

CORROSION DE VERRES DE SILICATE ANALYSE TEXTURALE DE LA COUCHE D'ALTERATION

Sabine Portal

▶ **To cite this version:**

Sabine Portal. CORROSION DE VERRES DE SILICATE ANALYSE TEXTURALE DE LA COUCHE D'ALTERATION. Matière Condensée [cond-mat]. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2001. Français. NNT : . tel-00449855

HAL Id: tel-00449855

https://theses.hal.science/tel-00449855

Submitted on 22 Jan 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ACADEMIE DE MONTPELLIER

UNIVERSITE DE MONTPELLIER II

- SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC -

N° attribué par la bibliothèque

THESE

Présentée à l'université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité : MILIEUX DENSES ET MATERIAUX
Formation doctorale : Polymères, Interfaces et Etats Amorphes
Ecole doctorale : MATIERE CONDENSEE

CORROSION DE VERRES DE SILICATE
ANALYSE TEXTURALE DE LA COUCHE D'ALTERATION

par

Sabine PORTAL

Soutenue le 19 Décembre 2001 devant le jury composé de :

Mr THOMASSIN J.H.	Professeur, Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers	Rapporteur
Mr ROUQUEROL J.	DR – CNRS, Université Marseille I	Examinateur
Mr BOURRET D.	Professeur, Université Montpellier II	Examinateur
Mr PHALIPPOU J.	Professeur, Université Montpellier II	Examinateur
Mr SEMPERE R.	CR – CNRS, Université Montpellier II	Dr de Thèse
Mme ROUQUEROL F.	Professeur, Université Marseille I	Rapporteur

PDF processed with CutePDF evaluation edition www.CutePDF.com

ACADEMIE DE MONTPELLIER

UNIVERSITE DE MONTPELLIER II

- SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC -

THESE

Présentée à l'université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité : MILIEUX DENSES ET MATERIAUX

Formation doctorale : Polymères, Interfaces et Etats Amorphes

Ecole doctorale : MATIERE CONDENSEE

CORROSION DE VERRES DE SILICATE. ANALYSE TEXTURALE DE LA COUCHE D'ALTERATION

par

Sabine PORTAL

Soutenue le 19 Décembre 2001 devant le jury composé de :

Mr THOMASSIN J.H.	Professeur, Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers	Rapporteur
Mr ROUQUEROL J.	DR – CNRS, Université Marseille I	Examinateur
Mr BOURRET D.	Professeur, Université Montpellier II	Examinateur
Mr PHALIPPOU J.	Professeur, Université Montpellier II	Examinateur
Mr SEMPERE R.	CR – CNRS, Université Montpellier II	Dr de Thèse
Mme ROUQUEROL F.	Professeur, Université Marseille I	Rapporteur

REMERCIEMENTS

Cette étude a été réalisée au Laboratoire Des Verres de l'Université de Montpellier II. Elle a été dirigée par Mr Robert Sempéré, chargé de recherche au CNRS. Je tiens à le remercier pour sa confiance et l'aide qu'il m'a apportée au cours de ces quelques années.

Je tiens à remercier ici les personnes extérieures au laboratoire sans lesquelles, cette thèse n'aurait pu aboutir.

Les analyses par sonde ionique ont été menées au service commun de sonde ionique de Montpellier. J'adresse mes remerciements à Mr Jean-Marc Luck, maître de conférence à l'UMII, pour les conseils qu'il m'a prodigués. La partie expérimentale a été assurée par Mr Jean Kieffer, ingénieur d'étude au CNRS et Mr Eric Lebeau, technicien RF. Je les remercie pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Les analyses en solution ont été effectuées à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier avec l'aide de Mr André Ayral, maître de conférence à l'UMII, qui a été d'une grande disponibilité. Je lui en suis très reconnaissante.

Je remercie également Mr Alain Rossi et Mr Claude Gril, ingénieurs d'étude-RF, du service commun de microscopie électronique de l'UMII, qui ont apporté leur contribution à ce travail.

Une grande partie des verres utilisées dans cette étude a été fabriquée au laboratoire avec l'aide de Mr Laurent Duffours et Mme Pascale Colombel (de la société Prime Verre). Je tiens à leur exprimer ici toute ma reconnaissance.

Je ne finirai pas cet hommage sans remercier les membres du jury : Mme Françoise Rouquerol, professeur à l'Université de Marseille I et Mr Jean-Hugues Thomassin , professeur à l'Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, pour le soin particulier qu'ils ont apporté à la lecture de la thèse ; Mr Jean Rouquerol, directeur de recherche au CNRS, à l'Université Marseille I, pour m'avoir fait part de ses connaissances scientifiques et enfin, Mr Daniel Bourret, professeur à l'UMII, pour son enthousiasme.

Je remercie enfin Mr Jean Phalippou, professeur à l'UMII, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ma soutenance.

Je souhaite enfin saluer toutes les personnes que j’ai rencontrées tout au long de la thèse (membres permanents du laboratoire, doctorants et stagiaires) et qui m’ont permis, à leur manière, de poursuivre ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION **11**

PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE **15**

CHAPITRE 1 : LE VERRE 17
1 - Structure du verre 17
1-1 - Critères de Zachariasen 17
1-2 - Influence des éléments sur la vitrification et propriétés des verres. 18
2 - Exemple: le verre "float" 20
2-1 – Composition 20
2-2 - Profil de l'étain 20
2-3 - Degré d'oxydation de l'étain 21
2-4 - Indice de réfraction 21
3 - Surface du verre à l'air ambiant 21
3-1 - Sites de surface et réactivité 22
3-2 - Surface de la silice amorphe 22
3-3 - Surface d'un verre de silicate alcalin 23

CHAPITRE 2 : CORROSION DU VERRE 25
1 - Généralités sur la corrosion 25
1-1 - Réactivité en milieu aqueux 25
1-2 - Effets de la corrosion 25
1-3 – Interprétations 28
1-3-1 – Hydratation 28
1-3-2 – Hydrolyse 28
1-3-3 - Echange ionique 29
2 - Couche d'altération 29
2-1 - Structure de la couche 30
2-2 - Elimination de la barrière de diffusion 30
2-3 - Porosité de la couche lixiviée 30
3 - Facteurs qui influencent la corrosion 31
3-1 - Réactivité du verre en fonction de sa composition 31
3-2 - Chimie de la solution – influence du pH 32
3-2-1 - Milieu acide 32
3-2-2 - Milieu basique 32
3-3 - Rapport de la surface exposée sur le volume du lixiviat (S/V) 33
3-4 - Mode de lixiviation 33
3-5 - Température de lixiviation 34

CHAPITRE 3 : PHENOMENES DE TRANSPORT DANS LES MATERIAUX POREUX 35
1 – Définition de la porosité 35
2 - Phénomènes de transport dans les matériaux poreux 36
2-1 - Facteur de formation 36

2-2 - Porosité et tortuosité 37
2-3 - Porosité et fonction puissance 38
2-4 – Rôle du rapport des tailles des particules et des pores 39
2-5 - Autres effets pris en compte 40

CHAPITRE 4 : TECHNIQUES DE CARACTERISATION 43
1 - Ellipsométrie spectroscopique 43
1-1 – Définition 43
1-2 - Principe de l'ellipsométrie 43
1-3 - Etat de polarisation 44
1-4 - Equation fondamentale de l'ellipsométrie 45
1-5 - Problème inverse de l'ellipsométrie 46
1-5-1 - Résolution de l'équation fondamentale de l'ellipsométrie 46
1-5-2 - Détermination des paramètres inconnus 46
1-6 – Angle 47
1-7 - Caractéristiques de l'ellipsométrie 48
1-8 - Détermination des caractéristiques optiques des milieux transparents 49
2 – Spectrométrie de masse d'ions secondaires (S.I.M.S.) 50
2-1 – Principe et instrumentation 50
2-1-1 - Source d'ions primaires 50
2-1-2 – Echantillon 51
2-1-3 - Spectromètre de masse 51
2-1-4 - Système d'acquisition 51
2-1-5 - Filtrage en énergie - résolution en masse 52
2-1-5-1 - Séparation des ions 52
2-1-5-2 - Ions à double charge 53
2-1-5-3 - Formation d'oxydes 53
2-2 – Analyse 53
2-2-1 - Mode d'analyse 53
2-2-2 - Analyse qualitative 55
2-2-3 - Analyse quantitative 56
2-2-3-1 - Principe de proportionnalité 56
2-2-3-2 - Facteur de sensibilité RSF 56
2-2-4 - Régime transitoire/régime permanent 57
2-2-4-1 – Perturbation des profils de concentration 57
2-2-4-2 - Implantation d'ions primaires 58
2-2-4-3 – Charges 58
3 - Adsorption – désorption d'azote 60
3-1 - Types d'isothermes d'adsorption physique [SING et al., 1985] 60
3-2 – Interprétation des isothermes 62
3-2-1 - Théorie de Brunauer, Emmet et Teller ou théorie B.E.T. [BRUNAUER et al., 1938] 62
3-2-1-1 - Modèle de Langmuir 62
3-2-1-2 - Théorie B.E.T. 63
3-2-2 – Théorie de Barrett, Joyner et Halenda ou théorie B.J.H. (1951) 65
3-2-2-1 - Relation de Kelvin (Condensation capillaire) 65
3-2-2-2 – Méthode B.J.H. 66

PARTIE II : MISE EN ŒUVRE DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES 69

CHAPITRE 1 : PREPARATION DES ECHANTILLONS 71
1 – Monolithe 71
1-1 - Préparation des verres 71
1-2 - Conditions de corrosion 71
1-2-1 - Solution lixiviante 71
1-2-2 - Rapport S/V 71
1-2-3 – Température 72
1-2-4 - Durée de lixiviation 72
1-2-5 – Séchage 72
1-2-5-1 - Séchage classique 72
1-2-5-2 – Séchage Hypercritique 72
1-2-6 – Protocole opératoire 73
1-2-6-1 - Echantillons destinés à être analysés après séchage 73
1-2-6-2 - Echantillons destinés à être analysés pendant le phénomène de lixiviation (analyse ellipsométrique in-situ) 74
2 – Poudre 75
2-1 - Granulométrie et nettoyage 75
2-2 - Conditions de corrosion 75
2-3 - Rapport S/V 75
2-4 – Température 76
2-5 – Séchage 76
2-6 – Résumé 76

CHAPITRE 2 : ELLIPSOMETRIE 77
1 - Description de l'ellipsomètre 77
2 - Traitement des données 78
3 - Modifications apportées au montage 78
3-1 - Réalisation de bagues 78
3-2 - Etalonnage des angles 78
3-3 – Diaphragmes 80
3-4 - Mesure dans le bain 82

CHAPITRE 3 : MESURE A LA SONDE IONIQUE 83
1 - Paramètres de l'analyse 83
2 - Reproductibilité des analyses 83
3 - Influence de l'intensité sur le décalage en abscisse 85
4 - Influence de l'intensité sur le décalage en ordonnée 87
5 - Influence du pouvoir de résolution 88
6 - Passage de l'échelle de temps à l'échelle de profondeur 89
7 – Normalisation par rapport au silicium 91
8 - Influence de la texture du matériau 92
8-1 – Expérience 92
8-2 – Résultats 92
8-3 – Interprétation 94

PARTIE III : ETUDE PRELIMINAIRE SUR UN VERRE SILICOSODOCALCIQUE 95

CHAPITRE 1 : CARACTERISATION DU VERRE UTILISE 97
1 – Etude ellipsométrique des verres 98
2 – Mesures EDS 100
2-1 – Préparation 100
2-2 – Résultats 100
2-2-1 - Résultats « lames incolores » 100
2-2-2 - Résultats « lames vertes » 101
3 – Conclusion 102

CHAPITRE 2 : LIXIVIATION DU VERRE SILICOSODOCALCIQUE 105
1 – Mesures ellipsométriques 105
2 – Mesures M.E.B.-E.D.S. 107
3 – Mesures S.I.M.S 109
4 – Dosage du sodium 111
5 – Conclusion 112

CHAPITRE 3 : MESURE « IN-SITU » DE LA LIXIVIATION DU VERRE PAR ELLIPSOMETRIE 113
1 - Mesures à la surface du bain 113
1-1 – Mesure de l'évolution du bain sans lame de verre 113
1-2 – Mesure de l'évolution du bain avec lame de verre 114
2 – Mesure de la lame dans le bain 114

CHAPITRE 4 : CONCLUSION 119

PARTIE IV : ETUDE DE LA CORROSION DE VERRES BINAIRES ET TERNAIRES 121

CHAPITRE 1 : RESULTATS DE MEB-EDS 123
1 - Verre Na17(1) 123
2 - Verre K15 124
3 – Commentaires 126

CHAPITRE 2 : MESURES ELLIPSOMETRIQUES 127
1 - Résultats pour le verre Na17 127
1-1- Température de lixiviation : 20°C 127
1-1-1- Evolution des courbes en fonction de la durée de lixiviation 127
1-1-2 – Simulation 130
1-2 - Température de lixiviation : 60°C 133
1-2-1 - Evolution des courbes en fonction de la durée de lixiviation 133
1-2-2 – Simulation 135
2 - Résultats pour le verre Na9 137
2-1 - Température de lixiviation : 60°C 137
2-1-1 – Résultats 137
2-1-2 – Simulation 139

CHAPITRE 3 : RESULTATS S.I.M.S. 141
1 - Conditions expérimentales 141
2 – Résultats 141

2-1 - Reproductibilité du signal 141
2-2 - Mesure de la profondeur des cratères 142
2-3 - Vitesse de pulvérisation 143
2-4 - Profils élémentaires suivant la composition du verre 144
2-4-1 - Verre Na17 144
2-4-2 - Verre K15 147
2-5 - Quantification des intensités secondaires (verre Na17(1)) 148

CHAPITRE 4 : ANALYSE DES ELEMENTS PASSES EN SOLUTION 151
1 - Influence de la composition 151
2 - Cinétique de corrosion 153
3 - Influence de la température 155
4 - Détermination de l'épaisseur de la couche corrodée 156

CHAPITRE 5 : ANALYSE DE LA TEXTURE DU VERRE PAR ADSORPTION-DESORPTION D'AZOTE 159
1 - Influence du traitement thermique de dégazage 159
2 - Surface spécifique et volume poreux 160
3 - Corrections apportées 161
4 - Evaluation du diamètre poreux moyen 161
5 - Porosité de la couche 164

CHAPITRE 6 : MESURES DANS LE BAIN 167
1 - Evolution du bain 167
1-1 - Indice de réfraction 167
1-2 - Composition chimique (concentration en sodium et potassium) 168
1-3 - Evaluation de l'épaisseur de la couche corrodée équivalente à partir du dosage 169
2 - Mesure « in situ » 170
2-1 - Résultats obtenus par ellipsométrie 170
2-2 – Modélisation 173
2-2-1 - Verre Na17(2) 173
2-2-2 - Verre K15 174
2-3 – Discussion 175

PARTIE V: DISCUSSION GENERALE 177

CHAPITRE 1 : SYNTHESE DES RESULTATS 179
1 – Evolution de l'épaisseur des couches 179
1-1 – Comparaison entre les techniques employées 179
1-2 – Mécanisme de corrosion 180
2 – Evolution de la composition de la couche 183
2-1 - Fraction en Na_2O restant dans la couche 183
2-2 – Quantité de Na_2O extrait de la couche et trouvé dans le bain 184
2-3 – Porosité 185
2-4 – Indice de réfraction de la couche 187
3 – Analyses ellipsométriques in situ 189

CHAPITRE 2 : INFLUENCE DE LA TEXTURE DU MATERIAU SUR LA CINETIQUE DE LIXIVIATION 191
1 – Evolution du paramètre « a » 191
2 – Evolution du coefficient de diffusion 192
3 – Conclusion 193

CONCLUSION 195

ANNEXES 201

ANNEXE 1 : CARACTERISTIQUES DES VERRES ETUDIES 203

ANNEXE 2 : MEB-EDS 207

ANNEXE 3 : MESURE D'INDICE DE REFRACTION A QUATRE LONGUEURS D'ONDE 213

ANNEXE 4 : EQUATION FONDAMENTALE DE L'ELLIPSOMETRIE 215

ANNEXE 5 : RESOLUTION DE L'EQUATION FONDAMENTALE DE L'ELLIPSOMETRIE 221

ANNEXE 6 : ANGLE DE BREWSTER 227

ANNEXE 7 : INDICE D'UN MILIEU HETEROGENE 229

ANNEXE 8 : DEVELOPPEMENT DE LA THEORIE B.E.T. 235

ANNEXE 9 : THEORIE B.J.H. 237

ANNEXE 10 : S.I.M.S. 239

ANNEXE 11 : INTERPRETATION DES RESULTATS ELLIPSOMETRIQUES (explication des modèles utilisés) 245

ANNEXE 12 : CALCUL DE L'EPAISSEUR DE LA COUCHE A PARTIR DE LA CONCENTRATION EN SODIUM DANS LE BAIN 251

ANNEXE 13 : DONNEES EXPERIMENTALES D'ADSORPTION – DESORPTION D'AZOTE 253

BIBLIOGRAPHIE 257

LISTE DES FIGURES 263

LISTE DES TABLEAUX 267

INTRODUCTION

Les procédés de stockage de toutes sortes (industriels, nucléaires, ménagers…) utilisent de plus en plus le verre comme matrice de confinement. Les raisons principales de ce choix proviennent de la grande souplesse de modification de composition des verres. En effet, on peut faire varier la composition des verres de façon continue, ce qui provoque une évolution maîtrisable de leurs propriétés physiques.

