs élevées, la dépendance devient courbe puis, éventuellement, indépendante de la concentration de l'espèce étudiée. La limite supérieure résulterait le plus souvent de la saturation des sites actifs de la membrane (sites accessibles aux ions par échange ionique, par exemple), alors que la limite inférieure pourrait être déterminée par la solubilité de la membrane, par le fait que les matériaux en contact avec le système étudié rejettent dans celui-ci des particules de l'espèce étudiée, par adsorption de ces dernières ou de d'autres corps à la surface de la membrane, etc. (voir aussi le

chapitre 4). Notons toutefois que leur description s'applique à des expériences impliquant les électrodes sélectives en milieu aqueux et que le comportement peut différer en milieu non-aqueux et à haute température. Koryta et Stulic signalent que l'amplitude de la région de réponse linéaire est considérablement diminuée lorsqu'une espèce interférente est présente (la valeur de la concentration minimale de la région linéaire est augmentée). En dehors de la région linéaire, il y aurait une moins bonne correspondance entre la teneur réelle et la teneur évaluée à l'aide de la sonde puisqu'il est plus difficile de réaliser des calibrations reproductibles pour ces concentrations que pour la région linéaire. Les résultats des expériences du présent travail sont en accord avec ces énoncés, de façon générale.

9.1.1 - Système Al-Na

Les résultats obtenus pour ce système avec les sondes d'alumine-ß" sont plus éparpillés que ceux de Dubreuil pour le même système mais avec des sondes d'alumine-ß (comparaison: figures 9.1 et 6.2; remarque: Dubreuil exprime ses résultats en pourcentage poids).

Une explication de ceci réside dans le fait que l'alumine-ß" est moins sélective que l'alumine-ß, c'est-à-dire qu'elle a une bonne conduction pour un plus grand nombre d'espèces ioniques. Elle doit par conséquent souffrir plus intensément des interférences avec les impuretés du système étudié. Le modèle de Eisenman indique bien que, dans cette

éventualité, le potentiel relevé doit être sous la droite de Nernst; c'est ce que nous observons. L'interprétation précédente a donc beaucoup de poids. On peut même l'appliquer aux résultats de Dubreuil avec l'alumine-ß. En effet, aux faibles teneurs en sodium, le potentiel se situe sous la droite de Nernst. Ceci indiquerait la présence d'une espèce interférente monovalente.

Tout de même, pour le présent travail, les valeurs se situent près de la droite provenant de l'équation [6.5], surtout pour les teneurs les plus élevées (près de $X_{Na} = 0.01\%$)

On peut soupçonner que les erreurs d'analyse sont plus importantes pour la région $-4.6 < \log X_{Na} < -4.4$ pour l'expérience #2 car les valeurs relevées dans cet intervalle sont plus éloignées qu'ailleurs (voir en annexe, la discussion au sujet des méthodes d'analyse) de la droite de Nernst. Les valeurs se trouvant sous cette droite peuvent aussi résulter d'une forte adsorption prolongée du sodium sur la surface de l'électrolyte solide. Il s'agirait de l'effet "mémoire" mentionné par Koryta et Stulik.

Le sodium est le seul élément étudié qui présente un taux d'évaporation non-négligeable lorsqu'il est allié avec l'aluminium liquide. C'est pourquoi la plupart des mesures furent effectuées pendant la décroissance de la concentration en sodium, contrairement aux autres éléments, pour lesquels les mesures furent effectuées à la suite

d'additions successives. On peut possiblement s'attendre à une plus importante adsorption du sodium (si adsorption il y a) à l'entrée des plans de conduction de la structure ß" que de la structure ß parce que les premiers sont plus larges que les derniers. Par conséquent, peut-être que le potentiel relevé avec les sondes ß" n'a "pas le temps" de suivre la variation "théorique" (valeur sans adsorption prolongée) du potentiel lors de la diminution de la concentration de sodium par évaporation. La vitesse d'évaporation n'est toutefois pas suffisamment rapide pour nous convaincre de la parfaite validité de cette hypothèse. Une autre possibilité est qu'une hydratation résiduelle gêne le transfert des ions Na^+ à l'interface (voir section 4.1). Cependant, les données sur la déshydratation (voir section 3.5.2) indiquent que ceci ne devrait pas se produire à cette température et en tenant compte de la méthode de préparation des sondes.

9.1.2 - Systèmes Al-Mg et Al-Mg-Na

9.1.2.1 - Expériences sans addition volontaire de sodium pur

Lors des quatre expériences effectuées avec des sondes d'alumine-ß" dans des alliages Al-Mg et dont les résultats se trouvent sur la figure 9.2, on tenta de réduire au minimum la contamination du système.

La période de stabilisation de la f.é.m. fut de une à cinq minutes pour les expériences (ou les parties d'expériences) les mieux réussies.

Chaque expérience donne, sur un certain intervalle, des résultats alignés sur une "pente de Nernst". La teneur inférieure de cet intervalle ainsi que la position de la droite de Nernst varie quelque peu d'une expérience à une autre. Pour la deuxième expérience, par exemple, cette teneur inférieure est sept fois plus faible que celle de la première expérience et les deux droites de Nernst sont espacées d'une douzaine de millivolts. Ceci peut s'expliquer par un problème de contamination survenu lors de la première expérience (et peut corroborer les propos de Koryta et Stulik). En effet, le mélange de sels de référence, présent en trop grande quantité dans les sondes, a réagi avec le ciment et s'est échappé partiellement de celles-ci. Aussi, il a été mentionné (voir chap. 4) que le potentiel relevé pouvait varier en fonction des méthodes de conditionnement ou de fabrication des sondes. Puisqu'avant chaque moulage des sondes, la barbotine fut mélangée dans le broyeur à billes, on s'attend à ce que les sondes utilisées pour les dernières expériences contiennent plus de zirconium (provenant des billes) et soient formées de grains plus petits. Cette explication est une alternative à celle de la contamination de l'alliage pour tenter d'expliquer le fait que la droite de Nernst se déplace vers un potentiel plus élevé, de la première expérience vers la dernière. Une autre explication possible est donnée à la section 9.1.2.2 pour des raisons de clarté.

Pour les deux dernières expériences, on pourrait s'attendre à un meilleur comportement, à cause que l'aluminium utilisé fut de pureté

supérieure à celui des autres expériences. Les teneurs minimales de comportement "nernstien" sont toutefois supérieures à celles de la première expérience. Dans le cas de la dernière expérience, ceci peut s'expliquer du fait que les mesures furent effectuées sur un système contenant seulement cinq kilogrammes d'alliage dans un petit creuset de SiC.

Il faut noter qu'il y a plusieurs points superposés sur le graphique Al-Mg. Entre autres, il y en a quatre qui le sont aux potentiels 0.235, 0.236 mV (expérience #3).

Pour les deux premières expériences, aux hautes teneurs (vers 7% poids Mg), on observe des valeurs de potentiels de saturation ayant des valeurs très rapprochées (0.110 mV et 0.113 mV).

Pour la deuxième expérience, aux faibles teneurs (log $X_{Mg} < -3$), le potentiel semble osciller autour d'une valeur constante. La teneur en sodium de l'échantillon à 0.04% poids Mg fut évaluée par spectrométrie d'absorption atomique. Le résultat fut de 4.5 ppm. La concentration en sodium requise selon l'équation [6.5] pour produire une f.é.m. telle que celle relevée (281 mV) est de 6.2 ppm. La différence de moins de deux ppm entre les deux teneurs n'est pas significative, compte tenu des imprécisions liées à la méthode d'analyse. On a donc un bon indice que le potentiel relevé pour ces faibles teneurs puisse être dû presqu'exclusivement à la présence du sodium en tant qu'impureté dans

l'alliage. Pour cette expérience, un calcul basé sur le comportement idéal décrit par l'équation de Eisenman fut effectué. Le résultat indique que ce comportement s'accorde très mal avec celui qui fut observé. Ce dernier se rapproche plutôt de celui de phases bloquantes décrit au chapitre 4. En fait, l'expérience #2 et l'expérience de Dubreuil semblent indiquer un léger "effet patchwork" pour des teneurs près de log X_{Mg} = - 2.9. Effectivement, les mesures effectuées pour ces concentrations donnent des grandeurs de potentiel se situant à des valeurs un peu plus élevées que celles des droites de Nernst propres à chacune des expériences, tout comme le prévoit le modèle de Morf (courbe 3 de la figure 4.1a). Basé sur la position de la droite de Nernst de l'expérience #2, un calcul dont les détails sont donnés en annexe E indique la valeur d'activité qu'aurait le composé MgO dans la phase existant à la surface externe de la sonde dans la région de réponse linéaire.

Deux sondes d'alumine-ß furent testées jusqu'à une teneur de 1% poids Mg; une autre le fut jusqu'à 28% poids Mg. Ces sondes semblèrent répondre au sodium et ne pas être affectées par la teneur en magnésium. Ceci est accord avec les expériences d'échange ionique antérieures ainsi qu'avec la théorie de la conduction dans la structure ß (chap. 3).

9.1.2.2 - Expériences avec addition volontaire de sodium pur

Le comportement des sondes d'alumine-ß" a été étudié pour le cas où

le sodium et le magnésium sont tous deux présents en grande quantité dans l'alliage. Par "grande quantité", il faut entendre: quantité pour laquelle la sonde répond de façon assez reproductible lorsque les autres éléments (excepté l'aluminium!) sont en très faible présence. Des sondes d'alumine-ß furent utilisées pour estimer la teneur en sodium en cours d'expérimentation par combinaison de la f.é.m. relevée à l'aide de ces sondes et de la relation 6.5. Les valeurs de concentrations en sodium ainsi évaluées ont ensuite été comparées à celles obtenues par suite d'une analyse optique (spectrométrie d'absorption atomique) effectuée sur des échantillons prélevés en cours d'expérience. La teneur en magnésium fut calculée au fur et à mesure des additions à partir des valeurs des masses ajoutées. Les teneurs en magnésium furent également évaluées par spectrométrie d'absorption atomique. Deux expériences ont été effectuées pour tenter d'améliorer la perception du phénomène d'interférence. Les traits généraux se dégageant de l'une et de l'autre des expériences sont les mêmes.

Dans ces manipulations, du magnésium fut d'abord ajouté à l'alliage jusqu'à ce que les réponses des sondes d'alumine-ß" soient rapprochées de la droite obtenue lors de l'expérience Al-Mg #2, c'est-à-dire lorsque les sondes paraissaient bien répondre au magnésium. Du sodium fut alors ajouté et des mesures furent prises et des échantillons prélevés pendant l'évaporation de ce sodium. Plusieurs cycles ont été réalisés. Sur la figure 9.5, la réponse des sondes lors du premier cycle semble être plutôt parallèle à la droite provenant de l'équation [6.5]. Cependant,

la figure 9.7 indique des valeurs de concentrations de sodium analysées supérieures à celles évaluées à l'aide des sondes d'alumine-ß pour les hautes teneurs et inférieures pour les basses teneurs. Par conséquent, des points de f.é.m. dont la concentration en sodium serait obtenue à partir de la moyenne des résultats des deux méthodes d'évaluation seraient plus rapprochés de la droite pour les hautes teneurs et plus éloignés pour les basses. La courbe résultante serait semblable à la courbe continue de la figure 9.10. La deuxième expérience produit le même type de courbe. Il semble que ce comportement en soit un intermédiaire entre celui d'une phase mixte idéale et celui d'un recouvrement par des phases disparates (patchwork) (voir les courbes 1 et 3 de la figure 4.1b). Ceci mène à penser que la surface pourrait être constituée d'une phase mixte idéale (alumine-ß" dont le sodium est partiellement échangé par du magnésium) par endroits et par une phase ne répondant qu'au sodium ailleurs (notons que la courbe 3 de la figure 4.1 représente la réponse modélisée d'un patchwork formé d'une phase ne répondant qu'à l'ion primaire et d'une phase ne répondant qu'à l'ion interférent). Cette phase serait possiblement de l'alumine-ß. C'est très plausible, en effet, puisque des pics de diffractions propres à l'alumine-ß furent observés sur les clichés RX de la surface des sondes d'alumine-ß" (après le frittage mais avant leur utilisation dans l'alliage d'aluminium). Plusieurs points semblent donc s'accorder dans ces expériences pour complémenter de façon originale le modèle de phases disparates de Morf. Le modèle de ce dernier s'applique à une phase répondant exclusivement à l'ion primaire et une phase répondant

exclusivement à l'ion interférent. La f.é.m. résultante est un potentiel mixte situé entre les valeurs de potentiel propres à chacune des phases. Dans le cas du présent travail, la f.é.m. paraît être un potentiel mixte compris entre un potentiel dû à une phase ne répondant qu'à l'ion primaire (Na^+, l'ion initiallement présent dans l'électrolyte solide) et celui dû à une phase répondant à la fois à l'ion primaire et à l'ion interférent (Mg^{2+}) (voir la figure 9.10).

Cette interprétation supporte également les résultats des expériences effectuées sur le système Al-Na sans addition volontaire d'éléments interférents. Elle soutient aussi les résultats discutés dans la section 9.1.2.1. Effectivement, un potentiel mixte tel que nous l'imaginons peut bien présenter un léger effet "patchwork" lorsque la teneur en sodium est constante (imaginer un potentiel mixte situé entre les courbes 1 et 3 de la figure 4.1a). De plus, cette hypothèse pourrait expliquer les différences entre les valeurs des potentiels relevés d'une sonde à l'autre et, surtout, d'une expérience à l'autre puisque cette f.é.m. dépendrait peut-être des valeurs des surfaces relatives recouvertes par l'une et l'autre des phases.

Dans la première expérience d'interférence, après le premier cycle d'évaporation de sodium, lorsque la teneur en sodium fut réduite jusqu'aux environs de la teneur initiale, la concentration en magnésium fut doublée (de 1.2% poids à 2.5% poids). La f.é.m. des sondes d'alumine ß" ne descendit que de 4 mV en moyenne. La teneur en magnésium fut

doublée de nouveau (de 2.5% à 5% poids). La f.é.m. des sondes d'alumine-ß" descendit une autre fois d'environ 4mV supplémentaires. Ces résultats ne sont pas reportés sur le graphique 9.5, pour éviter un encombrement excessif de celui-ci. Dans la deuxième expérience, le fait de faire passer la teneur en magnésium de 1.7% à 3.4% poids et de 3.4% poids à 6.8% poids fit à chaque fois diminuer la f.é.m. de 15 mV en moyenne. Ces résultats démontrent que les sondes ne répondaient pas exclusivement au magnésium car la diminution du potentiel, dans ce cas, serait de 30 mV à chaque fois que la teneur en magnésium est doublée. On se situe donc dans une région mixte où la réponse de la sonde dépend encore en partie de la teneur en sodium.

9.1.2.3 - Caractérisation microscopique

Les sondes d'alumine-ß et ß" utilisées dans la 4e expérience effectuée sur le système Al-Mg furent caractérisées, après utilisation, par des méthodes physiques.

La figure 9.9a représente une zone de la surface d'une sonde d'alumine-ß" ayant été retirée d'un alliage Al + 1% poids Mg. Les formes arrondies des grains de cette phase indiquent qu'ils ont été frittés. Cette région contient les éléments Al, Mg et Na en grande quantité. Nous en concluons que la zone est constituée d'alumine-ß" dont le sodium est partiellement échangé avec du magnésium. La présence d'alumine-ß est évidemment également possible. Une étude en coupe indique un profil

décroissant de la teneur en Mg en s'éloignant de la surface.

Une sonde d'alumine-ß" ayant souffert d'un malfonctionnement (chute de la tension pendant quelque temps vers le début de l'expérience) fut également caractérisée. Des grains de forme cubique contenant beaucoup de Na et Mg mais pas d'Al recouvraient la surface par endroits. Nous avons bonne certitude que ces grains sont du $NaMgF_3$. La chute momentanée de la tension indique un court-circuit électronique: probablement une fuite des espèces du système de référence par le biais de la jonction entre la sonde et le tube d'extension. De plus, une étude de spectroscopie Auger signala la présence de fluor sur la surface externe. Aussi, le composé $NaMgF_3$ est identifié comme possédant la structure perovskite (cubique face centrée) (Hong et Kleppa, 1978). Des plaquettes contenant de l'Al mais pas de Na ni de Mg furent aussi observées (possiblement $LiAl_5O_8$ et/ou Al_2O_3) à l'aide du microscope électronique à balayage. En spectroscopie Auger, on observe également une petite région dont les deux éléments présents en grande quantité étaient Mg et O, F et Na étant présent en faible quantité.

Après la chute de tension momentanée, la f.é.m. relevée ne fut vraisemblablement pas influencée par la présence de ces composés à la surface.

La caractérisation nous informe aussi qu'un peu de Zr est présent dans les sondes d'alumine-ß".

Une sonde d'alumine-ß utilisée dans un alliage Al-1% poids Mg ne contenait que des traces de Mg près de l'interface externe. Une autre sonde d'alumine-ß, celle-ci retirée d'un alliage Al-28% poids Mg, contenait plus de Mg près de la surface mais tout de même beaucoup moins que n'en contenait la sonde d'alumine-ß" retirée de l'alliage 1%: la première n'en présentait plus aucune trace à 20 μm du bord alors que la deuxième en contenait encore une particule pour vingt ions Al à 40 μm du bord (voir les figures 9.9a à d).

9.1.3 - Système Al-Ca

De façon générale, les valeurs de f.é.m. relevées pour ce système lors de deux expériences (5 sondes en tout) sont légèrement sous une droite de Nernst pour les plus faibles teneurs et un peu au-dessus de cette même droite pour les teneurs les plus élevées. Ce comportement s'accorde avec celui décrit précédemment. Il s'agirait d'un potentiel mixte dû au recouvrement d'une phase répondant à la fois au calcium et au sodium et d'une phase ne répondant qu'au sodium. L'allure de la courbe obtenue est donc intermédiaire entre celles des courbes 1 et 3 de la figure 4.1a. Les résultats de Dubreuil sont en assez bon accord avec les résultats du présent travail.

9.1.4 - Système Al-Sr

Pour ce système, à cause du phénomène particulier (voir chapitre 8)

relié aux additions de Sr dans Al, la période de stabilisation du potentiel fut difficile à quantifier. On peut difficilement prouver qu'elle n'est pas plus longue que celles impliquant les autres alliages.

Entre les teneurs 0.02% poids Sr et 0.27% poids Sr, les valeurs obtenues avec trois sondes sont très près d'une droite de Nernst. Pour les teneurs plus faibles que 0.02%, les mesures effectuées (non-représentées sur le graphique) se situaient au-dessus de la droite de Nernst, ce qui donne un indice d'un "effet patchwork" pour les faibles teneurs en strontium. Le potentiel se dirigerait plutôt "rapidement" vers le potentiel dû au sodium, lors de la diminution de la concentration en strontium, tout comme l'indique la courbe 3 de la figure 4.1a. Pour la première expérience, pour une faible teneur en Sr (15 ppm), deux sondes donnent lieu à une f.é.m. telle que la teneur en sodium analysée et celle associée à une réponse idéale au sodium ne diffèrent que par moins de 2 ppm. Une démarche minutieuse fut suivie pour s'assurer que les valeurs élevées de f.é.m. n'étaient pas dues à un écart de l'équilibre. Un traceur fut utilisé pour suivre précisément la variation temporelle du potentiel des sondes. Après une addition, le potentiel diminue lentement pendant près d'une heure (le temps que les composés de strontium se dissolvent), après quoi de petites bulles atteignent la surface de l'alliage et, sur cette dernière, se forme une mince pellicule rougeâtre, par endroits. Peu après, le potentiel commence à remonter mais plus lentement qu'il ne descendait. C'est à ce moment que les mesures furent enregistrées.

La droite de Nernst obtenue lors du présent travail est d'une trentaine de millivolts plus élevée que celle de Dubreuil. Toutefois, la plupart de nos mesures furent effectuées à de plus faibles teneurs que les siennes. Aussi, les valeurs de concentrations données par Dubreuil ne sont pas analysées mais seulement estimées à partir des masses ajoutées dans un petit creuset.