Du fait de ces différentes utilisations, il est devenu nécessaire de connaître la résistance du verre face aux conditions environnementales (atmosphère, humidité…). Cette propriété a déjà fait l'objet de nombreux travaux. Cependant, peu d'analyses précises ont été effectuées sur la morphologie de la couche de corrosion développée par des verres simples de moins de six oxydes. L'objectif de la thèse consiste donc à établir une relation entre les conditions d'attaque du matériau, la composition de la couche et la texture observée. On se propose d'étudier la corrosion à court terme car c'est bien le stade initial de l'interaction eau-verre qui conditionne les réactions futures.

Rappelons qu'un verre d'oxyde présente en général une bonne résistance à la corrosion. On peut néanmoins modifier le processus d'altération du verre en soumettant celui-ci à des bains de pH différents. Dans le cas d'une solution lixiviante acide, un mécanisme d'échange ionique (alcalin / espèce hydrogénée) se produit alors entre le verre et le bain. Il se forme ainsi, à la surface du verre, une pellicule d'altération constituée de la couche désalcalinisée. Cette couche est caractérisée par un indice de réfraction inférieur à celui du verre sain sous-jacent. La diminution de l'indice est liée, d'une part au départ d'ions alcalins du verre, mais aussi à l'apparition de pores. Ces volumes correspondent aux cavités laissées dans la matrice par le départ de ces ions mais aussi par l'évolution ultérieure de la structure locale.

L'objectif de la thèse est d'établir la cinétique de formation de cette couche de corrosion et d'en étudier l'évolution de la texture. Pour cela, nous utiliserons différentes techniques : l'ellipsométrie spectroscopique, la spectrométrie de masse d'ions secondaires (S.I.M.S. ou Secondary Ion Mass Spectrometry), l'adsoption-désorption de gaz, la Microscopie Electronique à Balayage (M.E.B.) souvent couplée à la microanalyse par rayons X utilisant la Spectrométrie par Dispersion d'Energie (E.D.S ou Energy Dispersive Spectrometry). Nous

utiliserons enfin la spectrométrie d'absorption atomique pour le dosage des éléments relâchés dans la solution.

La morphologie de la couche est abordée par l'évaluation de la porosité engendrée par le départ des ions alcalins. Cette caractéristique est analysée par ellipsométrie spectroscopique, technique optique non-destructive, très sensible à une variation d'indice superficiel. Les informations obtenues par ellipsométrie étant indirectes, on doit faire l'hypothèse d'une structure dont on calcule la réponse ellipsométrique afin de la comparer aux mesures expérimentales. Dans cette structure, on peut inclure la porosité. La difficulté réside dans le fait qu'avec cette technique, on ne peut discriminer la variation d'indice due à l'appauvrissement en alcalins et la variation d'indice due à l'apparition d'une porosité. Des analyses complémentaires par les techniques précédemment citées, permettront de lever en partie cette ambiguïté :

- la quantité d'éléments alcalins contenus dans le bain de lixiviation, et dosés par absorption atomique, est directement liée à la quantité extraite du verre ;
- la technique d'adsorption – désorption de gaz, permettra de connaître la morphologie de la couche, et tout particulièrement la distribution en taille de pores ;
- enfin, une meilleure connaissance de l'épaisseur de la couche ou de la composition de cette dernière sera fournie par la spectrométrie de masse d'ions secondaires et par M.E.B.-E.D.S.

Dans un premier temps, on s'est attaché à définir un protocole opératoire sur du verre à vitre courant et de ce fait facilement disponible. D'autres compositions verrières plus simples (binaires: SiO_2/Na_2O, SiO_2/K_2O et ternaire: $SiO_2/Na_2O/K_2O$) ont ensuite été étudiées. Elles permettent de relier directement la porosité apparue dans la couche, au départ d'ions alcalins provenant du verre.

Les expériences sont menées parallèlement sur des lamelles de verre et sur de la poudre de verre. Pour pouvoir établir une comparaison entre ces deux formes, des conditions d'attaque identiques sont nécessaires. Le pH, le rapport S/V et les durées de lixiviation ont été choisis de manière à se placer en régime d'interdiffusion « pur ». La couche créée est alors suffisamment importante pour pourvoir être étudiée par la suite.

Les différentes analyses sont principalement réalisées après séchage du matériau. Cette étape est susceptible d'engendrer des contraintes (séchage classique), voire des migrations

d'ions (séchage hypercritique) à l'intérieur de la couche corrodée, altérant ainsi, non seulement la texture, mais aussi la structure du matériau.

Afin de s'affranchir de l'étape de séchage, une analyse ellipsométrique « in situ », c'est-à-dire dans le bain de lixiviation a également été menée sur plusieurs échantillons.

L'emploi de différentes techniques explique le choix de présentation du verre sous forme de lamelles et de poudre. L'ellipsométrie et la sonde ionique nécessitent l'utilisation d'échantillon-plan avec de bonnes propriétés optiques. D'autre part, la poudre convient mieux aux mesures d'adsorption – désorption de gaz, cela permet en effet, d'augmenter la proportion de verre attaqué par rapport à la masse totale de l'échantillon analysé.

Le travail est présenté en cinq parties:

- Partie I : étude bibliographique;
- Partie II : mise en œuvre des techniques expérimentales;
- Partie III : mesures préliminaires sur un verre silicosodocalcique;
- Partie IV : étude de la corrosion des verres binaires et ternaires ;
- Partie V : analyse des résultats et discussion.

La **partie I** donne d'abord un rapide aperçu sur le verre en général (Chapitre 1). Nous citons le cas particulier du procédé « float », qui constitue une méthode courante de fabrication du verre à vitre. On fait ensuite un état des connaissances sur la corrosion des verres (Chapitre 2). Le chapitre suivant est consacré aux phénomènes de transport dans les matériaux poreux (Chapitre 3). Enfin nous présentons les principes des techniques de caractérisation essentielles utilisées au cours de cette étude : l'ellipsométrie spectroscopique, la sonde ionique (S.I.M.S.) et la technique d'adsorption – désorption d'azote (Chapitre 4).

Les différents protocoles opératoires, les modifications et adaptations des techniques mises en œuvre sont détaillés dans la **partie II**. La préparation et les conditions de corrosion des échantillons sous forme de lames de verre ou de poudre sont notamment présentées. Un rappel est fait sur les différents types de séchage : séchage classique, séchage hypercritique à l'alcool, séchage hypercritique au CO_2 (Chapitre 1). Nous avons ensuite développé les techniques suivantes : ellipsométrie spectroscopique et sonde ionique. Ces techniques ne sont pas destinées habituellement à la caractérisation de matériaux corrodés et ont nécessité des études complémentaires et des modifications. En effet, l'ellipsomètre que nous avons utilisé est un

appareil destiné à la caractérisation de couches déposées sur des substrats tels que le silicium : les mesures courantes sont effectuées avec, comme milieu ambiant, l'air, et l'angle d'incidence de la lumière est défini à plus ou moins 5°. La caractérisation de couches de corrosion dont l'indice est proche de celui du verre sain a donc nécessité quelques modifications. D'autres adaptations ont également été apportées au montage lorsque le milieu ambiant était la solution corrosive (Chapitre 2). Enfin, le service commun de sonde ionique de Montpellier n'est pas spécialisé dans la détermination des profils de concentration de matériaux isolants. Une série d'expériences de qualification a donc été nécessaire et plusieurs matériaux isolants ou poreux ont donc été utilisés: aérogels de silice de différentes densités, verre à vitre et verre binaire (Chapitre 3).

La **partie III** concerne l'étude de la corrosion d'un verre silicosodocalcique. Nous avons d'abord rassemblé les caractérisations qui concernent le verre non corrodé (Chapitre 1). Les différentes analyses de la corrosion du verre sont ensuite développées (Chapitre 2). Enfin, nous expliquons la mesure de la corrosion in situ (Chapitre 3). Une synthèse des résultats permet d'évaluer la performance des techniques opératoires, leurs qualités et leurs défauts. Ces informations serviront bien évidemment pour l'étude sur les verres binaires et ternaires.

Dans la **partie IV** est rapporté l'ensemble des travaux effectués sur les verres binaires et ternaires. L'analyse du matériau corrodé fait l'objet des trois premiers chapitres. On choisit d'exposer d'abord les données obtenues par la technique MEB-EDS car elle apporte une information globale (Chapitre 1). On décrit et commente ensuite les résultats fournis par des techniques plus sensibles comme l'ellipsométrie (Chapitre 2), et la sonde ionique (Chapitre 3). Dans un deuxième temps, on expose les évolutions des concentrations dans les solutions de lixiviation déterminées par spectrométrie d'absorption atomique (Chapitre 4). L'analyse par adsorption – désorption d'azote de la texture de la poudre corrodée complète le bilan des résultats obtenus (Chapitre 5). Enfin, la mesure de la corrosion « in situ » et ses résultats sont exposés (Chapitre 6).

La **partie V** commence par une synthèse des données obtenues sur les verres binaires et ternaires (Chapitre 1). Un nouveau paramètre de la corrosion, c'est à dire en tenant compte de l'évolution du matériau, est testé (Chapitre 2).

PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1

LE VERRE

1 - Structure du verre

1-1 - Critères de Zachariasen

La différence d'énergie entre un verre et un cristal de même composition étant très faible, Zachariasen a émis l'hypothèse qu'il existait les mêmes liaisons ou les mêmes motifs structuraux dans les deux matériaux: ce sont les tétraèdres de SiO_4 dans un verre de silicate. La disposition, cependant, de ces tétraèdres dans l'espace est très différente d'un matériau à l'autre [SCHOLZE, 1980]. Dans un cristal, ils sont ordonnés régulièrement, mais dans un verre, ils forment un réseau désordonné (figure I-1-1).

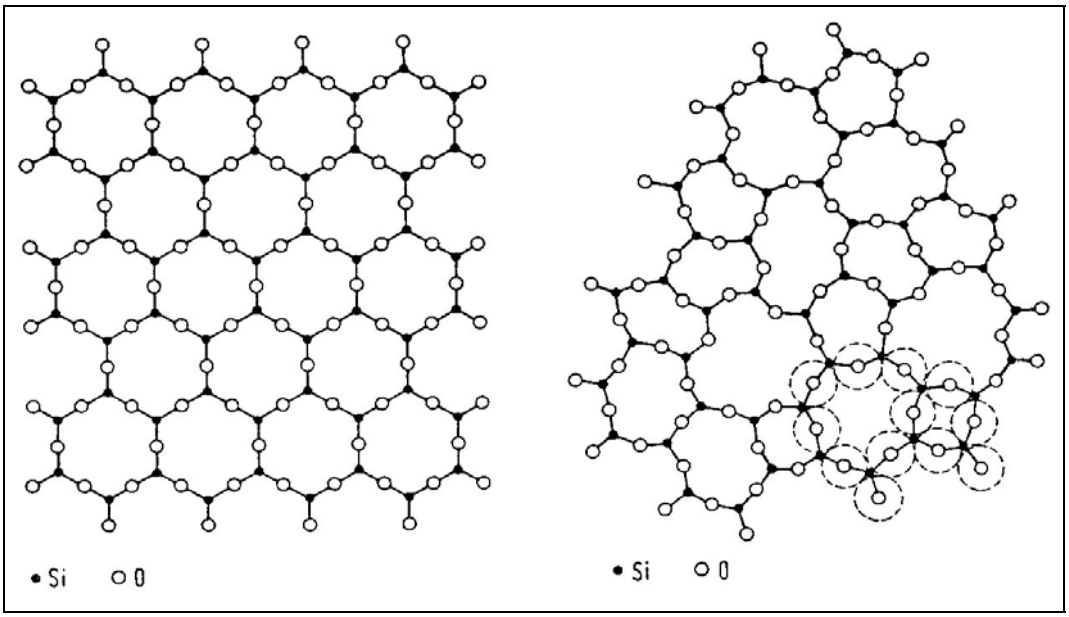


Figure I-1-1 : représentations planes d'un réseau ordonné de SiO_2 (à gauche) et d'un réseau désordonné de SiO_2 (à droite). En pointillé, l'espace occupé par les oxygènes [SCHOLZE, 1980]

La formation des verres d'oxyde doit obéir aux quatre conditions suivantes:

- la coordinence du cation doit être petite;
- un ion oxygène ne doit pas être lié à plus de deux cations;
- les polyèdres formés par les oxygènes doivent avoir en commun uniquement leurs sommets et non leurs arêtes ou leurs faces;

- trois sommets au moins de chaque polyèdre doivent appartenir en même temps à d'autres polyèdres.

1-2 - Influence des éléments sur la vitrification et propriétés des verres.

Nous nous limiterons aux cas des verres d'oxydes. Trois classes d'éléments sont à considérer suivant leur aptitude à former un verre:

① les formateurs du réseau vitreux

Représentés par le silicium Si, le bore B, le phosphore P…, ils forment des liaisons fortes et sont capables de constituer des verres d'oxyde à eux seuls. Ainsi la silice pure amorphe est constituée uniquement de tétraèdres SiO_4, chaque oxygène est pontant car il est lié à deux atomes de silicium (figure I-1-1). Si l'on représente un tétraèdre par la lettre Q et par l'indice i, le nombre de liaisons pontantes, on dénombre alors sept types de liaisons différentes pour les oxygènes pontants [BACH, 1997]:

$$Qi\text{-}O\text{-}Qj \qquad \text{avec } i, j=1 \text{ à } 4,\ i-j<2$$

② les modificateurs du réseau vitreux

Représentés par la classe des alcalins, des alcalino-terreux, ils cassent des liaisons siloxanes Si-O-Si en s'associant aux atomes d'oxygène. Ils affaiblissent alors la structure du verre qui subit ainsi une dépolymérisation (on parle aussi de coupure du réseau).

$$\equiv Si\text{-}O\text{-}Si\equiv + Na\text{-}O\text{-}Na \rightarrow \equiv Si\text{-}O^{-}\ ^{+}Na + \equiv Na^{+}\ ^{-}O\text{-}Si\equiv \qquad (I\text{-}1\text{-}1)$$

Dans une liaison $Si\text{-}O^{-}\ ^{+}Na$, l'oxygène est non pontant car il est lié à un seul atome de silicium (figure I-1-2). On dénombre quatre types de liaisons différentes pour les oxygènes non pontants:

$$Na\text{-}O\text{-}Qi \qquad \text{avec } i=0 \text{ à } 3$$

La liaison Na-O est ionique, elle est donc plus faible que la liaison Si-O, dont la covalence est de l'ordre de 50%. L'introduction de Na^{+} provoque alors une modification sensible des propriétés du verre de départ :

- **Viscosité** : Le nombre de coupures du réseau augmentant avec la teneur en Na_2O, on assiste à une diminution de la viscosité pour une température donnée.

- **Coefficient de dilatation** : L'introduction d'oxydes alcalins augmente la dilatation thermique par suite de l'augmentation de l'asymétrie des oscillations des tétraèdres. Le coefficient de dilatation croît avec l'augmentation de la teneur en alcalins, et pour une teneur constante en alcalins, il croît dans le sens Li-Na-K.

- **Masse volumique** : La masse volumique d'un verre de silicate alcalin est plus élevée que celle d'un verre de silice pur. En effet, le verre de silice pur contient beaucoup d'espaces vides. Ceux-ci sont partiellement comblés par les cations alcalins dans le verre de silicate alcalin. Le réseau de silice subit soit une contraction (Li), soit une expansion (Na et surtout K). Pour de faibles teneurs en alcalins, la masse volumique croît dans le sens Li-Na-K.

- **Indice de réfraction** : Dans les verres de silicate alcalin, il existe des oxygènes non pontants qui ont une polarisabilité plus grande, il faut aussi tenir compte de la variation du volume molaire. Ces deux effets ont pour conséquence une élévation de l'indice de réfraction lorsque la teneur en oxyde alcalin augmente.