CHAPITRE 10

APPLICATIONS

Les applications potentielles d'une sonde électrochimique répondant aux ions bivalents dans les alliages d'aluminium ont été décrites dans l'introduction de ce mémoire.

Ce travail indique qu'une sonde constituée de phases disparates peut offrir une réponse qui se situe plus près de la "pente de Nernst" associée à l'élément étudié, en comparaison avec la réponse d'une sonde constituée d'une phase mixte idéale (réponse courbe sur un grand intervalle). Le fait qu'une relation plutôt linéaire soit obtenue pour une surface en "patchwork" pourrait s'avérer pratique pour l'industrie, à condition de parvenir à produire des sondes répondant d'une facon reproductible.

CHAPITRE 11

RECHERCHES FUTURES

Tester une sonde biphasée ne faisait pas partie des objectifs initiaux du présent travail. Du point de vue fondamental, les résultats obtenus sur ce plan sont tout de même presque captivants. Comme cela arrive bien souvent en recherche, une maladresse expérimentale peut faire découvrir quelque chose de nouveau, à condition que les chercheurs soient observateurs attentifs des résultats de leurs maladresses.

Les conclusions de ce travail peuvent engendrer des recherches dans plusieurs directions.

Il serait possible, à l'aide de différentes méthodes de préparation des sondes, de produire divers rapports entre les quantités des phases ß et ß" existant dans la sonde (la quantité à l'interface est celle qui est cruciale). Pour évaluer ces rapports sur les surfaces, il s'agirait d'effectuer des expériences de diffraction RX et de mesurer, à l'aide d'un planimètre électronique, les aires sous les pics représentatifs de l'une et l'autre des phases. Une telle démarche pourrait contribuer au développement des modèles de réponse qui bat son plein en ce qui concerne les électrodes sélectives cristallines.

Des recommandations peuvent être faites au sujet des tentatives de

préparation de sondes d'alumine-ß" monophasées. Lors de la période de déshydratation avant usage, à 600 °C, il pourrait s'avérer utile d'entourer les sondes de granules d'alumine-ß" et de verser de la poudre de Na_2CO_3 au fond du creuset, tout comme cela fut fait pour l'étape du frittage à 1575 °C. Peut-être l'évaporation du sodium de la phase ß" est-elle importante, même à 600 °C. Une autre précaution serait d'introduire rapidement les sondes dans la boîte à gants, sous vide, après les avoir retirées du four à frittage. De cette façon, l'étape de déshydratation pourrait devenir superflue.

Une autre démarche qui pourrait s'avérer fructueuse serait d'utiliser une poudre d'alumine-ß plutôt que d'alumine-α en tant qu'élément constituant du moule. La raison est que des grains d'alumine-α peuvent demeurer à la surface des pièces moulées même après sablage et peuvent donc réagir avec l'alumine-ß" pendant le frittage pour produire de l'alumine-ß à l'interface externe. L'idéal serait de mouler les pièces d'alumine-ß" dans de la poudre d'alumine-ß". Il serait évidemment souhaitable de réduire la température de frittage. Dans notre cas, une température inférieure à 1575 °C produisait souvent des pièces mal densifiées. Une caractérisation minutieuse, à l'aide d'une méthode physique précise, de la surface des sondes après utilisation pourrait s'avérer concluante au sujet de l'applicabilité de l'équation de Eisenman pour décrire son comportement.

Un autre type de sonde du deuxième genre pourrait être réalisée par

une méthode relativement complexe. Il s'agirait de former un pont ionique entre l'alumine-ß et le système étudié. Ce pont serait un oxyde de l'élément dont on cherche à évaluer la concentration. Les imprécisions dues aux interférences seraient de la sorte réduites.

CONCLUSION

Il a été démontré que l'alumine-ß" pouvait servir de matériau constituant de sondes électrochimiques du deuxième genre dans les alliages liquides d'aluminium. Les résultats indiquent que les valeurs de forces électromotrices relevées en fonction de la composition du magnésium, du calcium ou du strontium se situent près d'une droite découlant de la relation de Nernst, et cela pour plusieurs ordres de grandeurs des teneurs étudiées. La phénoménologie présumément responsable de ce comportement est représentée par un échange entre les ions de l'espèce interférente et les ions sodium situés sur les plans de conduction près de la surface de la sonde.

Dans le cas du magnésium, les résultats de la deuxième expérience firent songer à un recouvrement par une phase bloquante ne répondant qu'au magnésium. Cependant, l'ensemble des résultats suggère plutôt l'existence, en surface, d'un "patchwork" constitué d'alumine-ß" et d'alumine-ß et créant un potentiel mixte. Cette hypothèse expliquerait même les résultats de la deuxième expérience effectuée avec le magnésium. Elle pourrait aussi rendre compte du temps de stabilisation relativement élevé car l'équilibre ne devrait pas seulement s'établir à des surfaces solide/liquide mais aussi à des interfaces solide/solide entre des phases dissemblables. Une autre explication pour la longueur de la période de stabilisation (surtout lors d'un ajout d'une grande quantité d'interférent) est le fait que, dans une alumine-ß" mixte, les recherches

tendent à prouver que chaque espèce d'ions réduit la mobilité de l'autre. L'hypothèse de la formation graduelle d'une alumine-ß" mixte est de plus supportée par une observation microscopique. En effet, une phase frittée (donc: ayant probablement été formée avant l'expérience) et riche en aluminium, en sodium et en magnésium fut découverte à la surface d'une sonde après utilisation.

Les résultats des expériences d'interférence (entre un cation primaire monovalent et un cation interférent bivalent) appuient à la fois (sans les opposer) le modèle de phase mixte que Dubreuil a appliqué à l'alumine-ß (pour une interférence entre des cations monovalents primaire et interférent) et le modèle de phases disparates que Morf a appliqué au chlorure d'argent (pour une interférence entre des anions monovalents primaire et interférent).

Des recommandations quant au procédé de fabrication des sondes d'alumine-ß" sont faites au dernier chapitre.

Il fut démontré que les sondes d'alumine-ß ne répondent pas au magnésium. Des teneurs allant jusqu'à 28% poids Mg furent utilisées pour prouver ce fait. Les sondes d'alumine-ß" répondent au sodium mais souffrent plus des interférences que les précédentes.

Les expériences d'analyse par absorption atomique mirent en évidence un effet de matrice se produisant entre l'aluminium et les éléments

alcalino-terreux. Ce phénomène faussant les résultats fut apparement complètement éliminé par l'ajout de lanthane dans les solutions. Les autres incertitudes reliées à cette méthode d'analyse furent majoritairement attribuées à l'adsorption des ions sur les surfaces en pyrex. En ce qui concerne la méthode d'analyse par activation neutronique, une interférence nucléaire néfaste entre l'aluminium et le sodium et entre l'aluminium et le magnésium fut soulignée.

RÉFÉRENCES

AILION, D.C., C.E. HAYES, 1979, Fast Ion Transport in Solids: Electrodes and Electrolytes, Ed. P. Vashishta, J.N. Mundy, G.K. Shenoy, North-Holland, New York, pp. 301-4.

AILION, D.C., C.E. HAYES, 1981, Solid State Ionics, 5, pp. 233-6.

AKRIDGE, J.R., S.D. JONES, H. VOURLIS, 1989, Solid State Ionics conference proceedings, Ed. G. Nazri, R.A. Huggins, D.F. Shriver, MRS, Pittsburgh, PA, pp. 571-84.

BAFFIER, N., J.C. BADOT, PH. COLOMBAN, 1981, Mater. Res. Bull., 16, pp. 256-65.

BAILEY, P.L., 1980, Analysis with Ion-Selective Electrodes, Heyden, Philadelphia, É.U.

BALKANSKI, M., 1989, Materials Science and Engineering, B3, pp. 1-4.

BATES, J.B., J.-C. WANG, N.J. DUNNEY, 1982, "Solid electrolytes - the beta aluminas", Physics Today, July, pp. 46-53.

BEEVERS, C.A., M.A.S. ROSS, 1937, Z. Krist., 97, p. 59.

BEHRET, H., H. BINDER, G. SANDSTEDE, 1979, "Development of Fuell Cells - A Materials Problem", Materials Science in Energy Technology, Ed. G.G. Libowitz, M.S. Whittingham, Academic Press, New York, pp. 382-426.

BELFORD, T.N., C.B. ALCOCK, 1965, Trans. Faraday Soc., 61, p. 443.

BELFORD, T.N., C.B. ALCOCK, 1964, Trans. Faraday Soc., 60, p. 822.

BENI, G., 1981, Solid State Ionics, Vol. 3/4, pp. 157-163.

BERGMANN, E., H. TANNENBERG, 1978, "Interface Phenomena", Solid Electrolytes: General Principles, Characterization, Materials, Applications, Ed. P. Hagenmuller et W. Van Gool, Academic Press, New York, pp. 173-87.

BERGMANN, E., M. VOINOV, 1976, J. of Electroanal. Chem., 67, pp. 145-54.

BLUMENTHAL, R.N., D.H. WHITMORE, 1963, J. Electrochem. Soc., 110, p. 92.

BOYCE, J.B. et T.M. HAYES, 1979, "Structure and Its Influence on Superionic Conduction: EXAFS Studies" dans Physics of Superionic Conductors, Ed. M.B. Salamon, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 5-44.

BRISLEY, R.J., D.J. FRAY, 1983, Met. Trans., 14B, pp. 435-40.

BRUZZONE, G., F. MERLO, 1975, JLCM, 39, pp. 1-6.

BUCK, R.P., 1979, "Crystalline and Pressed Powder Solid Membrane Electrodes", Ion Selective Electrode Methodology, Vol. I, Ed. A.K. Covington, CRC Press, Boca Raton, Florida, pp. 175-250.

CAMMANN, K., 1979, Working with Ion-Selective Electrodes, Springer-Verlag, New York Heidelberg Berlin.

CHANDRASEKHARAIAH, M.S., O.M. SREEDHARAN, G. CHATTOPADHYAY, 1980, Thermodynamic Studies of Alloys and Intermetallic Compounds, Solid Electrolytes and their applications, Ed. E.C. Subbarao, Plenum Press, pp. 99-126.

CHOUDHARY, C.B., H.S. MAITI, E.C. SUBBARAO, 1980, "Defect Structure and Transport Properties", Solid Electrolytes and Their Applications, Ed. E.C. Subbarao, Plenum Press, New York, pp. 1-80.

CLOSSET, B. et J.E. GRUZLESKI, Juin 1982, Metallurgical Transactions A, 13A, pp. 945-51.

CLOSSET, B., 1988, Proc. of symposium of reduction and casting of aluminum, Vol. 8, pp. 243-54, Proc. of the Metallurgical Society of the CIMM, Pergamon Press, New York.

COLLONGUES, R., J. THERY, J.P. BOILOT, 1978, "ß-aluminas", Solid Electrolytes, General Principles, Characterization, Materials, Applications, Ed. P. Hagenmuller, W. Van Gool, Academic Press, New York, pp. 253-76.

COLLONGUES, R, D. GOURIER, A. KAHN, J.P. BOILOT et PH. COLOMBAN, 1984, "ß-alumina, a Typical Solid Electrolyte", Journal of Physical Chemistry of Solids, 45, No. 10, pp. 981-1013.

CÔTÉ, R., C.W. BALE, M. GAUTHIER, 1984, J. Electrochem. Soc., 131, pp. 63-7.

COVINGTON, A.K., 1979, Introduction: Basic Electrodes Types, Classification, and Selectivity Consideration, pp. 1-20, dans Ion-Selective Electrode Methodology, Volume I, Ed. A.K. Covington, CRC Press, Boca Raton, É.U., pp. 1-20.

DALLAIRE, C., 1989, Communication personnelle.

DE JONGHE, L.C., A. BUECHELE, 1982, J. of Mater. Sc., 17, pp. 885-92.

DELAHAY, P., 1965, Double Layer and Electrode Kinetics, John Wiley & Sons, New York.

DELL, R.M., R.J. BONES, 1979, Fast Ion Transport in Solids: Elèctrodes and Electrolytes, Ed. P. Vashishta, J.N. Mundy, G.K. Shenoy, North-Holland, pp. 29-37.

DELL, R.M. et A. HOOPER, 1978, "Oxygen ion conductor", Solid Electrolytes: General Principles, Characterization, Materials, Applications, Ed. P. Hagenmuller et W. Van Gool, Academic Press, New York, pp. 291-312.

DEMUYSERE, V., C.W. BALE, 1983, Solid State Ionics, Vol. 9/10, pp. 1285-90.

DEWING, E.E., 1970, Met. Trans., 1, pp. 1691-4.

DIRSTINE, R.T., 1979, Fast Ion Transport in Solids, Ed. P. Vashista, J.N. Mundy, G.K. Shenoy, North-Holland, pp. 79-82.

DUBREUIL, Alain, 1985, Thèse de doctorat, Génie métallurgique, École Polytechnique de Montréal.

DUBREUIL, A., 1989, Communication personnelle.

DUBREUIL, A.A., A.D. PELTON, 1985, Light Metals. Conference Proceedings, Ed. H.O. Bohner, AIME, Warrendale, PA, pp. 1197-205.

DUBREUIL, A., M. MALENFANT, A.D. PELTON, 1981, J. of the Electrochem. Soc., 128, No 9, pp. 2006-8.

DUBREUIL, A.A., A.D. PELTON, D. DOUTRE, G. DUBÉ, 1988, Light Metals. Conf. Proc. Ed. E.L. Rooy, AIME, Warrendale, PA., pp. 495-9.

DUNN, B., 1988, Communication personnelle.

DUNN, B., G.C. FARRINGTON, J.O. Thomas, 1989, "Frontiers in ß"-alumina", MRS Bulletin, MRS Society, Sept. 1989, pp. 22-30.

DURST, R.A. (Ed.), 1969, Ion selective Electrodes, NBS, Washington, D.C., É.U.

DUVAL, M. et M. GAUTHIER, 1985, "Les nouvelles batteries à haute densité d'énergie d'Hydro-Québec", Le Chimiste, mai, pp. 5-9.

ELREFAIE, F.A., 1979, Thermodynamic Properties of Na-Al-O, Ni-Al-O, Fe-Al-O, Thèse de doctorat, Université McMaster.

ETSELL, T.H., C. B. ALCOCK, 1981, Solid State Ionics, Vol. 3/4, pp. 621-6.

FARRINGTON, G.C., B. DUNN, 1982, Solid State Ionics, 7, pp. 267-81.

FARRINGTON, G.C., J.L. BRIANT, 1979(2), Fast Ion Transport in Solids; Electrodes and Electrolytes, Ed. P. Vashishta, J.N. Mundy, G.K. Shenoy, North-Holland, New York, pp. 395-400.

FARRINGTON, G.C., B.S. DUNN, J.L. BRIANT, 1981, Solid State Ionics, Vol. 3/4, pp. 405-8.

FARRINGTON, G.C., J.L. BRIANT, 1979, "Fast Ionic Transport in Solids", Science, 204, No 4400, pp. 1371-9.

FÉ COERS, A. (Ed.), 1972, Ion Exchangers, Properties and Applications, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, É.U.

FISHER, W., 1989, Solid State Ionics conference proceedings, Ed. G. Nazri, R.A. Huggins, D.F. Shriver, MRS, Pittsburgh, PA, pp. 541-52.

FISHER, W.A., W. ACKERMANN, 1966(1), Arch. Eisenhuttenw, 37, p. 43.

FISHER, W., 1981, Solid State Ionics, Vol. 3/4, pp. 413-24.

FISHER, W.A., W. ACKERMANN, 1965, Arch. Eisenhuttenw., 36, p. 643 et p. 695.

FLINN, D.R., K.H. STERN, J. Electrochem. Soc., 123 (1976), p. 978.

FOSTER, L.M., 1979, Fast Ion Transport in Solids: Electrodes and Electrolytes, Ed. P. Vashishta, J.N. Mundy, G.K. Shenoy, North-Holland, New York, pp. 249-54.

FOULETIER, J., P. FABRY, M. KLEITZ, 1976, J. Electrochem. Soc., 123, No. 2, pp. 204-13.

FREISER, H. (Ed.), 1978, Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry, Plenum, New York.

GARRELS, R.M., CHRIST, C.L., 1965, Solutions, Minerals, and Equilibria, Harper & Row, New York.

GASKELL, D.R., 1981, Introduction to metallurgical thermodynamics, McGraw-Hill, New York.

GAUTHIER, M., A. BÉLANGER, Y. MEAS, M. KLEITZ, 1978, "Solid State Potentiometric Gauges for Gaseous Species", Solid Electrolytes: General Principles, Characterization, Materials, Applications, Ed. P. Hagenmuller et W. Van Gool, Academic Press, New York.

GAUTHIER, M., D. FAUTEUX, G. VASSORT, A. BÉLANGER, M. DUVAL, P. RICOUX, J.-M. CHABAGNO, D. MULLER, P. RIGAUD, M.B. ARMAND et D. DEROO, 1985, "Assessment of Polymer-Electrolyte Batteries for EV and Ambiant Temperature Applications", Journal of the Electrochemical Society, 132, No. 6, June, pp. 1333-40.

GHODSI, M., A. LABANI, M. PHILIPPAERTS, 1989, Silicates Industriels, Vol. 7-8, pp. 103-7.

GOODENOUGH, J.B., 1978, "Skeleton Structures", Solid Electrolytes: General Principles, Characterization, Materials, Applications, Ed. P. Hagenmuller et W. Van Gool, Academic Press, New York, pp. 393-416.

GOTO, K., Y. MATSUSHITA, 1964, Tetsu To Hagane, 50, p. 1818.

GREEN, M., K. KANG, 1981, Solid State Ionics, Vol. 3/4, pp. 141-7.

HAGENMULLER, P., 1989, "Intercalation Compounds: Covalent and Ionic Approach", Materials Science and Engineering, B3, pp. 253-5.

HAGENMULLER, P. et W. VAN GOOL, 1978, "Applications Prospects of Solid Electrolytes", Solid Electrolytes: General Principles, Characterizaton, Materials, Applications, Ed. P. Hagenmuller et W. Van Gool, Academic Press, New York, pp. 535-43.

HEIKINHEIMO, E., D. RYZHONKOV, S. PADERIN, 1981, Solid State Ionics, Vol. 3/4, pp. 541-5.

HEYNE, L., 1977, "Electrochemistry of Mixed Ionic-Electronic Conductors", Solid Electrolytes, Ed. S. Geller, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 169-224.

HODGE, J.D., 1983, J. of Am. Ceram. Soc., 67, No 3, pp. 183-5.

HONG, H. Y-P., 1977, "New Solid Electrolytes", Solid State Chemistry of Energy Conversion and Storage, Ed. J.B. Goodenough, M.S. Whittingham, Advances in Chemistry Series, No 163, American Chemical Society, Washington, D.C., pp. 179-94.

HONG, K.C., O.J. KLEPPA, 1978, J. Phys. Chem., 82, No. 14, pp. 1596-1603.

HONG, H.Y.D., 1977, "Solid State Chemistry of Energy Conversion and Storage", Advances in Chemistry Series, Ed. J.B. Goodenough, M.S. Whittingham, American Chemical Society, 163, pp. 190-3.

HUGGINS, R.A., 1978, "Crystal Structure and Fast Ionic Conduction", Solid Electrolytes; General Principles, Characterization, Materials, Applications, Ed. P. Hagenmuller et W. Van Gool, Academic Press, New York, pp. 27-44.

HUGGINS, R.A., 1989, "Solid State Ionics" dans MRS Bulletin, MRS Society, Sept. 1989, pp. 18-9.

HUGGINS, R.A., 1981, Fast Ion Transport in Solids Symposium Proceedings, Ed. J.B. Bates, G.C. Farrington, North-Holland, Amsterdam, pp. 15-20.

ISARD, J.O., 1967, "Glass-Electrode Properties", Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations, Ed. G. Eisenman, pp. 51-99.

ISENBERG, A.O., 1981, Solid State Ionics, Vol. 3/4, pp. 431-7.

ITOH, M., K. KIMURA, S. IIJIMA, 1986, Metallurgical Review of MMIJ, 3, No. 1, pp. 5-20.

IVES, D.J.G., G.J. JANZ, 1961, General and Theoretical Introduction, Reference Electrodes, Theory and Practice, Ed. D.J.G. Ives, G.J. Janz, Academic Press, pp. 1-70.