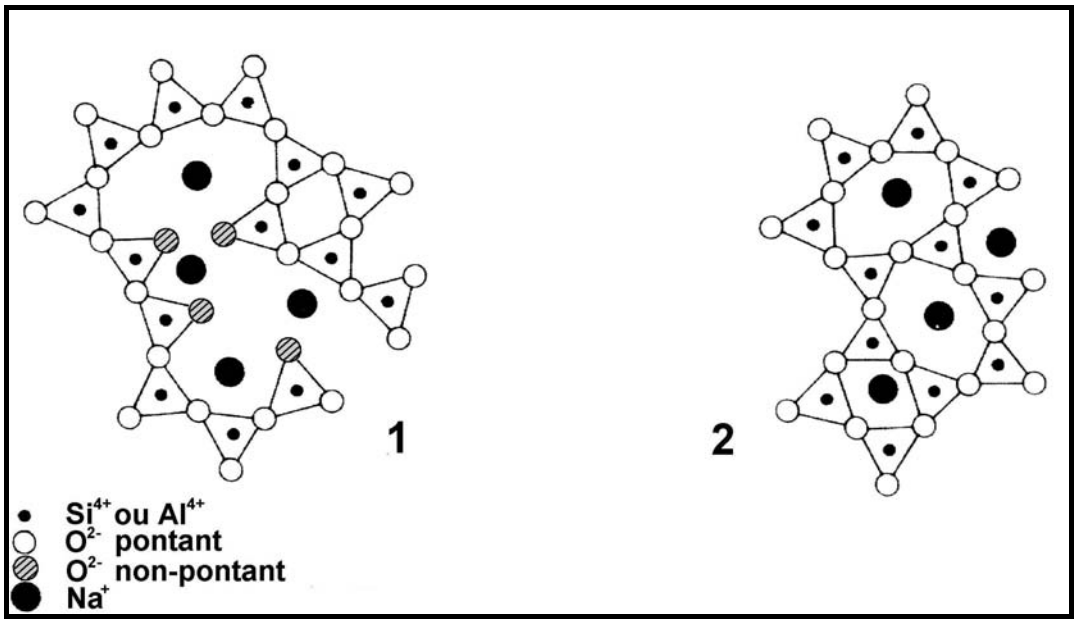


Figure I-1-2 : représentation schématique d'un verre de silicate alcalin (1) et d'un verre d'aluminosilicate alcalin (2) [SMETS, 1985]

③ les éléments intermédiaires

Ce sont l'aluminium, le zinc, les terres rares, les éléments de transition... Ils ont un rôle mixte. Ils peuvent être modificateur ou formateur, suivant la composition du verre. Cela se traduit par une modification de la coordinence.

Ainsi, la valence de l'ion aluminium est-elle égale à trois, mais sa coordinence peut varier suivant la teneur en Na_2O. Lorsqu'il y a un excès de Na_2O, c'est à dire Al_2O_3 / $Na_2O<1$, les ions sodium viennent neutraliser la charge négative portée par le tétraèdre AlO_4^-. Quand il y a assez d'oxyde pour maintenir Al_2O_3 en configuration tétraédrique, Al^{3+} se comporte comme un formateur de réseau. La structure du verre est alors beaucoup moins ouverte (figure I-1-2).

En revanche, lorsque Al_2O_3 / $Na_2O>1$, la quantité d'ion sodium est trop faible pour assurer l'équilibre valenciel du tétraèdre (AlO_4^-). Une partie de l'aluminium se retrouve alors en configuration octaédrique (AlO_6) et se comporte alors comme un modificateur.

2 - Exemple: le verre "float"

Le procédé « float » est utilisé pour produire du verre plat. Il consiste à couler le verre sur un bain d'étain. La face du verre en contact avec le bain (face étain) est enrichie en étain par rapport à la face supérieure.

2-1 - Composition

La composition des faces supérieures et inférieures différent de celle du cœur du verre (« bulk »). Sur la face supérieure, en effet, les concentrations en Na_2O et CaO sont plus faibles et celle de SiO_2 plus grande par rapport à celles du « bulk » [FELDMAN and WEISSMANN, 1997; SIEGER, 1975]. Le défaut de concentration en Na_2O est probablement dû à un effet de volatilisation lors de l'étalement du ruban de verre sur le bain d'étain fondu . Les explications pour CaO sont moins évidentes. L'augmentation en SiO_2 est probablement liée au déficit en autres oxydes.

2-2 - Profil de l'étain

Le profil de concentration de l'étain est complexe et varie avec les conditions thermiques et d'oxydation. La concentration en Sn diminue avec la profondeur, résultat de la diffusion de l'étain à l'intérieur du verre [FU et al., 1998]. La concentration en oxyde d'étain près de la surface peut atteindre 1% molaire en moyenne (2% massique) avec un gradient qui peut s'étendre de 10 à 30µm en profondeur. Certains verres sodocalciques présentent une concentration en oxyde d'étain de 22.5% massique entre 0 et 30nm de profondeur puis une concentration de 12.9% entre 30 et 90nm [LE BOURHIS, 1998].

La profondeur de pénétration de l'oxyde d'étain dépend de l'épaisseur du verre [WILLIAMS et al., 1997]. Dans le cas d'un verre de 12mm d'épaisseur, il faut s'attendre à

une profondeur de pénétration de 8 à 10µm. Dans tous les cas le profil de pénétration de l'étain présente un pic « satellite » à la moitié de la distance de pénétration (résultat d'une diffusion complexe à plusieurs composants).
La face supérieure présente également de l'oxyde d'étain, mais en proportion plus faible (environ 0,1%).

2-3 - Degré d'oxydation de l'étain

L'étain se trouve majoritairement sous la forme Sn^{2+} [WILLIAMS et al., 1997]. Le rapport Sn^{2+}/Sn^{4+} passe d'un rapport 10 à la surface immédiate, à un rapport 2 à une profondeur de 10µm. Ce rapport varie également avec la température du bain et le temps de production :une augmentation de ces deux facteurs favorise l'apparition de Sn^{4+} [WILLIAMS et al., 1997].

2-4 - Indice de réfraction

Le tableau I-1-1 donne la composition d'un verre sodocalcique classique [FU et al., 1998]:

Oxydes	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Autre
Concentration	72.5	13.5	0.44	8.35	4.02	0.78	0.12	0.29

Tableau I-1-1: composition d'un verre sodocalcique classique [FU et al., 1998]

Ce verre possède un indice de 1.5101 sur la face supérieure et un indice de 1.5614 sur la face inférieure. L'écart s'explique par la nature de la liaison Sn-Si qui est plus forte que la liaison Na-Si. D'autre part la polarisabilité de Na^+ est plus faible que celle de Sn^{4+}.

3 - Surface du verre à l'air ambiant

La surface du verre influe sur les propriétés de base du matériau qui sont:

- la résistance mécanique;
- les propriétés optiques;
- les interactions physico-chimiques avec son environnement.

Des propriétés générales de la surface d'un verre peuvent être déduites de l'ensemble des analyses réalisées jusqu'ici sur ce matériau mais il ne faut pas oublier que de petites variations de composition peuvent engendrer de grandes modifications de propriétés.

3-1 - Sites de surface et réactivité

La surface du verre n'est pas une surface inerte. Les verres sont, en effet, des matériaux à haute énergie libre de surface. C'est ce qui les distingue par ailleurs des polymères. La surface a tendance à diminuer son énergie libre en adsorbant les molécules environnantes. On ne connaît donc jamais l'énergie réelle de surface. On mesure toujours une énergie en présence de vapeur d'eau. Celle-ci peut être déterminée par mouillage. Diverses interactions peuvent se produire avec l'environnement [CHARTIER, 1997]:

- 1) interactions physiques (physisorption):

- les liaisons ioniques $Si\text{-}O\text{-}R^+$ (avec R: élément alcalin) attirent les dipôles permanents ou créent des dipôles induits. La formation de liaisons hydrogène est renforcée par le caractère polarisant des cations alcalins et alcalinoterreux (les molécules suivantes peuvent ainsi être adsorbées: H_2O, ROH, RNH_2, R-COOH, $R\text{-}CONH_2$...).

- 2) interactions chimiques :

- attaque électrophile avec adsorption préférentielle de cations métalliques à valence multiple :

$$Si\text{-}O\text{-}R^+ + R'^+ \rightarrow Si\text{-}O\text{-}R'^+ + R^+ \qquad (I\text{-}1\text{-}2)$$

- attaque nucléophile sur Si ou sur R:

$$=Si\text{-}O\text{-}Si= + X^- \rightarrow =Si\text{-}X + {}^-O\text{-}Si= \qquad (I\text{-}1\text{-}3)$$

$$Si\text{-}O\text{-}R + X^- \rightarrow =Si\text{-}O^- + XR \qquad (I\text{-}1\text{-}4)$$

3-2 - Surface de la silice amorphe

Chimisorption: La surface d'un verre de silicate est en première approximation assimilée à celle de la silice amorphe. Les liaisons siloxanes, présentes à la surface du matériau, réagissent avec l'eau atmosphérique, elles subissent une adsorption dissociative qui conduit à la formation de groupes silanols (figure I-1-3) :

$$=Si\text{-}O\text{-}Si= + H_2O \xrightarrow[Ea=80\ kJ/mol]{} =Si\text{-}OH + HO\text{-}Si= \qquad (I\text{-}1\text{-}5)$$

L'énergie de cette réaction est très élevée (80 kJ/mol), la surface du verre est donc rapidement recouverte de groupes hydroxyles, qui selon leurs distances respectives, pourront rester isolés, sans interaction avec d'autres groupes du même type, ou former des liaisons

hydrogène entre groupes silanols vicinaux [CHARTIER, 1997; HAIR, 1975]. Les sites vicinaux sont extrêmement stables car ils persistent même à température élevée.

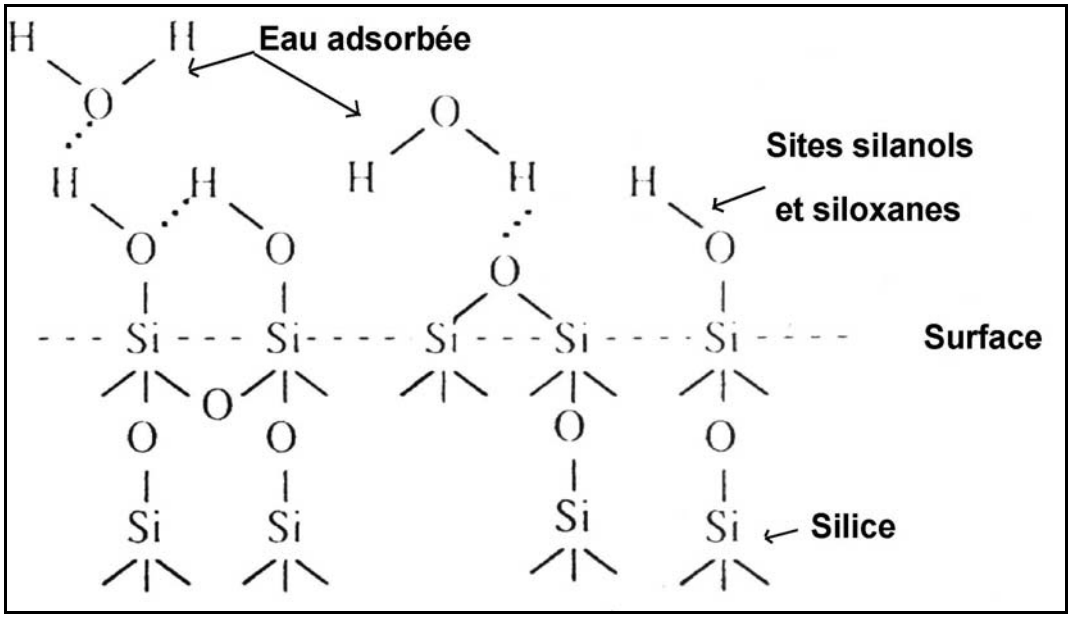


Figure I-1-3: représentation schématique d'une surface de silice hydratée

Physisorption: De nouvelles molécules d'eau seront à leur tour adsorbées sur les sites silanols de surface. La liaison hydrogène qui les lie à la surface est faible, on parle ici de physisorption (figure I-1-3). Ces molécules sont éliminées à faible température [DOREMUS, 1988].

3-3 - Surface d'un verre de silicate alcalin

La surface d'un verre de silicate alcalin, exposée à un air ambiant humide se recouvre partiellement de cristaux. Pour expliquer ce phénomène, on suppose que le contact de l'eau sur un verre de silicate alcalin produit une réaction d'échange ionique de type [DOREMUS, 1988]:

$$Na^+(verre) + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NaOH \qquad (I\text{-}1\text{-}6)$$

NaOH, l'hydroxyde de sodium, se dépose à la surface du verre. Il est rapidement converti en bicarbonate de sodium avec le CO_2 atmosphérique:

$$NaOH + CO_2 \rightarrow NaHCO_3 \qquad (I\text{-}1\text{-}7)$$

La figure I-1-4 représente de façon schématique les différentes modifications pouvant apparaître à la surface d'un verre silicosodocalcique.

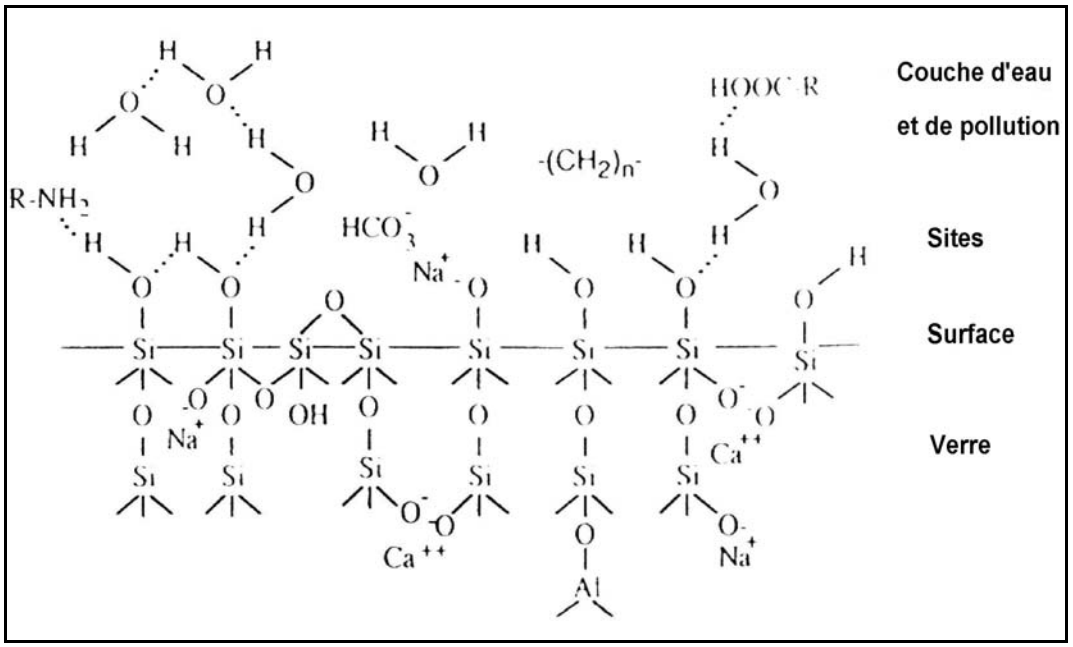


Figure I-1-4: représentation schématique d'une surface de verre silicosodocalcique réelle

La formation de cristaux de bicarbonate de sodium constitue une zone de concentration de sodium et cela consomme le sodium disponible juste sous la surface.

On verra plus loin que, dans le cas de l'interaction avec l'eau liquide, la réaction d'échange d'ions hydronium (relation I-1-6) est très controversée.

CHAPITRE 2

CORROSION DU VERRE

1 - Généralités sur la corrosion

1-1 - Réactivité en milieu aqueux

La surface de tous les oxydes réagit rapidement avec l'eau car elle possède des liaisons, des groupes susceptibles d'affinités avec H_2O (voir paragraphe 2). La dissolution, la lixiviation et la fracture sous contrainte de corrosion sont les principales manifestations de la dégradation d'un verre de silicate soumis à un environnement aqueux (solution aqueuse, atmosphère humide) [LANFORD et al., 1979]. Nous allons détailler dans un premier temps les différents effets de la dégradation d'un verre par l'eau, puis nous analyserons les réactions chimiques correspondantes.

1-2 - Effets de la corrosion

1 - Les premiers instants de la corrosion du verre sont définis par une évolution de certaines grandeurs en $\sqrt{t}$. Cette variation est caractéristique d'un processus de diffusion. Les grandeurs qui sont affectées par cette évolution sont :

- la quantité de composants relâchés dans la solution ;
- la quantité de composants introduits dans le verre ;
- l'épaisseur de la couche corrodée.

2 – En ajoutant la dissolution du verre (dans le cas où il n'y a pas de reprécipitation des produits de corrosion à la surface) le processus global est caractérisé par une représentation non-linéaire avec le temps t, de type [HARVEY et al., 1986]:

$$Q = A\sqrt{t} + Bt \qquad \text{(I-2-1)}$$

où Q représente la quantité de verre dissous au temps t et A et B sont des constantes. Ce comportement est illustré par la figure I-2-1 [PAUL, 1977]. On peut également représenter l'évolution de l'épaisseur de la couche par une équation du même type.

3 - Deux processus parallèles seraient à l'origine de la corrosion du verre:

- l'échange ionique entre un ion alcalin et une espèce hydrogénée;
- la dissolution de la matrice vitreuse.

L'échange ionique est favorisé à pH acide, la dissolution à pH basique (8-9). La corrosion du verre se manifeste d'abord par la formation d'une couche poreuse avec extraction d'ion alcalin dans l'environnement ambiant. La deuxième étape, la plus grave pour la durabilité du verre, correspond à la dissolution des éléments formateurs du réseau vitreux avec destruction de la couche désalcalinisée.

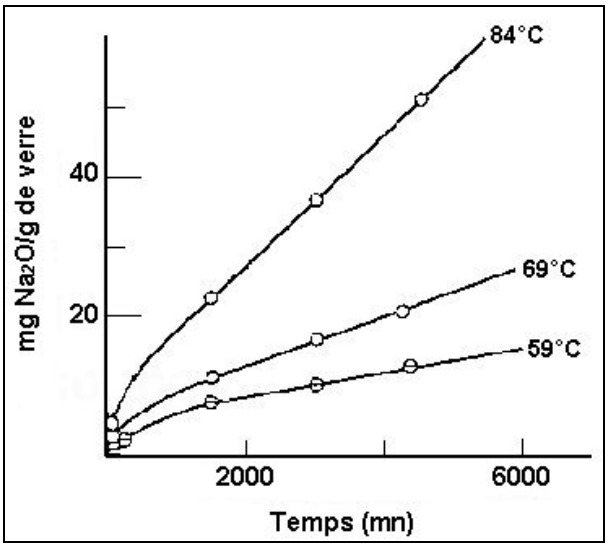


Figure I-2-1 : lixiviation à l'eau d'un verre $15Na_2O$-$85SiO_2$ à différentes températures [PAUL, 1977]

4 - La distribution alcaline est déterminée dans la couche de surface par deux mécanismes concomitants [BOKSAY et al., 1967]:

1 - l'échange ionique (avec V_{ei}, la vitesse d'échange ionique) ;

2 - la dissolution du réseau (avec V_{dr}, la : vitesse de dissolution).

L'hydratation du verre est donc accompagnée de la dissolution de sa surface, ce qui influence les profils de composition pour des temps d'hydratation plus longs [LANFORD et al., 1979].

La prédominance d'un mécanisme par rapport à l'autre dépend de la valeur de leurs vitesses respectives:

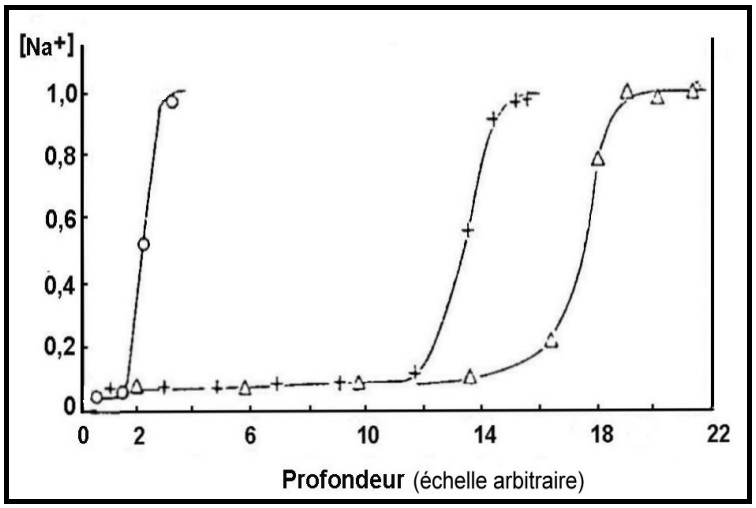
- pour des temps d'hydratation courts, $V_{ei} > V_{dr}$ pour des pH initialement acides. L'échange ionique est plus rapide que la dissolution.

- lorsque t augmente, l'épaisseur de la couche augmente, le remplacement des ions nécessite alors plus de temps et V_{ei} décroît. La diminution de la vitesse d'avancée du front d'attaque avec le temps est caractéristique d'un processus de diffusion.

- pour des temps d'hydratation plus longs : $V_{ei} = V_{dr}$. Il y a égalité entre la vitesse d'avancée du front de diffusion et la vitesse de dissolution de la matrice. L'épaisseur de la couche hydratée est donc constante. On a atteint l'état stationnaire.

5 - Nature de l'alcalin

Le gradient de concentration de l'ion Na^+ présente une variation rapide au niveau du front de diffusion [SMETS and LOMMEN, 1982]. Le profil de profondeur en S de l'espèce Na traduit la présence de deux régions bien distinctes du point de vue de la composition. Près du verre sain, la concentration croît rapidement [BOKSAY et al., 1967]. Près de la surface externe, elle est très faible et ne varie pas beaucoup avec la profondeur (figure I-2-2).



FigureI-2-2: $28Na_2O$-4BaO-$68SiO_2$ corrodé 144h (∆), $28Na_2O$-4SrO-$68SiO_2$ corrodé 144h (+), $20Na_2O$-12SrO-$68SiO_2$ corrodé 288h (O) [BOKSAY et al., 1967]

Dans un verre de silicate de potassium, au contraire, le profil de l'ion K^+ varie linéairement avec la profondeur (figure I-2-3).

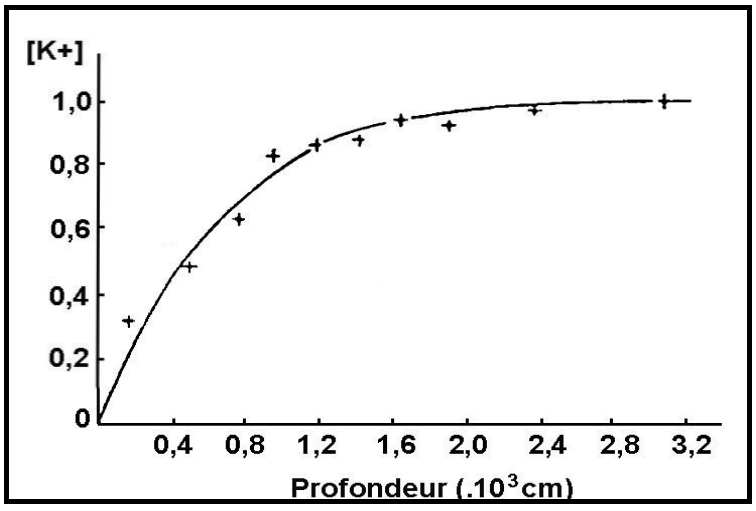


Figure I-2-3: distribution du potassium dans le verre corrodé $20K_2O$-12SrO-$68SiO_2$ [BOKSAY et al., 1967]

1-3 - Interprétations

L’hydratation, l’hydrolyse, l’échange ionique et la condensation sont les principaux mécanismes qui ont été proposés pour expliquer la corrosion du verre [BUNKER, 1994]. La succession de ces réactions dans le temps n’est pas très bien connue . Certaines même sont contradictoires. Nous donnons ici un résumé des réactions possibles.

1-3-1 - Hydratation

Le caractère non-linéaire de la dissolution d'un verre avec le temps t, indique qu’une étape de diffusion moléculaire de l'eau à l'intérieur du verre doit précéder la rupture des liaisons siloxanes [HARVEY et al., 1986].

L'eau qui pénètre dans un verre par diffusion des molécules H_2O à travers les oxygènes de la structure, sans rupture de liaison, constitue le phénomène d'hydratation. L'eau pourrait ainsi diffuser dans le verre sur plusieurs distances moléculaires, avant de réagir avec les liaisons siloxanes.

La diffusion de l'eau dans le verre se traduit par un gradient de concentration, qui s'étend dans le verre jusqu'à ce qu'un état stationnaire soit atteint [HARVEY et al., 1986]. Alors, la vitesse de pénétration du front de diffusion est égale à la vitesse de dissolution de l'interface eau / verre.

1-3-2 - Hydrolyse

La structure du verre n'est pas conservée car l'eau réagit avec un lien métal - oxygène pour former un groupe hydroxyle. Deux groupes hydroxyles peuvent ensuite condenser pour créer une nouvelle liaison M-O-M ce qui contribue à modifier davantage la structure du verre (voir paragraphe 2 :« couche d’altération »).

$$H_2O + \text{M-O-M} \quad \overset{(1)}{\leftrightarrow} \quad 2\ \text{M-OH} \quad \overset{(2)}{\leftrightarrow} \quad \text{M-O-M} + H_2O \qquad \text{(I-2-2)}$$

La réaction de recondensation (2) n'est pas totalement réversible. La surface du verre est donc constituée de groupes hydroxyles et d'une majorité de liaisons siloxanes [BUNKER, 1994].

1-3-3 - Echange ionique

Plusieurs réactions ont été proposées pour rendre compte de la diffusion des ions alcalins au cours de la lixiviation. Nombreuses sont celles qui sont sujettes à controverse aujourd'hui.

Hypothèse actuelle (d'après ERNSBERGER et BUNKER):

On suppose aujourd'hui que les deux réactions, interdiffusion de H_3O^+/Na^+ et diffusion d'eau moléculaire s'effectuent en parallèle [BUNKER et al., 1983; BUNKER et al., 1988; ERNSBERGER, 1986]:

$$\equiv Si\text{-}O\text{-}Na + H_3O^+ \leftrightarrow \equiv Si\text{-}O\text{-}H + H_2O + Na^+ \quad \text{(I-2-3)}$$

$$\equiv Si\text{-}O\text{-}Na + H_2O \leftrightarrow \equiv Si\text{-}O\text{-}H + {}^-OH + Na^+ \quad \text{(I-2-4)}$$

L'ion hydroxyle OH^- libéré au cours de la deuxième réaction, attaque les liaisons siloxanes:

$$^-OH + Si\text{-}O\text{-}Si \leftrightarrow Si\text{-}OH + Si\text{-}O^- \quad \text{(I-2-5a)}$$

$$Si\text{-}O^- + H_2O \leftrightarrow \equiv Si\text{-}O\text{-}H + {}^-OH \quad \text{(I-2-5b)}$$

$$\equiv Si\text{-}O\text{-}Si\equiv + H_2O \leftrightarrow 2\equiv Si\text{-}O\text{-}H \quad \text{(I-2-5)}$$

La réaction (I-2-5a) occasionne des changements structuraux dans le verre désalcalinisé, où auraient lieu également des réactions de condensation.

L'équation (I-2-5), bilan de (I-2-5a) et (I-2-5b), correspond à la destruction de la couche désalcalinisée:

- une partie de la silice est extraite de la couche sous forme d'acide silicique.
- le front d'attaque entre cette couche et le verre sain pénètre graduellement vers l'intérieur.

Ces réactions permettent de construire des édifices structuraux de plus faible énergie que ceux constitutifs du verre sain.

2 - Couche d'altération

Située à la surface du verre, la couche d'altération résulte des différentes réactions détaillées plus haut. Elle est désignée, communément, par le terme de "gel" car sa composition et ses propriétés physiques ressemblent à celles d'un gel de silice. Appauvrie en alcalins, riche en eau, la couche est différente par sa composition et sa texture, du matériau volumique.

2-1 - Structure de la couche

Le gel qui la constitue n'est pas homogène car il est le produit d'une séparation de phase [BUNKER et al., 1983; BUNKER et al., 1984; DERUELLE et al., 1997] qui se déroule en plusieurs étapes. La première étape de formation du gel résulte de la lixiviation alcaline qui se produit sans changement apparent de la structure amorphe (voir réaction I-1-11a). Mais les réactions de dépolymérisation et de polymérisation vont peu à peu créer une nucléation et une croissance de gouttelettes de phase aqueuse dans la matrice hydratée de SiO_2:

$$\equiv Si\text{-}O\text{-}Si(OH)_3 + H_2O \rightarrow \equiv Si\text{-}OH + \equiv Si\text{-}(OH)_4 \quad (I\text{-}2\text{-}6)$$

$$\equiv SiOH, H_2O \rightarrow \equiv Si\text{-}O\text{-}Si\equiv + 3H_2O \quad (I\text{-}2\text{-}7)$$

La polymérisation supprime, en effet, les sites d'échange ionique dans le verre. Puis les gouttelettes vont se rencontrer pour créer un réseau de pores interconnectés créant d'un autre côté une transformation de la phase riche en silice en une structure similaire à une agrégation de particules de silice colloïdale [DOREMUS, 1988].

Les groupes silanols hydrophiles sont en surface et les groupes siloxanes hydrophobes, à l'intérieur, formant un réseau interconnecté; l'eau est expulsée vers l'extérieur du cluster et rejoint la phase aqueuse. Le gel obtenu posséderait un degré d'interconnexion inférieur à celui d'un gel de silice colloïdale synthétisé à même pH [RICOL, 1995].

2-2 - Elimination de la barrière de diffusion

La couche lixiviée est progressivement transformée en un matériau contenant de grands pores interconnectés (diamètre du pore=5-30 nm, diamètre des agrégats de silice=2-200 nm) à travers lesquels l'eau et d'autres espèces peuvent diffuser [DOREMUS, 1988].

2-3 - Porosité de la couche lixiviée

Pour des durées de lixiviation courtes ou pendant la période d'échange ionique, la couche lixiviée contient des micropores de la taille des ions extraits mais ces micropores sont limités en nombre et en taille. Lorsque la corrosion est menée à long terme ou lorsque l'étape de dissolution-recondensation est favorisée, il faut tenir compte de la restructuration de la couche: la porosité mesurée correspond alors aux interstices entre clusters de la phase de silice. Les micropores ont disparu pour laisser place à des pores plus grands, de type mésopores [TANAKA et al., 1997].

3 - Facteurs qui influencent la corrosion

3-1 - Réactivité du verre en fonction de sa composition

① La silice pure:

La silice pure ne contient que des sites tétraédriques (sous forme de Q_4 avec des oxygènes pontants uniquement) qui résistent bien à l'hydrolyse. Ces unités sont interconnectées sous forme d'anneaux essentiellement composés de trois ou quatre unités.

La silice pure est très résistante à l'attaque par l'eau car en l'absence de rupture de liaisons siloxanes par hydrolyse, l'hydratation de la silice est négligeable: le diamètre du pore formé par les tétraèdres SiO_4 assemblés sous forme d'anneaux est trop faible pour permettre une diffusion rapide de l'eau moléculaire.

En présence d'atmosphère humide, on peut observer l'existence d'une couche hydratée, les produits de la réaction d'hydrolyse ne pouvant se dissoudre dans une phase aqueuse [BUNKER, 1994].

② Rôle des alcalins:

Les verres de silicate alcalin sont moins résistants à l'attaque par l'eau. La création d'oxygènes non pontants diminue la densité de connexion du réseau, créant des sites Q_2 et Q_3, susceptibles d'être facilement hydrolysés.

A teneur égale en modificateur, mais avec un cation alcalin différent, la vitesse de réaction ne sera pas la même. La réactivité du verre dépend du champ de force du cation Z/r^2 où Z est la charge du cation, r son rayon ionique. Plus ce rapport est petit, plus le verre est réactif. La réactivité des alcalins est donc classée dans l'ordre suivant:

$$Li<Na<K<Rb<Cs \qquad (I\text{-}2\text{-}8)$$

Remarque: les cations les plus petits et/ou les plus chargés, (rapport Z/r^2 élevé), peuvent favoriser la formation de clusters d'oxygènes non pontants, selon l'équation:

$$2Q_3 = Q_2 + Q_4 \qquad (I\text{-}2\text{-}9)$$

Ceci est comparable à une séparation de phase: les régions Q_2 sont entourées de régions Q_4 plus résistantes à l'hydrolyse.

③ Rôle de l'ion Aluminium:

La présence de Al_2O_3 augmente la résistance à la corrosion d'un verre de silicate. En effet, un verre d'aluminosilicate avec un rapport Al / Na =1, ne contient aucun oxygène non pontant (voir Chapitre I paragraphe I). Le nombre de formateurs devient alors suffisant pour former un réseau compact et continu. Tous les ions Na^+ sont utilisés pour neutraliser la charge négative portée par les tétraèdres AlO_4^-, leur extraction par échange ionique est donc beaucoup plus lente [BUNKER, 1994].

La présence d'Al_2O_3 agit donc comme une barrière de diffusion, elle conserve la structure de la couche [PEDERSON et al., 1990]. L'étape d'échange ionique et d'hydrolyse produit des hydroxyles mais peu de repolymérisation. La couche ne subit pas de séparation de phase.

3-2 - Chimie de la solution – influence du pH

3-2-1 - Milieu acide

En milieu acide, le mécanisme prépondérant est la dissolution sélective. La couche, au bout de plusieurs jours de corrosion atteint une épaisseur de l'ordre de quelques centaines de nm. La couche de surface est constituée d'un réseau hydraté après extraction préférentielle d'alcalins. Mais les rapports molaires en formateurs sont identiques à ceux du verre sain.

3-2-2 - Milieu basique

Dans la solution, on observe une concentration en silicium supérieure à celle du sodium ou du bore. Dans le cas particulier du verre R7T7, la couche qui s'est formée à la surface du verre est plus épaisse qu'en milieu acide. Elle est, en fait, constituée de deux zones, une zone cristallisée en surface, une zone amorphe à l'intérieur [ADVOCAT, 1991].

En milieu basique, le pH a un rôle prépondérant sur le mécanisme de dissolution. En effet, en dessous de pH = 8, à température ambiante, la silice se dissout à une vitesse très modérée. Lorsque le pH augmente de 8 à 14, la vitesse augmente de plusieurs ordres de grandeur. Cet accroissement est lié à l'augmentation de la concentration en OH^- en solution et de la grande solubilité de la silice à pH élevé due à la formation d'anions silicates [BUNKER, 1994]. En général, la partie cristallisée de la couche formée en milieu basique provient de la reprécipitation d'espèces aqueuses et ce phénomène dépend énormément de la composition du verre étudié.