JACOB, K.T., M. IWASE, 1983, High Temperature Science, 16, 123-9.

JACOB, K.T., S. SRIKANTH, Y. WASEDA, 1988, Transactions of the Japan Institute of Metals, 29, No. 1, pp. 50-9.

JANKE, D., 1981, Solid State Ionics, Vol. 3/4, pp. 599-604.

JAGANNATHAN, K.P., S.K. TIKU, H.S. RAY, A. GHOSH, E.C. SUBBARAO, 1980, "Technological Applications of Solid Electrolytes", Solid Electrolytes and Their Applications, Ed. E.C. Subbarao, Plenum Press, New York et Londres, pp. 201-59.

JOGLEKAR, B.V., P.S. NICHOLSON, W.W. SMELTZER, 1973, Can. Met. Quart., 12, p. 155.

JORGENSEN, J.D., F.J. ROTELLA, W.L. ROTH, 1981, Solid State Ionics, 5, pp. 143-6.

KANE, J.S., 1979, "Role of Basic Research in Energy Development", Fast Ion Transport in Solids: Electrodes and Electrolytes, Ed. P. Vashishta, J.N. Mundy, G.K. Shenoy; Elsevier North-Holland, New York, pp. 7-13.

KASPER, J.S., 1978, "Inorganic Silver Ion Conductors", Solid Electrolytes: General Principles, Characterization, Materials, Applications, Ed. P. Hagenmuller et W. Van Gool, Academic Press, New York, pp. 217-36.

KENNEDY, J.H., 1981, "Primary Batteries-Solid Electrolytes" dans Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Vol. 3: Electrochemical Energy Conversion and Storage, Ed. J.O'M. Bockris, B.E. Conway, E. Yeager, R.E. White, Plenum Press, New York, pp. 279-302.

KENNEDY, J.H., 1977, "The ß-Aluminas", Solid Electrolytes, Ed. S. Geller, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, pp. 105-41.

KIM, S.I., M. SEIDL, 1989, Solid State Ionics conference proceedings, Ed. G. Nazri, R.A. Huggins, D.F. Shriver, MRS, Pittsburgh, PA, p. 95-100.

KINGERY, W.D., H.K. BOWEN, D.R. UHLMANN, 1976, Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons, New York.

KLEITZ, M., 1981, Solid State Ionics, Vol. 3/4, pp. 513-23.

KLEITZ, M., A. PELLOUX, M. GAUTHIER, 1979, "New Types of Solid-Electrolyte Gas Sensors", Fast Ion Transport in Solids, Ed. P. Vashishta, J.N. Mundy, G.K. Shenoy, North-Holland, New York, pp. 69-73.

KOLODNEY, M., B. MINUSHKIN, H. STERNMETZ, 1965, Electrochem. Technol., 3, p. 214.

KORYTA, J., K. STULIK, 1983, Ion Selective Electrodes, Cambridge University Press, New York.

KOTTE, B., Mai 1985, Modern Casting, pp. 33-5.

KUBAT, V.J., 1989, Communication personnelle.

KUMMER, J.T., 1972, "ß-Alumina Electrolytes", Progress in Solid State Chem., 7, pp. 141-75.

LAKSHMINARAYANAIAH, N., 1976, Membrane Electrodes, Cambridge University Press, New York.

LEE, T.J., G.T.K. FEY, 1989, Solid State Ionics conference proceedings, Ed. G. Nazri, R.A. Huggins, D.F. Shriver, MRS, Pittsburgh, PA, pp. 597-602.

LEWENSTAM, A., A. HULANICKI, T. SOKALSKI, 1987, Anal. Chem., 59, pp. 1539-44.

LIBOWITZ, G.G., "The Role of Materials Science in the Development of Hydrogen Energy Systems", Materials Science in Energy Technology, Ed. G.G. Libowitz, M.S. Whittingham, Academic Press, New York, pp. 427-54.

LUPIS, C.H., 1983, Chemical Thermodynamics of Materials, Elsevier Science Publishing, New York.

MAKAJIMA, Y., T. MORIYA, 1981, Solid State Ionics, Vol. 3/4, pp. 605-8.

MAL'TSEV, V.T., G.A. BUKHLOVA, 1965, Russian J. Inorg. Chem., 10, p. 797.

MARUKAWA, K., S. ANEZAKI, Y. SHIROTA, 1981, Solid State Ionics, Vol. 3/4, pp. 613-16.

MATOSSIAN, J., M. SEIDL, 1982, J. Appl. Phys., 53(9), pp. 6376-82.

MATSUI, Y., 1981, Solid State Ionics, Vol. 3/4, pp. 135-40.

MATSUI, T., J.B. WAGNER, 1978, "Inorganic Copper Ion Conductors", Solid Electrolytes: General Principles, Characterization, Materials, Applications, Ed. P. Hagenmuller, W. Van Gool, Academic Press, New York, pp. 237-52.

McWHAN, D.B., P.D. DERNIER, C. VETTIER, A.S. COOPER, J.P. REMEIKA, Phys. Rev. B17 (1978), p. 4043.

MILLER, G.R., B.J. McENTIRE, T.D. HADNAGY, J.R. RASMUSSEN, R.S. GORDON, A.V. VIRKAR, 1979, Fast Ion Transport in Solids, Ed. P. Vashishta, J.N. Mundy, G.K. Shenoy, North-Holland, New York, pp. 83-86.

MORF, W.E., 1981, The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport, Elsevier, New York.

MURRAY, J.L., Bull. Alloy Phase Diagrams, 1982, 3(1), pp. 60-74.

MURRAY, J.L., 1982, Bull. Alloy Phase Diagrams, 3, (1), pp. 60-74.

MUZITA, M., Y. MIYASHITA, S. KURIYAMA, K. TAGUCHI, N. SASAKI, Y. NAKANO, 1981, Solid State Ionics, Vol. 3/4, pp. 595-8.

NAGATA, K., M. SUSA, K.S. GOTO, 1981, Solid State Ionics, Vol. 3/4, pp. 627-30.

NAITO, K., T. TSUJI, S. WATANABE, H. SAKAI, 1981, Solid State Ionics, Vol. 3/4, pp. 635-9.

NAKAMURA, H., Y. NAKAJIMA, T. MORIYA, 1981, Solid State Ionics, Vol. 3/4, pp. 609-12.

NAKANO, K., N. SATO, K. TAKEDA, K. MASUDA, 1981, Solid State Ionics, Vol. 3/4, pp. 563-5.

NICHOLSON, P.S., 1989, Solid State Ionics conference proceedings, Ed. G. Nazri, R.A. Huggins, D.F. Shriver, MRS, Pittsburgh, PA, pp. 511-28.

NICOLSKY, B.P., 1937, Acta Physicochim., USSR, 7, p. 597.

OBAYASHI, H., H. OKAMOTO, 1981, Solid State Ionics, Vol. 3/4, pp. 631-4.

OKAMOTO, H., H. OBAYASHI, T. KUDO, 1981, Solid State Ioncis, Vol. 3/4, pp. 453-6.

ONO, K., T. OISHI, J. MORIYAMA, 1981, Solid State Ionics, Vol. 3/4, pp. 555-8.

OWENS, B.B., J.E. ONLEY, A.F. SAMMELLS, 1977, "Applications of Halogenide Solid Electrolytes", Solid Electrolytes, Ed. S. Geller, Springer-Verlag, Heidelberg, Berlin, pp. 67-104.

PELTON, A., 1986, notes du cours 5.265: "Énergétique et Diagrammes d'équilibre", École Polytechnique de Montréal.

PELTON, A.D., A. DUBREUIL, M. MALENFANT, Progress in Solid Electrolytes, Ed. T.A. Wheat, A. Ahmad, A.K. Kuriakose, Dept. of Energy, Mines and Resources, Ottawa, pp. 503-27.

PETRIC, A., J. KIRCHNEROVA, C.W. BALE, A.D. PELTON, 1989, Solid State Ionic symposium proceedings (tenu à Boston en 1988), Ed. G. Nazri, R.A. Huggins, D.F. Shriver, MRS, Pittsburgh, PA, pp. 497-504.

PETRIC, A., 1987, Thèse de doctorat, Génie métallurgique, École Polytechnique de Montréal.

PINTA, M. (Ed.), 1971, Spectrométrie d'absorption atomique (Applications à l'analyse chimique)

PIRON, D.L., 1979, Électrochimie de Base pour Ingénieurs, notes de cours, École Polytechnique de Montréal.

PLUSHKELL, W., H.J. ENGELL, 1965, Z. Metallk., 56, p. 450.

POUCHARD, M., P. HAGENMULLER, 1978, "Solid Electrolytes as a material problem", Solid Electrolytes: General Principles, Characterization, Materials, Applications, Ed. P. Hagenmuller et W. Van Gool, Academic Press, New York, pp. 191-200.

POWERS, R.W., S.P. MITOFF, R.N. KING, J.C. BIELAWSKI, 1981, Solid State Ionics, 5, pp. 587-90.

POWERS, R.W., MITOFF, S.P., 1978, The Influence of Crystal Structure and of Microstructure on some properties of Polycristalline ß-alumina, Solid Electrolytes, General Principles, Characterization, Materials, Applications, Ed. P. Hagenmuller, W. Van Gool, Academic Press, New York, pp. 123-44.

PUNGOR, E. (Ed.), 1978, Ion-Selective Electrodes, Elsevier, New York.

RAHMAN, A. et P. VASHISHTA, 1983, "Molecular Dynamics Studies of Superionic Conductors" dans The Physics of Superionic Conductors and Electrode Materials, Ed. J.W. Perram, NATO ASI Series, Plenum Press, New York, Series B: Physics, Vol. 92, pp. 93-142.

RAISTRICK, I.D., R.A. HUGGINS, 1984, "Lithium Ion-Conducting Solid Electrolytes", Lithium Battery Technology, Ed. H.V. Venkatasetty, John Wiley & Sons, New York, pp. 205-41.

RATNER, M.A. et D.F. SHRIVER, 1989, "Polymer Ionics dans MRS Bulletin, MRS Society, Sept., pp. 39-51.