3-3 - Rapport de la surface exposée sur le volume du lixiviat (S/V)

L'augmentation du rapport S/V (surface du verre exposée à la corrosion sur le volume de la solution lixiviante) est accompagnée de l'augmentation de la concentration C en acide silicique dans la solution [FILLET, 1987].

S/V = 0,5 cm-1 $\rightarrow$ C = 30 ppm

S/V = 3,5 cm-1 $\rightarrow$ C = 60 ppm

S/V = 80 cm-1 $\rightarrow$ C = 180 ppm

L'influence du rapport S/V sur le pH est une explication possible. En effet, plus S/V est grand, plus il y a d'hydrogène consommé par réaction d'échange ionique. La quantité de proton est donc négligeable dans le bain [FILLET, 1987].

$$C_{Na^+} + C_{H^+} = C_{OH^-} \qquad \text{(I-2-10)}$$

$$C_{Na}^{+} = C_{OH^-} = C_{Na^+}^{0} \times \lambda \times S/V \qquad \text{(I-2-11)}$$

$$pH = 14 + \log_{10}\left(C_{Na^+}\right) \rightarrow pH = 14 + \log_{10}\left(C_{Na^+}^{0} \times \lambda \times S/V\right) \qquad \text{(I-2-12)}$$

où λ est la profondeur de pénétration du front d'attaque.

La valeur du rapport S/V induit également des épaisseurs variables de couches (on entend par épaisseur de couche, l'épaisseur du gel qui subsiste après le départ des ions sodium). L'analyse par Microscopie Electronique à Balayage montre qu'un rapport S/V faible donne une épaisseur de gel grande, un rapport S/V grand donne une épaisseur de gel petite.

En conclusion, plus S/V est grand, plus on accélère la dissolution de la matrice vitreuse, on exprime la vitesse de dissolution en concentration équivalente de silice.

3-4 - Mode de lixiviation

La quantité de silice dissoute augmente avec la diminution de la fréquence de renouvellement du lixiviat. Ceci peut-être attribué à l'élévation du pH du lixiviat par accumulation de substances dissoutes. Il existe deux grands modes de lixiviation : le mode statique et le mode dynamique. Le mode statique consiste à laisser l'échantillon baigner en permanence dans la même solution. Le mode dynamique permet de renouveler la solution périodiquement ou de manière continue.

3-5 - Température de lixiviation

La quantité d'alcalin extrait du verre à un temps donné croît avec l'augmentation de la température suivant une loi d'Arrhénius :

$$Q = K \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \qquad \text{(I-2-13)}$$

Où Q : quantité d'alcalin extrait (en mg de Na_2O/g de verre) ;

R : constante des gaz parfait ;

T : température absolue ;

E_a : énergie d'activation ;

L'énergie d'activation de diffusion des ions Na^+, E_a est de l'ordre de 80kj/mol pour de nombreux verres. Cela signifie qu'un saut de 20°C dans le domaine de 0 à 100°C se traduit par une multiplication par dix de la quantité de sodium relâché. C'est un moyen permettant de se placer en conditions de saturation, d'accélérer la corrosion, de voir s'il y a formation de couches protectrices.

La température a une forte influence sur les éléments intermédiaires (Si, Al...). Les éléments tels que le fer, le calcium, le zirconium en sont peu affectés [RICOL, 1995].
Bien que le processus de corrosion soit amplifié, on ne remarque pas de différences fondamentales dans le comportement du verre lorsque la température varie de 90° à 250°C.

A partir de 300°C, au contraire, l'altération du verre augmente brutalement (épaisseur, énergie d'activation...). A cette température, on n'a plus de corrosion du verre, plus ou moins modulée par la nature des phases néoformées (qui agissent jusqu'à 250°C comme des barrières de diffusion). On a une véritable transformation du verre sous l'effet de la pression, de la température. L'eau qui pénètre dans le verre à cette température joue un rôle minéralisateur et provoque la cristallisation de toutes les espèces [FILLET, 1987].

CHAPITRE 3

PHENOMENES DE TRANSPORT DANS LES MATERIAUX POREUX

1 – Définition de la porosité

La plupart des solides possédant une surface spécifique élevée sont également poreux. La texture de ces matériaux est définie par la géométrie des vides et de l'espace poreux. Un pore ouvert est une cavité ou un chemin qui est relié à la surface de l'échantillon (à l'opposé d'un pore fermé). La porosité d'un solide est le rapport du volume de pores au volume total du solide.

Un milieu poreux se caractérise de façon simple et immédiate par sa porosité globale P ($P = V_P / V_t$, rapport du volume poreux au volume total). La seconde caractéristique des matériaux poreux est la distribution poreuse, qui se représente sous la forme d'un nombre de pores ou d'un volume poreux ou encore d'une aire interne en fonction de la « taille » du pore (diamètre le plus souvent). La difficulté de l'analyse des phénomènes de transport dans les matériaux poreux est que le domaine de dimension du pore est très vaste et que les comportements sont différents depuis les plus petits pores accessibles (nm) jusqu'aux pores de tailles microniques (µm) voire millimétriques (mm). La classification de l'I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry) définit que les micropores ont une taille (diamètre) inférieure à 2nm, les mésopores ont des diamètres compris entre 2 et 50nm, enfin, les macropores ont des tailles supérieures à 50nm [ROUQUEROL et al., 1994].

Isothermes d'adsorption

Une mesure de l'aire superficielle des solides peut être réalisée par l'intermédiaire des isothermes d'adsorption physique, c'est-à-dire en établissant une relation entre la quantité de gaz adsorbé et la pression correspondante à température constante. La représentation graphique de la quantité adsorbée N_a en fonction de la pression relative P_{rel} constitue l'isotherme à partir de laquelle on obtient les caractéristiques poreuses du matériau qui sont :

- l'aire spécifique A_{spe} (m^2/g) ;
- la distribution poreuse, c'est-à-dire le volume poreux pour chaque taille de pores ou le volume poreux cumulé accessible au gaz utilisé (cm^3/g) ;

- le diamètre moyen des pores accessibles au gaz (nm)

Les différentes théories permettant de remonter aux caractéristiques du matériau sont détaillées dans le chapitre 4 de la partie III.

2 - Phénomènes de transport dans les matériaux poreux

Les phénomènes de transport dans les matériaux poreux sont caractérisés de deux manières différentes :

- par le biais de la perméabilité qui relie le flux de matière à travers l'échantillon en fonction de la différence de pression entre les surfaces amont et aval du matériau ;
- en utilisant la notion de diffusion dans le cas où seul un gradient de concentration provoque le transport de particules (ions, molécules, macromolécules…) dans le milieu.

2-1 - Facteur de formation

Une manière simple pour aborder les phénomènes de transport dans les matériaux poreux est l'utilisation du facteur de formation F qui a d'abord été introduit pour des mesures de conductivité électrique :

$$F = \frac{R_{Por}}{R_{bulk}} \qquad \text{(I-3-1)}$$

où R_{bulk} est la résistivité intrinsèque de l'électrolyte et R_{por} est la résistivité de l'électrolyte remplissant le poreux. On peut également utiliser les conductivités :

$$F = \frac{R_{Por}}{R_{bulk}} = \frac{C_{bulk}}{C_{por}} \qquad \text{(I-3-2)}$$

mais aussi travailler sur l'inverse de F :

$$K = F^{-1} = \frac{C_{Por}}{C_{bulk}} \qquad \text{(I-3-3)}$$

L'avantage de cette manière de procéder est que ce paramètre, inférieur à 1, peut être utilisé pour tous les transports (ions, molécules, macromolécules…) moyennant des vérifications de validité. Le second avantage est que ce facteur aura une signification dans les analyses de mouvement forcés (perméabilité) et dans les évaluations des mouvements

diffusifs. Nous nous intéresserons ici au rapport des coefficients de diffusion de liquides simples (eau par exemple) dans un poreux (D_{por}) et dans un volume de liquide libre (D_{bulk}), on pourra donc écrire :

$$K = F^{-1} = \frac{D_{Por}}{D_{bulk}} \qquad \text{(I-3-4)}$$

2-2 - Porosité et tortuosité

La porosité représente un rapport de volume mais également un rapport de surface pour une section d'un échantillon qui serait le siège de phénomènes de diffusion :

$$P = \frac{V_P}{V_t} = \frac{S_P}{S_t} \qquad \text{(I-3-5)}$$

Ceci a conduit à une loi extrêmement simple décrivant les phénomènes de transport :

$$\frac{D_{Por}}{D_{bulk}} = P \qquad \text{(I-3-6)}$$

en considérant que la diffusion doit se faire par la surface poreuse de la section, la partie solide étant une zone inactive pour le phénomène. Cette correction a souvent été jugée insuffisante, car en plus de l'effet de surface, il y a augmentation du trajet, et la particule diffusante n'est pas libre de ses possibilités de trajectoire puisqu'il doit y avoir contournement des obstacles. On a donc introduit la notion de tortuosité t. La première introduction de t a été effectuée pour des expériences de conduction électrique : on l'a appelée tortuosité électrique (t_e). On a, par la suite, défini la notion de tortuosité hydraulique ou tortuosité géométrique (t) et la définition proposée par [CARMAN, 1939] est retenue par l'ensemble des auteurs :

$$t = \left(\frac{L_{eff}}{L} \right)^2 \qquad \text{(I-3-7)}$$

La tortuosité est donc le carré du rapport du parcours effectif (L_{eff}) au parcours en ligne droite (L). Le rapport des coefficients de diffusion devient alors [WYLLIE and SPANGLER, 1952]:

$$\frac{D_{Por}}{D_{bulk}} = \frac{P}{t} \qquad \text{(I-3-8)}$$

en introduisant la tortuosité géométrique. Certains auteurs conservent les notations électriques et cela conduit à une confusion :

$$\frac{D_{Por}}{D_{bulk}} = X = \frac{1}{t_e} \qquad \text{(I-3-9)}$$

X étant appelée conductivité électrique. Nous garderons la relation (I-3-8) et considérerons la relation (I-3-9) comme mal définie.

La notion de tortuosité a donné lieu à de nombreux travaux, parmi lesquels on peut citer:

- l'évaluation expérimentale de t vérifiant la relation (I-3-8) ;
- l'évaluation de t par des modèles de toutes sortes ;
- l'évaluation de t par le croisement de données expérimentales et de modèles.

Une relation est souvent citée par les auteurs récents, c'est celle de [PISMEN, 1974] qui relie la porosité et la tortuosité :

$$\frac{1}{t} = 1 - \frac{2}{3}(1+P)(1-P)^{3/2} \qquad \text{(I-3-10)}$$

Cette relation a été souvent utilisée pour les verres poreux de silice obtenues par sol-gel, par procédé « vycor » et autres. On trouvera une discussion intéressante sur la notion de tortuosité, en particulier sur la distinction entre « tortuosité hydraulique » et « tortuosité électrique » [DULLIEN, 1979].

2-3 - Porosité et fonction puissance

Certains auteurs ont été tentés par l'utilisation d'une fonction puissance de la porosité afin de rendre compte d'un effet plus ou moins important sans introduire la tortuosité, notion difficile à évaluer sans l'apport d'un modèle [ARCHIE, 1942] :

$$\frac{D_{Por}}{D_{bulk}} = P^n \qquad \text{(I-3-11)}$$

Comme P est nécessairement compris entre 0 et 1, on doit avoir n supérieur à 1 pour obtenir un effet accru par rapport à la relation (I-3-6) comparable à celui de la relation (I-3-8). Cet effet est observé pour différents milieux poreux et l'on trouve des valeurs de n comprises entre 1,3 et 2,5 [DULLIEN, 1979]. On obtient également n=1,5 pour un domaine de porosité

compris entre 0,25 et 0,55 avec des empilements aléatoires de sphères, de cylindres ou de grains de sable.

Cependant on observe des comportements correspondant à un effet plus faible que n=1 : par exemple n=0,7 obtenu dans le cas de cinq verres poreux de même porosité (P=0,86) mais de rayons poreux moyens différents compris entre 50 et 250nm [D'ORAZIO et al., 1989]:

$$\frac{D_{Por}}{D_{bulk}} = P^{0,7} \qquad \text{(I-3-12)}$$

La relation (I-3-11) est appelée relation d'Archie, elle est parfois utilisée dans une version plus complexe :

$$\frac{D_{Por}}{D_{bulk}} = P^{n}\left(\frac{V}{V_P}\right)^{n'} \qquad \text{(I-3-13)}$$

où V représente la partie de la porosité ouverte ayant été remplie par le fluide et V_P le volume poreux total. Le rapport V/V_P est donc le taux de remplissage : c'est très important car le coefficient de diffusion varie énormément si l'échantillon est rempli partiellement puisqu'il peut y avoir une participation de diffusion gazeuse donc une accélération du processus de transfert. Il a été proposé : n=1,7 et n'=1 pour la diffusion de l'eau dans un verre de silice ayant une porosité de 0,35 et un diamètre de pore moyen de 3,5nm [D'ORAZIO et al., 1990].

On constate que pour les deux articles de D'Orazio déjà cités et qui concernent l'eau dans les verres de silice, on passe de n=0,7 à n=1,7 parce que la porosité a diminué (P=0,85 à P=0,35) mais surtout parce que la taille moyenne du pore diminue de plus d'un ordre de grandeur (50-250nm à 3,5nm). Cela nous conduit au dernier paramètre pris en compte dans les formules : le rapport des tailles des particules diffusantes et des pores.

2-4 – Rôle du rapport des tailles des particules et des pores

En effet, ce n'est pas seulement la classe de porosité qui entre en jeu mais plutôt le rapport des rayons (ou des diamètres) :

$$\lambda = \frac{r_m}{r_P} = \frac{\phi_m}{\phi_P} \qquad \text{(I-3-14)}$$

où r_m et ϕ_m sont les rayon et diamètre de la molécule diffusante et r_p et ϕ_p sont les rayon et diamètre moyens des pores du milieu poreux étudié. La relation la plus utilisée est celle de Renkin [RENKIN, 1954]:

$$\frac{D_{Por}}{D_{bulk}} = (1-\lambda)^2\left(1 - 2{,}104\lambda + 2{,}09\lambda^3 - 0{,}95\lambda^5\right) \qquad \text{(I-3-15)}$$

Cette relation est valable surtout lorsque λ est supérieur à 0,2, c'est-à-dire lorsqu'on travaille sur la diffusion de grosses particules (macromolécules, biomolécules…) dans des mésopores ou lorsqu'on étudie la diffusion de liquides simples dans des micropores ou des petits mésopores.

D'autres expressions ont été proposées pour λ inférieur à 0,2 mais la correction est en général faible est de nombreux auteurs n'en tiennent pas compte. Une expression de forme exponentielle a également été essayée [SAHIMI and JUE, 1989]:

$$\frac{D_{Por}}{D_{bulk}} \approx \exp(-\lambda) \qquad \text{(I-3-16)}$$

puis ces auteurs sont revenus à l'équation de Renkin.

2-5 - Autres effets pris en compte

Une relation faisant intervenir la perméabilité (k) et le diamètre moyen du pore (ϕ_P) a été utilisée [MITZITHRAS and STRANGE, 1994] :

$$\frac{D_{Por}}{D_{bulk}} = \frac{1}{1+\dfrac{1}{k\phi_P}} \qquad \text{(I-3-17)}$$

L'accord modèle – expérience n'est pas très bon , il aurait sûrement été meilleur avec λ au lieu de ϕ_P . En effet les mesures concernent trois espèces diffusantes de même comportement physico-chimique (cyclohexane, cyclooctane et cyclodécane) dans une silice dont les pores sont compris entre 3,5 et 50nm.

Ces mêmes auteurs ont également essayé une relation utilisant une exponentielle [MITZITHRAS et al., 1992] :

$$\frac{D_{Por}}{D_{bulk}} = \exp\left(\frac{-71.3}{(2.r_p)^{1.02}}\right) \qquad \text{(I-3-18)}$$

Cette relation est valable si l'on exprime r_p en angstrœms.

Les études qui se rapportent à des grosses particules comme les macromolécules de polystyrène (masse moléculaire comprise entre 2500 et 100000) [BISHOP et al., 1986], [GUO et al., 1994] utilisent des relations faisant intervenir à la fois λ et t :

$$\frac{D_{Por}}{D_{bulk}} \approx \frac{f(\lambda)}{t} \qquad \text{(I-3-19)}$$

t est parfois évalué à partir des données expérimentales ou bien calculé par la relation I-3-10.

Enfin de nombreux problèmes sont discutés :

- par exemple, la notion de fractalité éventuelle du milieu poreux [DOZIER et al., 1986];
- par exemple, l'effet de la polarité de l'espèce diffusante qui curieusement accélère la diffusion [SHAO et al., 1994];
- ou bien, l'effet de liaisons hydrogène qui ont tendance à ralentir la diffusion [SHAO et al., 1994] sauf si la surface a été traitée chimiquement pour que les SiOH soient échangés par des terminaisons hydrophobes.

CHAPITRE 4

TECHNIQUES DE CARACTERISATION

1 - Ellipsométrie spectroscopique

1-1 - Définition

Elle est fondée sur la modification de l'état de polarisation d'un faisceau de lumière polarisée après réflexion sur une surface plane. Elle permet de déterminer les constantes optiques de l'échantillon analysé à partir de la mesure de deux grandeurs ellipsométriques Δ et Ψ et de remonter ainsi aux propriétés physiques de l'échantillon. En ellipsométrie spectroscopique, deux mesures indépendantes sont obtenues à chaque longueur d'onde: le profil de profondeur peut donc être modélisé avec plus de détails pour extraire plus d'information sur la composition et la microstructure de l'échantillon en fonction de la profondeur.

1-2 - Principe de l'ellipsométrie

On considère une interface plane qui sépare deux milieux isotropes, semi-infinis et optiquement homogènes, (milieu 0 et milieu 1, d'indice de réfraction respectifs N_0 et N_1). On suppose un changement abrupt d'indice à travers cette surface (figure 1-4-1).

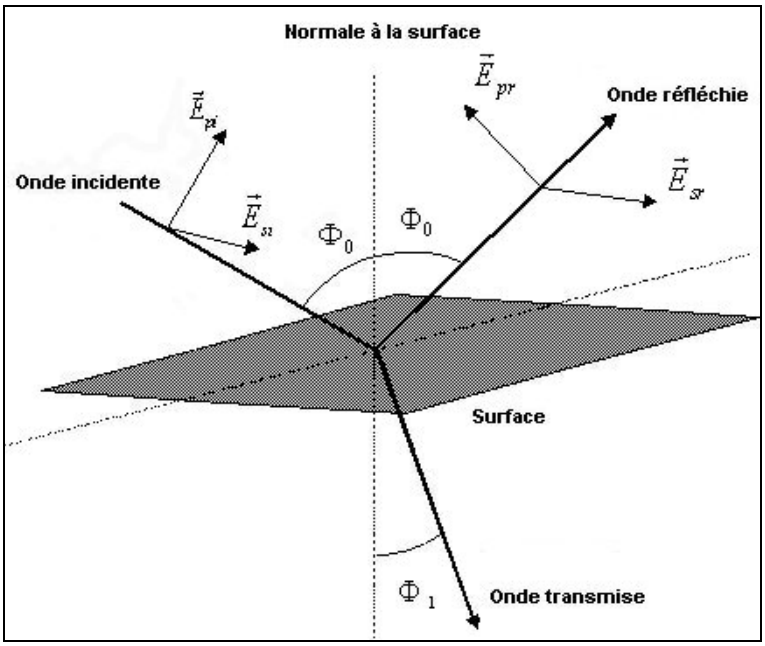


Figure I-4-1 : principe de l'ellipsométrie

L'onde incidente provenant du milieu 0 donne naissance à une onde réfléchie dans le milieu 0 et à une onde transmise dans le milieu 1. Les directions de propagation des ondes incidentes, réfléchies et transmises sont contenues dans le même plan, appelé plan d'incidence, perpendiculaire à l'interface entre les deux milieux. Les angles d'incidence ϕ_0 et de réfraction Φ_1 sont mesurés par rapport à la normale à l'interface et sont liés entre eux par la relation de Snell-Descartes:

$$N_0 \sin \Phi_0 = N_1 \sin \Phi_1 \qquad \text{(I-4-1)}$$

1-3 - Etat de polarisation

Les caractéristiques des ondes réfléchies et transmises peuvent être déduites de celles de l'onde incidente, après application des relations de continuité des composantes tangentielles des champs électrique E et magnétique H à travers l'interface (voir annexe 4).

L'onde peut être décomposée suivant deux composantes p et s, perpendiculaires entre elles: p correspond à la direction parallèle au plan d'incidence et s, à la direction perpendiculaire au plan d'incidence.

Polarisation arbitraire autre que p ou s

L'onde incidente est polarisée linéairement avec une direction de polarisation différente suivant les axes p et s (figure 1-4-2). Comme l'expression des coefficients de Fresnel est différente suivant p et s alors la lumière réfléchie, résultante des ondes p et s, sera polarisée de manière elliptique.

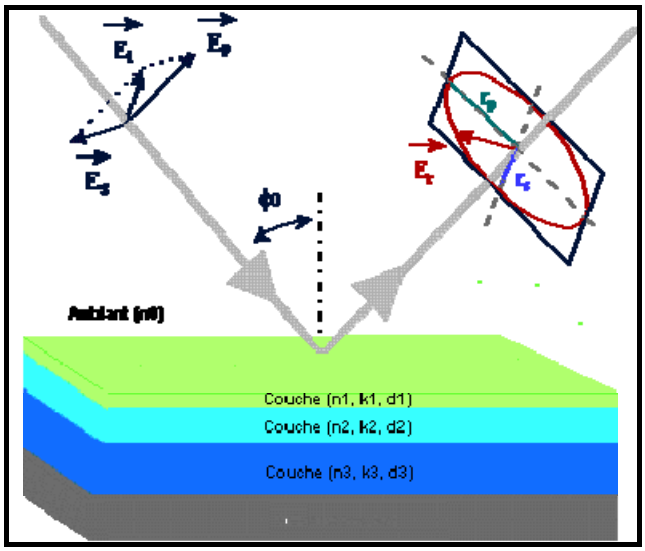


Figure I-4-2 : changement de polarisation de l'onde après réflexion

Bien entendu, le changement de polarisation ne se produit que si les valeurs absolues ou les angles des coefficients de Fresnel sont différents. L'amplitude relative et la différence de phase entre les composantes p et s sont donc modifiées lors de la réflexion. C'est ce cas de figure qui est exploité en ellipsométrie.

1-4 - Equation fondamentale de l'ellipsométrie

L'ellipsométrie par réflexion est une technique qui permet de mesurer les états de polarisation des ondes incidente et réfléchie. L'équation fondamentale de l'ellipsométrie n'est autre que le rapport des coefficients de réflexion complexes de Fresnel (voir annexe 4):

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \left|\frac{R_p}{R_s}\right| \cdot e^{i(\delta r_p - \delta r_s)} = \tan\Psi \cdot e^{i\Delta} \qquad \text{(I-4-2)}$$

Cette expression met en évidence la signification des grandeurs ellipsométriques mesurées. La grandeur ψ est reliée à la variation d'amplitude de l'onde après réflexion, tandis que la grandeur Δ correspond au déphasage entre les ondes réfléchies suivant les axes p et s.

$$\Psi = Arc\tan\left|\frac{R_p}{R_s}\right| \qquad \text{(I-4-3)} \qquad \text{et} \qquad \Delta = \delta r_p - \delta r_s \qquad \text{(I-4-4)}$$

En réalité, ce ne sont pas les grandeurs ψ et Δ qui sont mesurés, mais tanψ et cosΔ. Un ellipsomètre spectroscopique effectue donc la mesure simultanée de ces deux grandeurs pour chaque longueur d'onde. Le tableau I-4-1 donne l'expression de ρ pour deux, trois et quatre milieux traversés par la lumière.

Nombre de milieux	2	3	4
Expression de ρ	$\frac{r_{01p}}{r_{01s}}$	$\frac{r_{01}^p + r_{12}^p e^{-i2\beta}}{1 + r_{01}^p r_{12}^p e^{-i2\beta}} \cdot \frac{+ r_{01}^s r_{12}^s e^{-i2\beta}}{r_{01}^s + r_{12}^s e^{-i2\beta}}$	$\frac{(r_{01}^p + r_{12}^p e^{-i2\beta 1}) + (r_{01}^p r_{12}^p + e^{-i2\beta 1}) r_{23}^p e^{-i2\beta 2}}{(1 + r_{01}^p r_{12}^p e^{-i2\beta 1}) + (r_{12}^p + r_{01}^p e^{-i2\beta 1}) r_{23}^p e^{-i2\beta 2}} \cdot \frac{(r_{01}^s + r_{12}^s e^{-i2\beta 1}) + (r_{01}^s r_{12}^s + e^{-i2\beta 1}) r_{23}^s e^{-i2\beta 2}}{(1 + r_{01}^s r_{12}^s e^{-i2\beta 1}) + (r_{12}^s + r_{01}^s e^{-i2\beta 1}) r_{23}^s e^{-i2\beta 2}}$

Tableau I-4-1 : expression de ρ en fonction du nombre de milieux

Au-delà de deux couches, l'expression de ρ devient trop complexe. Il vaut mieux avoir recours à l'emploi de matrice 2×2 (voir annexe 5).

1-5 - Problème inverse de l'ellipsométrie

La grandeur ρ comme Ψ et Δ est fonction des indices et des épaisseurs des couches, de l'angle d'incidence et de la longueur d'onde (voir tableau I-4-1).

$$\rho = f(N_0, N_1, N_2, \ldots d_1, d_2, \ldots \phi_0, \lambda) \qquad \text{(I-4-5)}$$

1-5-1 - Résolution de l'équation fondamentale de l'ellipsométrie

L'équation fondamentale de l'ellipsométrie peut être inversée dans deux cas seulement :

- Cas 1 : système (milieu ambiant-substrat) avec un des deux indices de réfraction connu (voir Annexe 5);
- Cas 2 : système (milieu ambiant-couche-substrat) où les indices de réfraction sont connus pour chaque phase (voir Annexe 5).

La mesure du rapport des coefficients de réflexion ρ (ou Δ et Ψ) à une longueur d'onde λ et à un angle d'incidence Φ_0 fournit alors assez d'information pour déterminer deux paramètres optiques du système.

1-5-2 - Détermination des paramètres inconnus

Quand le nombre de paramètres optiques inconnus d'un système à trois phases excède deux, il devient nécessaire d'acquérir des données expérimentales supplémentaires. Il est, en effet, mathématiquement impossible d'inverser cette relation et donc d'obtenir une variable en fonction des autres. Le nombre d'inconnues est en effet supérieur au nombre de variables mesurées et le système est insoluble.

Pour résoudre ce problème, il faut chercher des méthodes pour augmenter le nombre de mesures ellipsométriques indépendantes. Premièrement, on peut réaliser des mesures multiples avec modification d'un des milieux sans incidence sur les autres milieux. Une autre méthode consiste à analyser le système sous un angle d'incidence variable (méthode MAI : Multiple Angle Incidence).

Dans le cas général, pour résoudre le système, on sera donc conduit à le modéliser. On pourra alors introduire une fonction d'erreur G :

$$G = \sum_{i=1}^{M} \left[\left(\Delta_i^c - \Delta_i^m \right)^2 + \left(\Psi_i^c - \Psi_i^m \right)^2 \right] \qquad \text{(I-4-6)}$$

Ψ_i^m et Δ_i^m sont les paramètres ellipsométriques de la ième mesure et Ψ_i^c et Δ_i^c sont les valeurs de ces paramètres calculés en utilisant l'équation fondamentale de l'ellipsométrie appliquée au système.

Plus simplement, on pourra comparer les valeurs de tanΨ et cosΔ obtenues par simulation par rapport aux valeurs de tanΨ et cosΔ expérimentales. Lorsque celles-ci seront proches ou pratiquement confondues, on en conclura que le modèle proposé dans la simulation est convenable.

1-6 - Angle

L'angle d'incidence est un paramètre très important en ellipsométrie: il doit être réglé de manière à être le plus proche possible de l'angle de Brewster du système [milieu ambiant / échantillon]. L'angle de Brewster (Φ_b) est l'angle d'incidence pour lequel l'ellipsomètre se comporte comme un polariseur linéaire idéal [AZZAM and BASHARA, 1986]: si l'onde est dépolarisée ou partiellement polarisée, l'onde réfléchie est alors totalement polarisée suivant s. C'est pourquoi, l'angle de Brewster est aussi appelé angle polarisant.

L'angle d'incidence est toujours choisi proche du pseudo-angle de Brewster (Φ'_b - voir Annexe 6) en raison de la grande sensibilité de la détermination de Ψ et de Δ au voisinage de cet angle (figures 1-4-3 et 1-4-4).

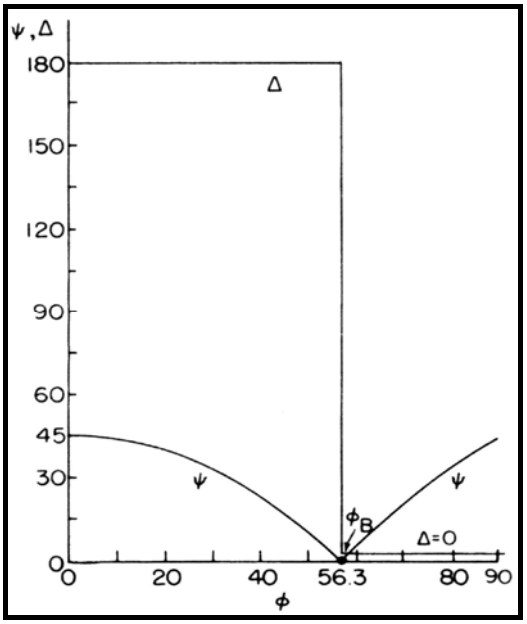


Figure I-4-3 : angles ellipsométriques Ψ et Δ en fonction de l'angle d'incidence Φ_0 (degrés) pour une interface air/verre (λ=0,5461µm, N_1=1,50)

C'est, en effet, pour cette valeur de Φ_o que les dérivées de Ψ et de Δ par rapport à l'angle d'incidence sont les plus élevées.

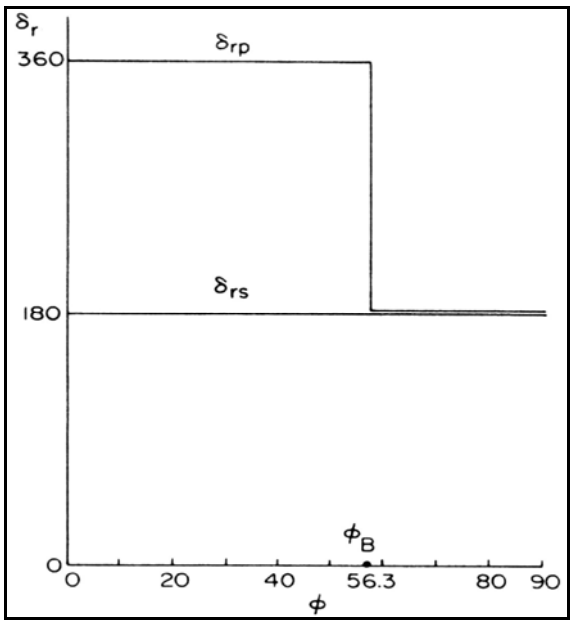


Figure I-4-4 : déphasage δr_p et δr_s en fonction de l'angle d'incidence Φ_0 (degrés) pour une interface air/verre (λ=0,5461µm, N_1=1,50)

A l'angle Φ'_b (ou Φ_b), on gagne beaucoup en précision, mais on perd beaucoup en sensibilité à cause de l'extinction de l'onde réfléchie p.

1-7 - Caractéristiques de l'ellipsométrie

1) Mesure sensible

L'accès direct aux variations de phase lumineuse rend l'ellipsométrie très sensible à la présence de films ou de variations de composition sur une surface réfléchissante [DEBROUX et al., 1983]. Par exemple, la diffusion de Na_2O dans un échantillon de silice vitreuse peut être détectée pour des couches aussi fines que 100Å, quand le contraste d'indice maximum est seulement de 0,005 [TROLIER-MCKINSTRY and KOH, 1996].

2) Surface analysée

La détection est moyennée [EL RHALEB et al., 1996] sur la surface du spot lumineux d'analyse (quelques mm^2). L'information obtenue est donc globale et non locale. Les conditions de mesures sont alors peu contraignantes, spécialement du point de vue de la reproductibilité locale des conditions de préparation des surfaces.

3) Analyse non destructive

L'ellipsométrie est une technique optique et, en tant que telle non destructive. C'est donc une technique appropriée pour des mesures in-situ, dans tout milieu transparent.

1-8 - Détermination des caractéristiques optiques des milieux transparents

La mesure de l'indice de réfraction de substrats transparents est compliquée par la présence de réflexions sur la face interne du matériau [LEVESQUE, 2000]. On remarque souvent la présence de couches interfaciales entre le matériau et l'air. Ceci est lié à l'oxydation ou à l'existence de détails surfaciques submicroniques. Ces derniers sont désignés par le terme de «rugosité de surface». Les couches interfaciales sont donc prises en compte en incorporant un troisième milieu dans le modèle. Les fonctions optiques de ce milieu sont les fonctions optiques de l'oxyde dans le cas de couches d'oxyde ou bien sont calculées par l'intermédiaire de la théorie du milieu effectif de Bruggeman (voir annexe 7) dans le cas de rugosité de surface. Dans le cas le plus simple, on utilise deux constituants seulement : le vide (ou l'air) et le matériau sous-jacent. Jellison utilise une fraction molaire de 50% pour chacun des constituants. Dans ces conditions, un verre BK7 présenterait une couche interfaciale de 1,23nm [JELLISON and SALES, 1991].