RAY, A.K., E.C. SUBBARAO, 1980, Fabrication, Solid Electrolytes and their applications, Ed. E.C. Subbarao, Plenum Press, New York, pp. 261-94.

RÉAU, J.-M., J. PORTIER, 1978, "Fluorine Ion Conductors", Solid Electrolytes; General Principles, Characterization, Materials, Applications, Ed. P. Hagenmuller, W. Van Gool, Academic Press, New York, pp. 313-34.

RIANDAY, C., 1971, "Interactions", Spectrométrie d'absorption atomique (Applications à l'analyse chimique) Ed. M. Pinta, Masson et Cie, Paris, pp. 129-200.

RICHARDS, P.M., 1979, "Magnetic Resonance in Superionic Conductors" dans Physics of Superionic Conductors, Ed. M.B. Salamon, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 141-74.

RICKERT, H., H. WAGNER, 1966, Electrochim. Acta, 11, p. 83.

RICKERT, H., 1982, Electrochemistry of Solids, Springer-Verlag, Berlin et Heidelberg.

RIVIER, M., A.D. PELTON, 1978, Ceramic Bulletin, 57, pp. 153-6.

ROHR, F.J., 1978, "High-Temperature Fuell Cells", Solid Electrolytes: General Principles, Characterization, Materials, Applications, Ed. P. Hagenmuller, W. Van Gool, Academic Press, New York, pp. 431-50.

ROTHMUND, V., G. KORNFELD, 1918, Z. Anorg. Allgem. Chem., 103, p. 129.

ROUMIEU, R., A.D. PELTON, J. Electrochem. Soc., 128 (1981), p. 50.

SALAMON, M.B., 1979, Préface et Introduction de Physics of Superionic Conductors, Ed. M.B. Salamon, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. v, vi et pp. 1-4.

SALAMON, M.B., 1979, "Phase Transitions in Ionic Conductors" dans Physics of Superionic Conductors, Ed. M.B. Salamon, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 175-200.

SAMMELLS, A., B. SCHUMACHER, 1986, J. Electrochem. Soc., January, pp. 235-6.

SAMMELLS, A.F., K.W. SEMKOV, 1987, NASA Conference Publication 2484, Space Electrochemical Research and Technology (SERT), Comptes-rendus d'une conférence tenue au Centre de Recherches Lewis de la NASA, Cleveland, Ohio, 14-16 avril 1987, pp. 119-24.

SASABE, M., K. KABAYASHI, M. TATE, Y. KUWANO, K. SUZUKI, 1981, Solid State Ionics, Vol. 3/4, pp. 575-9.

SATO, H., 1977, "Some Theoretical Aspects of Solid Electrolytes", Solid Electrolytes, Ed. S. Geller, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 3-37.

SCHMALZRIED, H. et A.D. PELTON, 1972, "Two Aspects of Solid-State Thermodynamics: Point Defects and Solid State Galvanic Cells", Ann. Rev. Mater. Sci., 2, pp. 143-80.

SCHMID, C., 1987, Interceram, 36, p. 2.

SCHREIBER, M. et R.A. HUGGINS, 1989, Solid State Ionics Symposium Proceedings, Ed. G. Nazri, R.A. Huggins et D.F. Shriver, MRS, Pittsburgh, PA, pp. 165-75.

SCHULZ, H., 1983, "Relations between Crystal Structure and Ionic Conductivity" dans The Physics of Superionic Conductors and Electrode Materials, Ed. J.W. Perram, NATO ASI, Plenum Press, New York, Series B: Physics, Vol. 92, pp. 5-26.

SEKIDO et NINOMIYA, 1981, Solid State Ionics, Vol. 3/4, pp. 153-6.

SHAHI, K., J.B. WAGNER, B.B. OWENS, "Solid Electrolyte Lithium Cells", Lithium Batteries, Ed. J.-P. Cabano, Academic Press, New York, pp. 407-48.

SHAPIRO, S.M., F. REIDINGER, 1979, Neutron Scattering Studies of Superionic Conductors", dans: Topics in Current Physics, Physics of Superionic Conductors, Ed. M.B. Salamon, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, pp. 44-75.

SHOLTENS, B.B., W. VAN GOOL, 1978, "Application of Solid Electrolytes in Galvanic Cells", Solid Electrolytes: General Principles, Characterization, Materials, Applications, Ed. P. Hagenmuller et W. Van Gool, Academic Press, New York, pp. 451-82.

SHORES, D.A., R.A. RAPP, 1971, J. Electrochem. Soc., 118, p. 1107.

SHULI, W., 1981, Solid State Ionics, Vol. 3/4, pp. 581-7.

SIGWORTH, G.K., 1988, Proc. of symposium of reduction and casting of aluminum. Vol. 8, pp. 255-6, Proc. of the Metallurgical Society of the CIMM, Pergamon Press, New York.

SIMPSON, R.J., 1979, "Practical Techniques for Ion Selective Electrodes", dans Ion-Selective Electrode Methodology, Vol. I, Ed. A.K. Covington, CRC Press, Boca Raton, Fl., É.U., pp. 43-66.

SMITH, R.W., 1988, Proc. of symposium of reduction and casting of aluminum. Vol. 8, p. 259, Proc. of the Metallurgical Society of the CIMM, Pergamon Press, New York.

ST-PIERRE, J., 1989, Communication personnelle.

STEELE, B.C.H., R.W. SHAW, 1978, "Thermodynamic Measurements with Solid Electrolytes", Solid Electrolytes: General Principles, Characterization, Materials, Applications, Ed. P. Hagenmuller et W. Van Gool, Academic Press, New York.

SUBRAMANIAN, J.S., 1989, Communication personnelle.

TAKAHASHI, T., 1978, "Organic Ion Conductors", Solid Electrolytes: General Principles, Characterization, Materials, Applications, Ed. P. Hagenmuller et W. Van Gool, Academic Press, New York, pp. 201-16.

TAKAHASHI, T., 1989, "Early History of Solid State Ionics", Solid State Ionics Symposium Proceedings, Ed. G. Nazri, R.A. Huggins et D.F. Shriver, MRS, Pittsburgh, PA, pp. 3-9.

TARE, V.B., M.L. NARULA, W.L. WORRELL, 1981, Solid State Ionics, Vol. 3/4, pp. 537-40.

TOMINAGA, H., 1981, Solid State Ionics, Vol. 3/4, pp. 571-4.

TSAI, P.P., S. TANASE, M. GREENBLATT, 1989, Solid State Ionics conference proceedings, Ed. G. Nazri, R.A. Huggins, D.F. Shriver, pp. 603-8.

UCHIYAMA, N., 1981, Solid State Ionics, Vol. 3/4, pp. 567-70.

VAN GOOL, Wl., 1978, Introduction de Solid Electrolytes: General Principles Characterization, Materials Applications, Ed. P. Hagenmuller et W. Van Gool, Academic Press, New York, pp. 1-25.

VESELY, J., D. WEISS, K. STULIK, 1978, Analysis with Ion-Selective Electrodes, Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry, Ed. R.A. Chalmers et M. Masson, Ellis Horwood, Chichester, Sussex, England.

VISCO, S.J., L.C. DE JONGHE, 1989, Solid State Ionics conference proceedings, Ed. G. Nazri, R.A. Huggins, D.F. Shriver, MRS, Pittsburgh, PA, pp. 553-67.

VOINOV, M., 1978, "Use of Crystalline Solid Electrolytes as Membranes in Ion-Selective Electrodes", Solid Electrolytes: General Principles, Characterizaton, Materials, Applications, Ed. P. Haggenmuller et W. Van Gool, Academic Press, New York, pp. 527-34.

WALTON, H.F., 1949, "Ion exchange equilibria", Ion Exchange Theory and Practice, Ed. F.C. Nachod, Academic Press, New York.

WANG, J.C., J.B. BATES, N.J. DUDNEY, H. ENGSTROM, 1981, Solid State Ionics, 5, pp. 35-40.

WANG, J.C., J.B. BATES, T. KANEDA, H. ENGSTROM, D.F. PICKETT Jr., S.-I. CHOI, 1979, Fast Ion Transport in Solids; Electrodes and Electrolytes, Ed. P. Vashishta, J.N. Mundy, G.K. Shenoy, North-Holland, New York, pp. 379-82.

WEBER, N., A.F. VENERO, Am. Ceram. Soc. Bull., 49 [4], p. 491.

WEPPNER, W., Solid State Ionics Symposium Proceedings, Ed. G. Nazri, R.A. Huggins et D.F. Shriver, MRS, Pittsburgh, PA, pp. 3-9.

WEPPNER, W., H. SCHUBERT, 1989, "Functional Properties of Tetragonal Zirconia Solid Electrolytes", J. Electrochem. Soc., 137, No. 8, August 1989, p. 411C, résumé #531.

WEPPNER, W., R.A. HUGGINS, 1978, "Electrochemical Methods for Determining Kinetic Properties of Solids", Ann. Rev. Mater. Sci., 8, pp. 269-311.

WEST, A.R., 1984, Solid state chemistry and its applications, Wiley, New York, pp. 465-75.

WHITTINGHAM, M.S., 1978, "Mixed one- and two-Dimensional Conductors", Solid Electrolytes: General Principles, Characterisation, Materials, Applications, Ed. P. Hagenmuller, W. Van Gool, Academic Press, New York, pp. 367-80.

WHITTINGHAM, M.S., 1979, Fast Ion Transport in Solids; Electrodes and Electrolytes, Ed. P. Vashishta, J.N. Mundy, G.K. Shenoy, North-Holland, New York, pp. 17-22.

WHITTINGHAM, M.S., 1979, "Materials aspects of new batteries", Materials Science in Energy Technology, Ed. G.G. Libowitz et M.S. Whittingham, Academic Press, New York, pp. 455-90.

WHITTINGHAM, M.S., 1989, "Mixed Conductors: Synthesis, Properties, Applications" dans MRS Bulletin, MRS Society, Sept., pp. 31-8.

WILLIARD, H.H., L.L. MERRITT, Jr., J.A., Dean, 1974, Instrumental Methods of Analysis, D. Van Nostrand, New York.

WORRELL, W.L., 1977, "Oxide Solid Electrolytes", Solid Electrolytes, Ed. S. Geller, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 143-68.

WORRELL, W.L., J.L. ISKOE, dans: Fast Ion Transport in Solids, Ed. W. Van Gool, North-Holland, Amsterdam (1973), p. 513.

YAMADA, K, Y. SHINYA, K. TANAKA, 1981, Solid State Ionics, Vol. 3/4, pp. 595-8.

YAO, Y.-F. Y., J.T. KUMMER, 1967, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, pp. 2453-75.

A N N E X E S

ANNEXE A

COMPOSITION DE L'ALUMINIUM DE PURETÉ 99.6%

Analyses spectroscopiques obtenues par la méthode d'émission optique

Élément	% poids
Be	0,0001
Bi	0,001
Ca	0,0001
Cd	0,0004
Co	0,0004
Cr	0,017
Cu	0,002
Fe	0,32
Ga	0,014
Li	0,0001
Mg	0,001
Mn	0,004
Ni	0,009
Pb	0,001
Si	0,06
Sn	0,001
Sr	0,0001
Ti	0,004
V	0,009
Zn	0,010
Zr	0,002

ANNEXE B

COMPOSITION DE L'ALUMINIUM DE PURETÉ 99.9%

(SPÉCIFICATION DU FABRICANT)

Élément	% poids maximum
Fe	0,04
Si	0,04
Zn	0,02
Ga	0,02
Li	0,0003
V	0,02
tout autre	0,009

ANNEXE C

RÉSULTATS DE LA PREMIÈRE EXPÉRIENCE D'INTERFÉRENCE

i) $X_{Mg} \approx 1.2\%$, avant addition du Na pur

FEM sonde ß"-1	FEM sonde ß"-2	$\log_{10} X_{Na}$
0.200	0.184	- 4.93

ii) $X_{Mg} \approx 1.2\%$, après addition du Na pur

FEM sonde ß"-1	FEM sonde ß"-2	$\log_{10} X_{Na}$
0.115	0.099	- 4.44
0.118	0.111	- 4.47
0.127	0.122	- 4.52
0.136	0.131	- 4.58
0.155	0.151	- 4.68
0.171	0.166	- 4.73
0.183	0.185	- 4.80
0.190	0.189	- 4.86
0.189	0.195	- 4.88
0.197	0.202	- 4.90
0.200	0.213	- 4.94
0.206	0.217	- 4.93

iii) $X_{Mg} = 5\%$

FEM sonde ß"-1	FEM sonde ß"-2	$\log_{10} X_{Na}$
0.109	0.099	- 4.29
0.119	0.124	- 4.33
0.126	0.134	- 4.34

iv) avant addition du Na pur ($X_{Mg} \approx 1.2\%$)

FEM sondes ß	$\log_{10} X_{Na}$ (analyses)
0.241	- 5.15

v) après addition du Na pur ($X_{Mg} \approx 1.2\%$)

FEM sondes ß	$\log_{10} X_{Na}$ (analyses)
0.144	- 4.34
0.150	- 4.42
0.160	- 4.50
0.227	- 5.03
0.231	- 5.06
0.234	- 5.09
0.243	- 5.03
0.240	- 4.85

vi) après addition du Na pur ($X_{Mg} \approx 2.4\%$)

FEM sondes ß	$\log_{10} X_{Na}$ (analyses)
0.236	- 5.03
0.226	- 5.03

vii) après addition du Na pur ($X_{Mg} \approx 5\%$)

FEM sondes ß	$\log_{10} X_{Na}$ (analyses)
0.196	- 4.68

viii) après une deuxième addition de Na pur ($X_{Mg} \approx 5\%$)

FEM sondes ß	$\log_{10} X_{Na}$ (analyses)
0.113	- 4.22
0.124	- 4.43

RÉSULTATS DE LA DEUXIÈME EXPÉRIENCE D'INTERFÉRENCE

i) $X_{Mg} \approx 1.7\%$, avant addition du Na pur

FEM sonde ß"-1	FEM sonde ß"-2	$\log_{10} X_{Na}$
0.185	0.170	- 5.06

ii) $X_{Mg} \approx 1.7\%$, après addition du Na pur

FEM sonde ß"-1	FEM sonde ß"-2	$\log_{10} X_{Na}$
0.155	0.160	- 4.70
0.160	0.161	- 4.80
0.166	0.166	- 4.80
0.176	0.175	- 4.81
0.173	0.172	- 4.80
0.188	0.178	- 4.87
0.183	0.181	- 4.89
0.197	0.184	- 4.90
0.196	0.187	- 4.95
0.185	0.168	- 4.90
0.184	0.171	- 4.93
0.183	0.171	- 4.88
0.171	0.163	- 4.77
0.172	0.165	- 4.79

iii) $X_{Mg} \approx 6.8\%$, après addition du Na pur

FEM sonde ß"-1	FEM sonde ß"-2	$\log_{10} X_{Na}$
0.173	0.134	- 4.79
0.176	0.131	- 4.83
0.180	0.125	- 4.83
0.101	0.077	- 4.28
0.006	- 0.023	- 3.78
0.020	0.000	- 3.85

iv) $X_{Mg} \approx 1.7\%$, avant addition du Na pur

FEM sondes ß	$\log_{10} X_{Na}$ (analyses)
0.266	- 4.87

v) $X_{Mg} \approx 1.7\%$, après addition du Na pur

FEM sondes ß	$\log_{10} X_{Na}$ (analyses)
0.194	- 4.61
0.214	- 4.72
0.215	- 4.76
0.216	- 4.60
0.225	- 4.91
0.244	- 4.87

vi) $X_{Mg} \approx 3.4\%$, après addition du Na pur

FEM sondes ß	$\log_{10} X_{Na}$ (analyses)
0.235	- 4.89

vii) $X_{Mg} \approx 3.4\%$, après une deuxième addition du Na pur

FEM sondes ß	$\log_{10} X_{Na}$ (analyses)
0.230	- 4.84
0.208	- 4.67

viii) $X_{Mg} \approx 6.8\%$, après une deuxième addition de Na pur

FEM sondes ß	$\log_{10} X_{Na}$ (analyses)
0.213	- 4.78
0.220	- 4.77

ix) $X_{Mg} \approx 6.8\%$, après d'autres additions de Na pur

FEM sondes ß	$\log_{10} X_{Na}$ (analyses)
0.112	- 4.30
0.011	- 3.81
0.026	- 3.87

Valeurs numériques des résultats des expériences réalisées sur le système Al-Na à l'aide des sondes d'alumine-ß"

Expérience #1

f.é.m. (volts)	log X_{Na} (absorption atomique)
0.289	- 5.31
0.161	- 4.55
0.154	- 4.59

Expérience #2

f.é.m. (volts) sonde 1	f.é.m. (volts) sonde 2	f.é.m. (volts) sonde 3	log X_{Na} (absorption atomique)
0.239	0.239	0.176	- 4.72
0.243	0.246	0.185	- 4.89
0.241	0.254	0.201	- 4.93
0.246	0.263	0.202	- 4.97
0.040	0.028	0.013	- 3.84
0.043	0.039	0.028	- 3.92
0.073	0.077	0.076	- 4.15
0.085	0.095	0.086	- 4.17
0.095	0.104	0.093	- 4.20
0.116	0.125	0.135	- 4.34
0.132	0.146	0.133	- 4.53
0.138	0.156	0.146	- 4.61
0.169	0.183	0.180	- 4.63

Valeurs numériques des résultats des expériences réalisées sur le système Al-Mg à l'aide des sondes d'alumine-ß"

Expérience #1

f.é.m. (volts)	log X_{Mg} (absorption atomique)	log X_{Mg} (émission optique et chromatographie)	log X_{Mg} concentration calculée selon les masses)
0.181	- 2.20	- 2.16	- 2.13
0.149	- 1.89	- 1.83	- 1.82
0.119	- 1.57	- 1.56	- 1.53
0.110	- 1.26	--	- 1.23

Expérience #2

0.272	- 4.18	--	- 4.22
0.284	- 3.95	--	- 3.91
0.273	- 3.68	--	- 3.60
0.281	- 3.37	--	- 3.27
0.277	- 3.07	- 2.89	- 2.96
0.247	- 2.67	- 2.62	- 2.64
0.214	- 2.41	- 2.37	- 2.34
0.188	- 2.15	- 2.07	- 2.06
0.157	- 1.86	- 1.79	- 1.77
0.128	- 1.45	- 1.44	- 1.41
0.113	- 1.11	- 0.96	- 1.08

Expérience #3

f.é.m. sonde 1 (volts)	f.é.m. sonde 2 (volts)	log X_{Mg} (abs. atom.)	log X_{Mg} (conc. calc.)
0.235	0.236	- 2.54	- 2.51
--	0.206	- 2.23	- 2.22
--	0.184	- 1.92	- 1.91

Expérience #4

0.282	--	- 3.39	- 3.26
0.230	--	- 2.76	- 2.63
0.203	0.195	- 2.01	- 2.03
--	0.142	- 1.45	- 1.46

Expérience de Dubreuil

0.265	- 2.85
0.214	- 2.60
0.184	- 2.26
0.133	- 1.88
0.103	- 1.49

Valeurs numériques des résultats des expériences réalisées sur le système Al-Ca à l'aide des sondes d'alumine-ß"

Expérience #1

f.é.m. sonde 1 (volts)	f.é.m. sonde 2 (volts)	log X_{Ca} (concentration calculée selon	log X_{Ca} (absorption atomique)	log X_{Ca} (activation neutronique)
0.201	0.165	- 4.74	- 4.84	--
0.171	0.131	- 4.46	- 4.49	--
0.145	0.113	- 4.15	- 4.16	--
0.113	0.097	- 3.85	- 3.95	--
0.089	0.081	- 3.55	- 3.62	- 3.57
0.065	0.063	- 3.24	- 3.37	--
0.044	0.051	- 2.92	- 3.10	--
0.026	0.029	- 2.62	- 2.81	- 2.66
- 0.001	- 0.048	--	- 2.47	- 2.52
0.008	- 0.026	- 2.34	- 2.34	--
- 0.070	- 0.069	- 2.07	- 2.10	--