Dans le cas de la lixiviation des verres, l'augmentation des irrégularités de surface peut devenir une source d'erreur importante. Si la rugosité est supposée ne pas être altérée par le traitement de corrosion, le changement de composition qui s'ensuit peut être détecté. Cependant, il arrive aussi qu'une évolution de la rugosité et une évolution de la composition surfacique se produisent simultanément. Lorsque la variation d'indice de réfraction est faible, toute corrélation entre les paramètres de modélisation qui décrivent la rugosité et ceux qui décrivent le profil de diffusion peut conduire à des résultats erronés [TROLIER-MCKINSTRY and KOH, 1996].

2 – Spectrométrie de masse d'ions secondaires (S.I.M.S.)

2-1 – Principe et instrumentation

Le principe de la sonde ionique consiste à bombarder l'échantillon à analyser avec un faisceau d'ions primaires, d'énergie bien supérieure à l'énergie de liaison des atomes [BENNINGHOVEN et al., 1987]. Les ions primaires heurtent l'échantillon avec une certaine quantité de mouvement et pulvérisent les atomes superficiels (figure I-4-5).

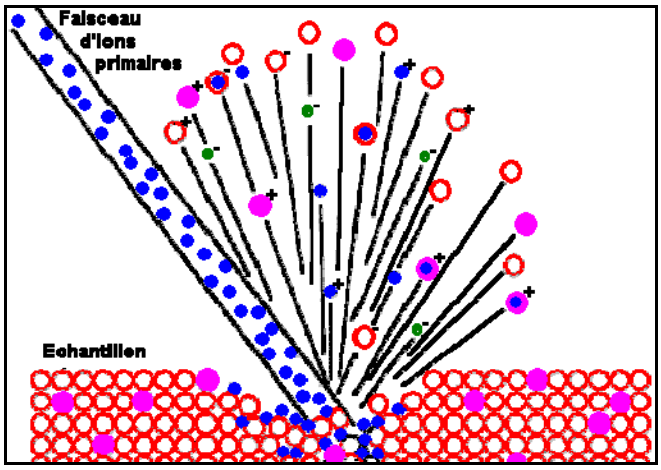


Figure I-4-5 : principe de la sonde ionique

Une faible proportion d'entre eux sont éjectés sous forme ionique avec des rapports m/e (masse sur charge) caractéristiques des éléments qui les constituent. On utilise cette propriété pour les séparer, ensuite, par spectrométrie de masse et déterminer ainsi la composition de l'échantillon.

2-1-1 - Source d'ions primaires

Le choix de la source d'ions primaires dépend de la finalité de l'analyse. Il faut trouver un compromis entre la dégradation de l'échantillon, induite par le bombardement ionique et le taux de pulvérisation des éléments (nombre d'ions secondaires par rapport au nombre d'ions incidents), ces deux paramètres variant en sens inverse [EBERHART, 1986]. Les sources à l'oxygène et au césium induisent une forte réactivité chimique, donc un taux de pulvérisation assez élevé, ce qui est intéressant quand le seuil de détection de l'élément est très bas.

L'énergie optimale du faisceau primaire est comprise entre 3 et 10 KeV. La densité de courant est fonction du mode d'analyse . L'angle d'incidence est fixé sur certains appareils à une valeur comprise entre 0 et 90°C. Des appareils plus récents offrent l'avantage d'un angle variable.

2-1-2 - Echantillon

L'échantillon à analyser est placé en ultravide pour éviter la contamination de la surface. Son épaisseur doit être constante pour éviter une pulvérisation préférentielle.

La conductivité électrique de l'échantillon constitue une condition essentielle. En effet, l'écoulement des charges ne peut se produire que si la continuité électrique est établie entre le porte-objet (qui est à la haute tension) et la surface de l'échantillon. Dans le cas d'un matériau isolant les charges créées ne sont pas évacuées. Leur accumulation modifie alors l'angle d'incidence du faisceau primaire, la vitesse de pulvérisation et enfin le rendement ionique. Il existe plusieurs techniques pour rendre la surface équipotentielle. Nous n'en citerons que quelques unes:

- dépôt d'une couche d'or conductrice de 300 Å environ mais avec risque de destruction de la couche ou de contamination de la surface de l'échantillon [STINGEDER, 1994];

- pose d'une grille conductrice à mailles de 100 µm, par exemple une grille en aluminium;

- utilisation d'une électrode spéciale pour annuler les charges.

L'utilisation supplémentaire d'une tension d'offset permet de réduire l'écart de tension entre l'échantillon et le porte-objet.

2-1-3 - Spectromètre de masse

Les ions secondaires extraits à un potentiel V sont accélérés de quelques kV, puis focalisés sur la fente d'entrée 8 du spectromètre (voir figure I-4-7). Les ions de rapports m/e différents mais voisins doivent subir divers types de traitements, avant d'être totalement séparés. Ces traitements consistent en:

- une sélection électrostatique ;
- une sélection énergétique;
- une sélection en masse

2-1-4 - Système d'acquisition

Il est placé derrière la fente de sortie 13 du spectromètre (figure I-4-6). L'intensité secondaire, qui est fonction du rapport m/e, est mesurée à l'aide d'un multiplicateur d'électrons qui produit une émission d'électrons secondaires.

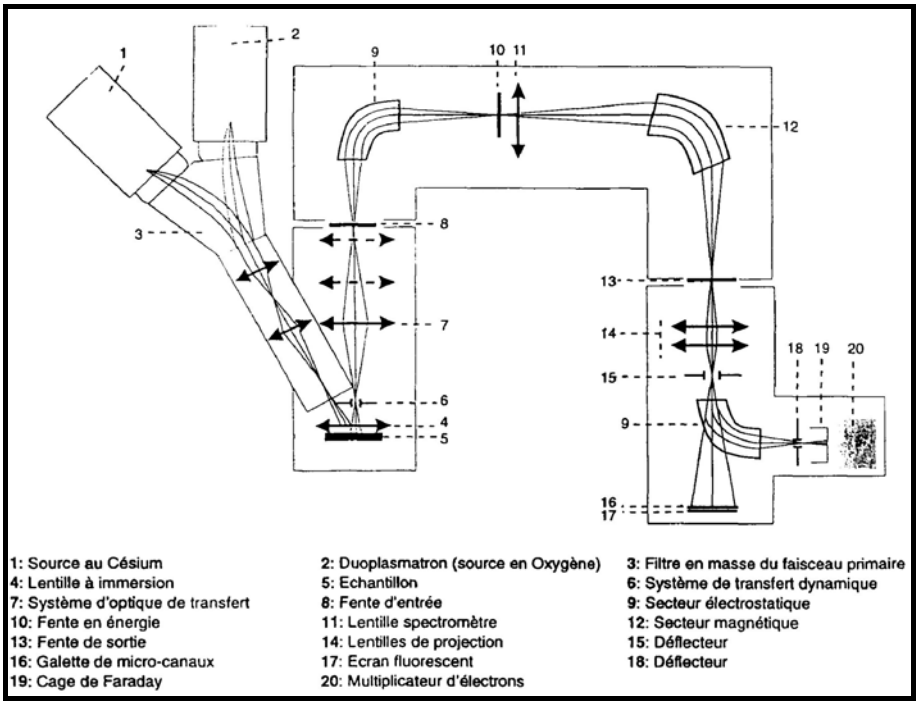


Figure I-4-6 : schéma de fonctionnement d'une sonde IMS4f

Au dessus d'un certain seuil (10^6 coups/s), les électrons sont directement récoltés sur une cage de Faraday. Le signal n'est alors plus linéaire, il vaut donc mieux limiter l'intensité primaire.

2-1-5 - Filtrage en énergie - résolution en masse

2-1-5-1 - Séparation des ions

Avant de commencer la pulvérisation, on doit faire l'inventaire des interférences possibles sur les masses que l'on souhaite analyser. On a le choix entre plusieurs possibilités pour les éliminer:

- une haute résolution en masse au détriment de l'intensité des pics; les rendements ioniques à faible énergie se font à haute résolution pour réduire les interférences moléculaires. En revanche, les mesures à haute énergie se réalisent à faible résolution en masse. En effet, la réponse d'un ion moléculaire décroît plus vite que celle de l'ion monoatomique quand l'énergie augmente. Il n'est donc pas nécessaire d'utiliser une haute résolution;

- l'application d'un « offset » sur la tension secondaire; une basse résolution en masse est alors suffisante;

- le filtrage en énergie. On peut utiliser la propriété de distribution en énergie des espèces chargées pour sélectionner les éléments à analyser ou observer les différences de

réponse entre éléments. Le filtrage en énergie consiste alors à régler la position de la fenêtre en énergie de manière à faire la discrimination entre ces espèces.

2-1-5-2 - Ions à double charge

Ils possèdent la même distribution en énergie que les ions monochargés du même élément. Leur séparation sera alors impossible par filtrage en énergie. La seule distinction possible réside dans la valeur du rapport m/e qui est deux fois plus faible que celle de l'ion monochargé.

2-1-5-3 - Formation d'oxydes

Une matrice de silice contient des quantités appréciables d'oxygène. Sa teneur s'accroît par implantation d'oxygène provenant du faisceau primaire. La présence d'espèces MO^+ constitue alors un problème majeur dans l'analyse d'éléments trace. A faible masse, la séparation peut s'effectuer en utilisant une haute résolution; s'il y a beaucoup d' « éléments-trace », l'enregistrement des rendements ioniques à faible intensité de pics est difficile. Le nombre de particules détectées est aussi considérablement réduit par filtrage en énergie. Les oxydes ne sont pas totalement éliminés, pour autant. Les erreurs peuvent alors devenir significatives.

2-2 - Analyse

2-2-1 - Mode d'analyse

L'analyse par sonde ionique est une méthode d'analyse destructive car elle opère par enlèvement de matière. La vitesse d'abrasion est, d'après la relation suivante, proportionnelle à la densité de courant primaire [MOENS et al., 1984]:

$$v_{er} = 3{,}6 \cdot 10^{-4} \times S \times M \times I_p \times \rho \qquad \text{(I-4-7)}$$

où : - S est le rendement de pulvérisation (nombre d'atomes éjectés par ions incidents) ;

- M, la masse atomique moyenne de la cible ;
- ρ, la densité de l'échantillon ;
- I_P, la densité de courant primaire (A/cm^2)

Suivant la vitesse d'abrasion, deux modes d'analyse sont possibles:

- analyse de surface: la densité du faisceau est faible (quelques nA/cm^2);

- analyse en profondeur : on établit un profil de concentration de l'échantillon en fonction de la profondeur. On utilise, alors, soit un faisceau de densité élevé (mA/cm^2), soit on procède par balayage de la surface de l'échantillon (c'est le mode appelé "raster").

La résolution spatiale est fonction de la largeur du faisceau et des aberrations, alors que la résolution en profondeur est fonction de l'erreur faite sur la mesure de la profondeur. Le tableau I-4-2 résume les principaux phénomènes qui dégradent ou influencent la résolution en profondeur [MOENS et al., 1984]:

Constant avec le temps et la profondeur	- la concentration et les limites de détection de l'élément à analyser; - les limites du cratère; - la rugosité de la surface originale; - l'angle d'incidence du faisceau primaire qui modifie la forme du cratère
Dépend du temps	- les irrégularités de surface induites par le faisceau ionique primaire; - la rugosité de surface s'amplifiant avec la profondeur; - l'effet "knock-on"; - "cascade mixing"; - implantation; - pulvérisation préférentielle
Dépend de la vitesse	- impuretés et contamination par adsorption de gaz résiduel; - diffusion à la surface
Dépend de la profondeur	- l'hétérogénéité du faisceau ionique primaire: il n'est pas constant sur toute la surface; - le passage de l'échelle temps à l'échelle en profondeur (incertitude=100 Å)

Tableau I-4-2 : principaux facteurs qui dégradent le profil de profondeur [MOENS et al., 1984]

La détermination de la profondeur érodée peut être obtenue par mesure mécanique ou interférométrique du cratère ou encore par pulvérisation d'un échantillon standard d'épaisseur uniforme et connue.

En mode profil de profondeur, le cratère, qui résulte de la pulvérisation, possède une forme idéale, pour la mesure, lorsque ses parois sont parfaitement verticales [MOENS et al., 1984]. L'interaction entre un faisceau stationnaire (mode focalisé fixe) et l'échantillon crée un cratère dont la forme reproduit, de manière inévitable, la distribution gaussienne de l'intensité du faisceau. On préfère alors balayer la surface de l'échantillon avec un faisceau qui se déplace suivant les directions x et y (mode "raster"). On remarque que l'utilisation d'un

faisceau O_2^+ crée un cratère à fond plat (figure 1-4-7). Dans le cas d'un faisceau O^- de 15KeV, un cratère à fond incurvé est obtenu avec une différence de 10% par rapport à la profondeur maximale mesurée [GOSSINK et al., 1979b].

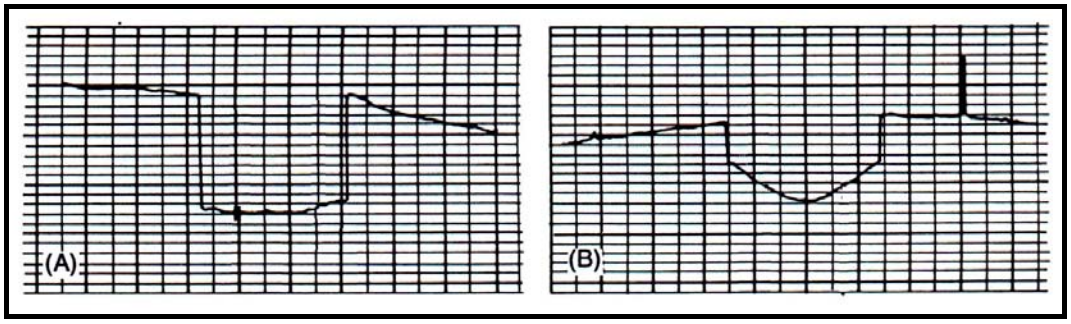


Figure I-4-7 : types de cratères obtenus suivant la source primaire utilisée, après bombardement d'un verre poli de composition $20Na_2O$-$10CaO$-$70SiO_2$. Source O_2^+ (A), source O^- (B). [GOSSINK et al., 1979b]

En outre, l'utilisation d'un "gate" (ouverture électronique) permet de sélectionner, pour les mesures, la partie centrale du cratère et d'éliminer ainsi les ions provenant des bords du cratère.

Il arrive que l'échantillon présente des couches de composition différente : on introduit alors une erreur importante en supposant la vitesse de pulvérisation constante alors que celle-ci dépend de la couche traversée (relation I-4-7) [GOSSINK et al., 1979b].

2-2-2 - Analyse qualitative

L'analyse qualitative requiert l'identification de tous les ions et la séparation par voie énergétique ou par augmentation du pouvoir de résolution en masse des ions moléculaires susceptibles d'interférer [STINGEDER, 1994].

Rappelons que le taux de pulvérisation S est le nombre total d'atomes éjectés par ion primaire incident. Le degré d'ionisation α correspond à la fraction d'atomes éjectés sous forme ionique par rapport au nombre total d'atomes éjectés. On estime à seulement 1% le nombre d'atomes éjectés sous forme ionique. La majorité est donc constituée d'atomes neutres non-détectés.

La nature des ions est très variable. Elle est à 95% constituée d'ions monoatomiques monochargés positifs ou négatifs, A^+ ou A^-. Les 5% restants sont constitués de toute sorte de combinaisons de charges ou d'éléments, dont la proportion relative varie avec la composition de l'échantillon. Ce sont:

- des ions à charge multiple: A^{n+}, A^{n-};

- des ions moléculaires constitués du même élément: A_n^+, B_m^+;

- des ions moléculaires constitués de plusieurs éléments: $A_nB_m^+$, $A_nB_m^-$;

- des ions des autres isotopes naturels.

2-2-3 - Analyse quantitative

2-2-3-1 - Principe de proportionnalité

Cas du verre : on peut supposer en première approximation que les courants sont proportionnels aux concentrations en Na_2O, SiO_2…[GOSSINK et al., 1979a]. La connaissance de la composition du verre sain est utilisée pour la calibration des intensités. Le résultat est donné dans la figure 1-4-8.