Expérience #2

f.é.m. sonde 1 (volts)	f.é.m. sonde 2 (volts)	f.é.m. sonde 3 (volts)	log X_{Ca} (conc. calc.)	log X_{Ca} (abs. atom)	log X_{Ca} (act. neut.)
0.177	0.205	0.197	--	- 4.41	--
0.167	0.198	0.188	--	- 4.33	--
0.146	0.150	0.136	--	- 4.06	--
0.127	0.128		- 4.03	- 3.97	- 3.90
0.117	0.122		- 3.72	- 3.80	--
0.087	0.097		- 3.42	--	--
0.081	0.088		- 3.11	- 3.11	--
0.063	0.072		- 2.81	- 2.93	--
0.038	0.050		- 2.51	- 2.50	--
0.014	0.026		- 2.21	- 2.19	--

Valeurs numériques des résultats des expériences réalisées sur le système Al-Sr à l'aide des sondes d'alumine-ß"

Expérience #1

f.é.m. sonde 1 (volts)	f.é.m. sonde 2 (volts)	log X_{Sr} (conc. calc)	log X_{Sr} (abs. atom.)	log X_{Sr} (abs. neut)	log X_{Na} (act. atom.)
0.313	0.309	--	- 5.35	--	- 5.13
0.051	0.046	- 4.06	- 4.17	- 4.13	
0.029	0.024	- 3.80	- 3.94	--	
- 0.014	0.007	- 3.40	- 3.64	--	
- 0.045	0.030	- 3.21	- 3.28	--	
- 0.083	0.059	- 2.90	- 3.08	- 3.08	

Expérience #2

0.259	--	--	--	--	- 5.49
0.168	0.159	- 4.44	- 4.93	- 4.81	
0.106	0.104	- 4.21	--	--	
0.053	0.037	- 3.96	- 4.31	- 4.21	

ANNEXE D

MÉTHODES D'ANALYSE (INCLUANT LA DESCRIPTION DE LA PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS)

1°) Spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode de dosage d'éléments chimiques fondée sur l'absorption de radiations en phase vapeur.

Un atome possède Z électrons qui orbitent autour d'un noyau formé de Z charges positives. Ce système ne peut exister d'une manière stable que si son énergie possède certaines valeurs bien déterminées, appelées "niveaux d'énergie quantifiée". À la température de la pièce, pratiquement tous les atomes et toutes les molécules sont dans leur état fondamental (niveau d'énergie minimale). Le passage d'un atome de l'état fondamental à un état excité peut se faire par un apport d'énergie électromagnétique. Ce phénomène est la base de la méthode d'analyse par absorption atomique.

Le principe consiste d'abord à aspirer du liquide d'une solution-test (acide) et de le pulvériser en fines gouttelettes. Ces dernières sont ensuite introduites dans une flamme pour atomiser les éléments des composés chimiques qu'elle contient. Dans cette flamme, lors d'un bon

comportement, la proportion des espèces à l'état ionisé ou sous forme de composés est très faible. La plupart des atomes sont dans leur état fondamental. Une lampe (dont la cathode est formée de l'élément à analyser) émet des radiations qui traversent la flamme et qui sont partiellement absorbées par l'élément considéré.

Le taux d'absorption de ces radiations qui est relevé par un spectromètre permet d'évaluer la teneur en cet élément de la solution d'origine.

Dans le cas des solutions contenant de l'aluminium, un ion qui a tendance à se former en quantité non-négligeable dans la flamme est AlO_2^- (Rianday, 1971). Ces ions réagissent partiellement avec les éléments alcalino-terreux et l'oxygène pour produire des composés de type $MgAlO_5$ stables à la température de la flamme (600 à 800 °C). Ceci fait diminuer le taux d'absorption des radiations caractéristiques de l'élément alcalino-terreux. La teneur évaluée est alors inférieure à la teneur réelle. Ce phénomène est appelé "effet de matrice entre l'aluminium et les éléments alcalino-terreux".

Heureusement, il est possible d'éliminer cet effet en ajoutant à la solution un élément dont la tendance à réagir avec les ions AlO_2^- est plus forte que ne l'est celle des éléments alcalino-terreux. Un élément approprié est le lanthane. L'effet de matrice n'existe pas entre l'aluminium et le sodium.

Dans le cas du présent travail, de l'acide nitrique fut employée pour la digestion du métal. Des solutions originales de référence (conservées dans des contenants éprouvés contre la dégradation) furent par la suite diluées. Des problèmes de contamination par les béchers en pyrex lors des premiers essais entraînèrent le remplacement de ceux-ci par des béchers en teflon. On évita également d'utiliser de l'eau déminéralisée par osmose inverse, à cause des teneurs en sodium innacceptables qu'elle contient. Des ballons à goulot très étroit furent utilisés pour contenir les solutions à aspirer. Ce type de contenant fut utilisé afin de réduire au minimum le taux d'évaporation du liquide. Des ballons à base de pyrex seulement furent disponibles au laboratoire. Ceci engendra des problèmes dans le cas des analyses des concentrations en sodium. En effet, il fut observé que, lorsque l'extrémité du mince tube aspirateur en matériau polymérique était amenée très près de la paroi de verre, la teneur en sodium relevée augmentait de quelques ordres de grandeurs. Nous émettons l'hypothèse que ce fait est dû à ce que le sodium s'adsorbe à la paroi en pyrex. Si cette explication est la bonne, la teneur relevée au centre du ballon doit par conséquent être inférieure à la teneur moyenne de la solution. Un comportement similaire d'adsorption a déjà été mentionné (Koryta et Stulik, 1983). Effectivement, on nota que les ions Ag^+ d'une solution de $AgNO_3$ s'adsorbaient très facilement à la paroi d'un contenant en pyrex. Pour divers matériaux constituant les récipients, on évalua que le degré d'adsorption des ions argent augmentait dans l'ordre:

teflon < vycor < polyéthylène < pyrex

Il est fort possible que les ions sodium, de même valence que les ions argent et de dimension similaire, suivent un comportement rapproché de celui de ces derniers. De plus, les ions Na^+, tout comme les ions Ag^+, se trouvaient en présence d'ions NO_3^-.

La méthode doit en principe être entachée d'une plus grande erreur absolue pour les échantillons à forte concentration, à cause des inévitables erreurs de dilution. Par contre, l'erreur relative doit être supérieure pour les échantillons à faible teneur, dû à la proximité de la limite de détection. Les résultats conservés furent obtenus en faisant la moyenne de trois mesures successives. Pour les faibles teneurs (ex: 10 ppm) l'intervalle entre les mesures fut de 10 secondes. Il fut d'une seconde pour les teneurs élevées (ex: 1%). Le personnel du laboratoire indiqua que des erreurs relatives classiques sont de 5% pour une teneur de 10 ppm et de 0.5% pour une concentration de 1%. Des mesures furent effectuées successivement sur des échantillons "jumeaux". Ceux-ci provenaient de la même pièce moulée dont de nombreux prélèvements venant de régions variées furent extraits sous forme de filaments à l'aide d'une perceuse électrique, coupés en petits morceaux à l'aide d'un couteau en acier, intimement et soigneusement mêlés (précaution importante pour éviter l'introduction d'une erreur due à une ségrégation lors de la solidification) puis emballés dans des sachets distincts en polyéthylène-matériau ne contenant que des fractions de ppm de Al, Ca,

Mg et Na (l'acier du couteau et de la mèche de la perceuse contient aussi très peu des éléments à analyser).

Les résultats nous font soupçonner que, du moins dans le cas du sodium (probablement à cause de l'adsorption), les valeurs d'erreur peuvent être facilement quadruplées. Les contaminations par l'atmosphère ainsi que par l'eau et le matériel utilisé sont évalués comme étant de l'ordre du PPB.

Malgré les problèmes mentionnés, cette méthode demeure excellente pour mesurer des teneurs en éléments légers ou alcalins, parce que ceux-ci sont facilement vaporisés ou ionisés. Par rapport aux méthodes d'émission optique, l'absorption atomique a l'avantage de ne pas souffrir des effets d'interférence spectrale puisque seulement la région centrale d'un pic unique est étudiée (Pinta, 1971; Williard et al., 1974; Kubat, 1989; Dallaire, 1989).

2°) Activation neutronique

Les échantillons analysés par activation neutronique furent préparés de la même façon que ceux analysés par absorption atomique (voir la description vers la fin de la section précédente). La méthode consiste à bombarder les échantillons avec un flux de neutrons (10^{11} n/cm^2•s), de sorte qu'ils deviennent radioactifs. Cette technique est efficace pour déterminer les teneurs en éléments plus lourds que l'oxygène et qui

produisent des isotopes de demi-vie courte. La connaissance des demi-vies de réactions de retour à l'état stable et de l'énergie associée à ces réactions permet d'évaluer les concentrations. Le procédé a l'avantage d'être non-destructif.

Dans le cadre du présent travail, cette méthode fut testée dans les cas d'alliages Al-Na, Al-Mg, Al-Ca et Al-Sr.

Pour les deux derniers systèmes, les résultats sont excellents. Ils sont comparables aux meilleurs résultats obtenus par la méthode de spectrométrie d'absorption atomique. Aussi, pour un échantillon-test de composition connue (0.65% poids en calcium), l'erreur sur le résultat d'analyse fut d'environ -5%. Il semble que l'erreur relative diminue avec l'augmentation de la concentration de l'élément étudié, ce qui n'est pas nécessairement le cas pour la méthode d'absorption atomique, à cause des erreurs de dilution.

Pour les systèmes Al-Na et Al-Mg, la méthode donne de très mauvais résultats. Ceci est attribué à une importante interférence nucléaire entre l'aluminium d'une part et le sodium et le magnésium d'autre part. En effet, la séquence de désintégration du premier comporte des étapes identiques à certaines étapes de ces derniers. Le signal provenant de l'aluminium se superpose donc partiellement aux signaux dus aux autres espèces. Ceci se produit couramment lorsque des éléments ont des valeurs de numéros atomiques rapprochées. Il est établi, par exemple, que le

même phénomène se produit dans le cas des alliages Al-Si. Pour les alliages Al-Na, on évalue que cette interférence devrait devenir négligeable lorsque la teneur en sodium atteint quelques centaines de PPM (St-Pierre, 1989).

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL
3 9334 00290758 0