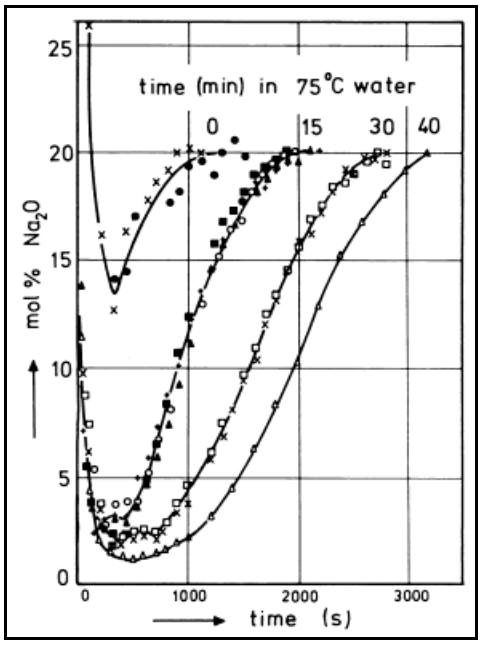


Figure I-4-8 : profil de concentration de Na_2O dans le verre $20Na_2O$-10CaO-$70SiO_2$ traité dans de l'eau désionisée à 75°C (faisceau O^-, I=0,7µA, diaphragme Ta, v=0,4Å/s) [GOSSINK et al., 1979a]

2-2-3-2 - Facteur de sensibilité RSF

L'intensité secondaire peut être convertie en pourcentage atomique par l'intermédiaire des facteurs de sensibilité RSF qui sont obtenus par calibration d'échantillons de référence [BOJAN et al., 1994]. Il n'existe pas de référence absolue [HINTON, 1990]. En effet le résultat de l'analyse dépend de nombreux paramètres, notamment de la matrice employée, de la sélection en énergie et de la méthode de compensation de charge utilisée.

Le facteur RSF d'un élément X par rapport à un élément de référence R est défini par l'expression suivante :

$$RSF_{X/R} = \frac{\frac{I_X}{C_X A_X}}{\frac{I_R}{C_R A_R}} \qquad \text{(I-4-8)}$$

où - I_X et I_R sont les intensités secondaires des éléments X et R ;

- C_X et C_R sont leurs concentrations respectives ;

- A_X et A_R, l'abondance des isotopes utilisés pour la détection des éléments X et R.

Si le facteur RSF et le courant ionique secondaire sont connus pour chaque élément d'un échantillon contenant N éléments, alors la fraction atomique de l'élément X peut être déduite de l'équation suivante :

$$C_x = \frac{\left(\frac{I_X}{RSF_{X/R}}\right)}{\sum_{i=1}^{N} \frac{I_{X_i}}{RSF_{X_i/R}}} \qquad \text{(I-4-9)}$$

La renormalisation permet d'éliminer les artéfacts communs à tous les profils [BOJAN et al., 1994]. En général, on utilise le silicium comme élément de référence.

On remarque que la mesure du profil de l'oxygène, qui est un élément majoritaire du verre, conduit à des distorsions dans les profils des autres éléments lors de la renormalisation. Deux possibilités s'offrent alors [BOJAN et al., 1994]:

- soit on établit le profil des cations uniquement ;
- soit on exprime la composition en pourcentage de mole ou de masse d'oxyde.

Une nouvelle renormalisation élimine les distorsions causées par une renormalisation précédente qui incluait le signal de l'oxygène.

2-2-4 - Régime transitoire/régime permanent

2-2-4-1 – Perturbation des profils de concentration

Le taux de pulvérisation diffère beaucoup d'un élément à l'autre; chaque élément est donc pulvérisé, initialement, avec une vitesse différente. L'élément qui possède le taux de pulvérisation le plus élevé sera pulvérisé de manière préférentielle. Il résulte de ceci un enrichissement en espèces à faible taux de pulvérisation à la surface de l'échantillon (régime

transitoire). Cette modification compense progressivement les différences entre les taux de pulvérisation, elle continue jusqu'à ce que les ions pulvérisés soient représentatifs de la composition de l'échantillon, c'est-à-dire que la proportion en éléments pulvérisés soit égale à la proportion d'atomes dans l'échantillon (régime permanent).

2-2-4-2 - Implantation d'ions primaires

Après focalisation du faisceau sur l'échantillon, la quantité d'oxygène introduit à la surface est grande, la pulvérisation peut alors se produire. Le rendement ionique est alors amélioré par la présence d'oxygène, provenant à la fois du faisceau et de l'échantillon. Il faut attendre un certain temps pour obtenir une stabilisation de la concentration en oxygène.

En effet, pendant le processus de pulvérisation, un phénomène d'implantation d'ions primaires dans l'échantillon peut se produire. L'état stationnaire est atteint quand l'équilibre entre implantation et émission de particules s'établit à une profondeur de deux à trois ordres de grandeur supérieure à la profondeur réelle d'implantation des ions primaires. L'atteinte de l'équilibre se traduit alors par une diminution du rendement ionique. Si deux matrices de propriétés chimiques identiques sont pulvérisées à des vitesses différentes, les résultats sont alors différents.

Les temps pour atteindre l'équilibre peuvent être différents pour ces deux effets (stabilisation de la concentration en oxygène et taux de pulvérisation identiques). Il en résulte une perturbation des profils de concentration sur une certaine distance. Cette distance est estimée à 60 Å dans le cas d'un échantillon de quartz bombardé à l'aide d'une source d'oxygène négatif [GOSSINK et al., 1979a] et à 100nm dans le cas d'un verre de type « float » [BOJAN et al., 1994].

2-2-4-3 - Charges

Dans un matériau isolant tel que le verre, les charges produites ne sont pas évacuées; leur accumulation en surface risque de modifier l'angle d'attaque, qui en variant modifie également la vitesse de pulvérisation. On observe alors une décroissance de l'intensité du courant secondaire.

Des différences dans le profil de Na ont été observées quand on utilise une source de O_2^+ ou de O^- en combinaison avec un diaphragme métallique placé sur l'échantillon. Dans le cas d'une source d'oxygène négatif, les ions Na^+, fortement labiles ont tendance à migrer vers la surface de l'échantillon.

Dans le cas d'une source d'atomes d'oxygène positifs, le mouvement inverse est observé, les alcalins étant repoussés par les charges positives en surface. Ainsi, on peut constater de faibles différences entre le profil mesuré avec les ions O_2^+ et celui mesuré avec les ions O^-. Dans le premier cas, l'enrichissement en Na_2O mesuré prés de la surface est toujours plus faible et la position de l'interface est toujours plus profonde que dans le cas d'un bombardement avec O^- (figure I-4-9).

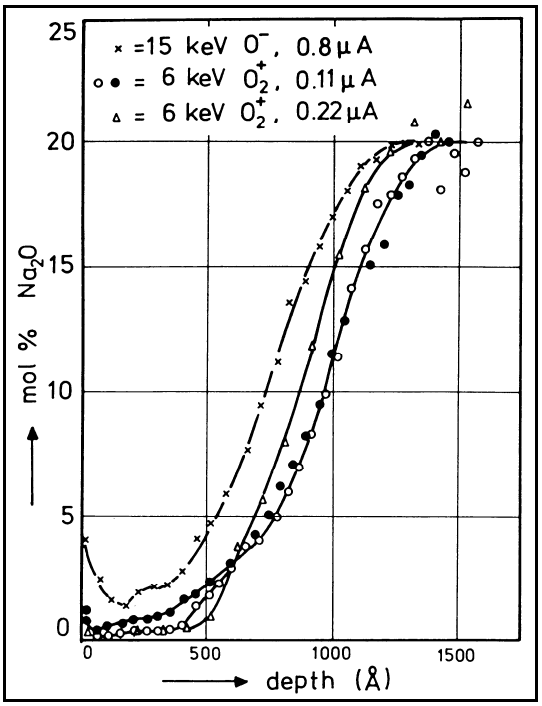


Figure I-4-9: effet de charges [GOSSINK et al., 1979a]

Les alcalins ont une faible énergie de liaison, ils ont donc des rendements ioniques plus élevés en début de pulvérisation que les autres éléments. Mais la migration, très limitée aux profils du sodium, est fortement influencée par l'effet de charge [GOSSINK et al., 1979b].

3 - Adsorption – désorption d’azote

L'étendue de la surface (aire) d'un matériau peut être évaluée par la quantité de gaz adsorbé par ce matériau. L'adsorption résulte de l'attraction des molécules de gaz ou de vapeur ("adsorbable") par des forces émanant de la surface du solide ("adsorbant"). Ces forces peuvent être physiques ou chimiques. On s’intéressera seulement ici au cas de l'adsorption physique.

Pour un gaz et un solide donné, le volume adsorbé sur ce solide, à une température fixée, dépend de la pression d'équilibre P. La mesure se fait, à température constante, par admission d’une certaine quantité de gaz dans la cellule contenant l’échantillon d’analyse, puis par détermination de la quantité de gaz adsorbé par cet échantillon. Cette quantité est obtenue par simple différence entre les quantités de gaz mesurées avant et après adsorption. La pression est augmentée progressivement et pour chaque pression relative ($P_{rel}=P/P_0$), on mesure la quantité de gaz fixée. P_0 est la pression de saturation de l’azote à la température normale de vaporisation de l’azote (77,35K). P_0 est compris entre 760 et 880mmHg.

3-1 - Types d'isothermes d'adsorption physique [SING et al., 1985]

Les isothermes d'adsorption physique sont caractéristiques de la texture de l’adsorbant. Il existe six grands types d’isothermes d'adsorption physique. La figure I-4-10 illustre les cinq premiers types, le sixième concerne les surfaces de solides non-poreux.

- Type I : il concerne les solides possédant des micropores de largeurs inférieures à 2nm.

- Type II et III: ils sont observés sur des solides macroporeux dont le diamètre des pores est supérieur à 50nm. Le type II est relativement courant tandis que le type III est assez rare. C'est un type théorique caractéristique d'une mauvaise affinité de l'absorbable sur l'absorbant.

- Type IV et V: ils présentent un palier de saturation et correspondent à des solides mésoporeux (largeur comprise entre 2 et 50nm). Le type V est théorique, il correspond à de faibles potentiels d’interaction adsorbable - adsorbant.

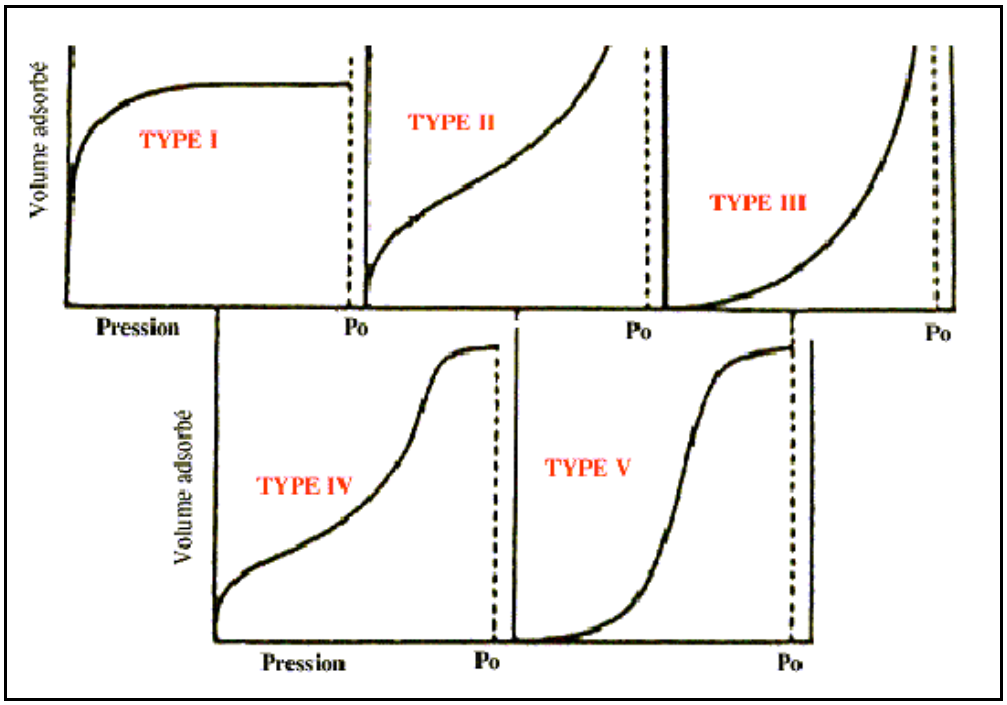


Figure I-4-10: les cinq principaux types d'isothermes d'adsorption physique.

Dans de nombreux cas, l'isotherme d'adsorption et l'isotherme de désorption ne coïncident pas. C'est le phénomène d'hystérésis observable sur les isothermes de type IV. Ce phénomène est associé à la condensation capillaire dans les pores, il est caractéristique de la forme des pores. L'hystérésis de type A (ou de type H1, suivant la nouvelle nomenclature de l'I.U.P.A.C.) est la plus fréquemment rencontrée. Elle correspond à des pores tubulaires, ouverts aux deux extrémités et dont la section circulaire ou polygonale, varie peu sur toute la longueur du tube (figure I-4-11).

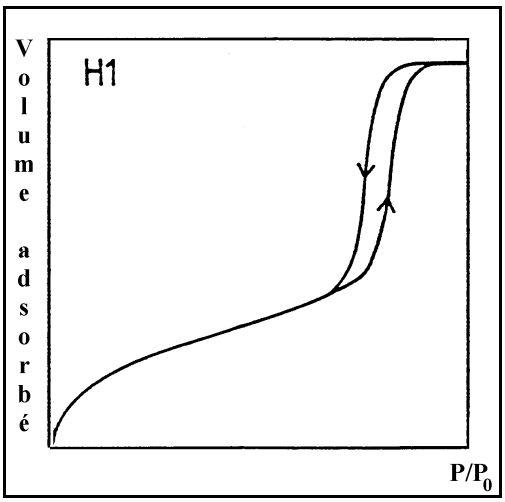


Figure I-4-11: hystérésis de type H1 visible sur les isothermes de matériaux possédant des pores cylindriques (le plus répandu)

3-2 - INTERPRETATION DES ISOTHERMES

3-2-1 - Théorie de Brunauer, Emmet et Teller ou théorie B.E.T. [BRUNAUER et al., 1938]

Brunauer, Emmet et Teller (1938) se sont appuyés sur la démonstration de la cinétique du processus d'adsorption proposée par Langmuir.

3-2-1-1 - Modèle de Langmuir

Ce modèle permet de décrire l'isotherme de type I. L'idée de Langmuir est que la masse de gaz adsorbé par unité de surface du solide tend vers une limite lorsque la pression du gaz devient très grande. Dans ces conditions limites, le solide est recouvert d'une couche monomoléculaire de gaz. Si on appelle θ, la fraction de surface recouverte de molécules physisorbées, (1-θ) représente la surface libre. On peut relier θ et les valeurs V et V_m: V est le volume de molécules adsorbées et V_m est le volume d'une monocouche qui recouvrirait toute la surface.

$$\theta = \frac{V}{V_m} \qquad \text{(I-4-10)}$$

La vitesse d'adsorption v_a est proportionnelle à la surface libre (1-θ), à la pression P et à la constante d'adsorption K_a, la vitesse de désorption v_d est proportionnelle à la surface couverte θ et à la constante de désorption K_d. Lorsque l'équilibre d'adsorption est obtenu, le nombre de molécules s'adsorbant à la surface 1-θ par unité de temps est égal au nombre de molécules qui quittent la surface par unité de temps (figure 1-4-12) :

$$K_a(1-\theta)P = K_d\theta \qquad \text{(I-4-11)}$$

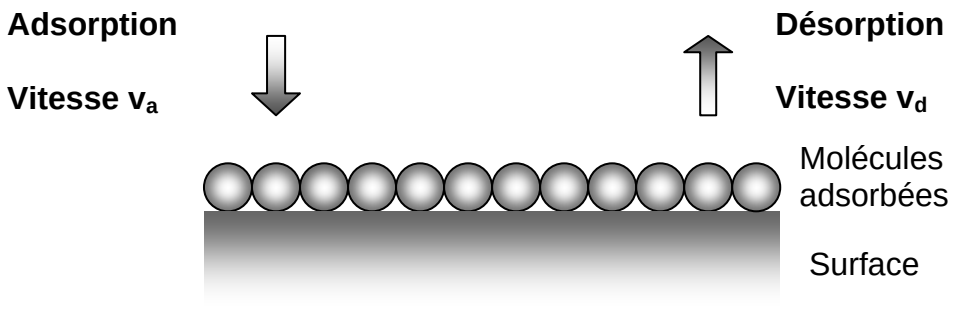


Figure I-4-12 : adsorption d'une monocouche selon le modèle de Langmuir

On peut exprimer cette relation, en posant:

$$b = \frac{K_d}{K_a} \qquad \text{(I-4-12)}$$

$$(1-\theta)P = b\theta \qquad \text{(I-4-13)}$$

Cette expression peut également se mettre sous la forme :

$$\frac{P}{V} = \frac{P}{V_m} + \frac{b}{V_m} \qquad \text{(I-4-14)}$$

La pente de P/V en fonction de P donne V_m, ce qui permet de déterminer la surface spécifique connaissant la surface occupée par une molécule adsorbée.

Ce modèle ne s'applique que dans le cas où la surface est homogène et plane. Dans le cas contraire, la présence de défauts ou de trous provoque une adsorption multicouche.

3-2-1-2 - Théorie B.E.T.

Brunauer, Emmett et Teller ont proposé un modèle en 1938 pour expliquer l'isotherme de type II. La théorie B.E.T qui s'inspire de la théorie de Langmuir suppose que chaque couche adsorbée est un site d'adsorption pour une deuxième couche [BRUNAUER et al., 1938].

La vitesse d'adsorption est proportionnelle à l'aire de la couche précédente (S_0, S_1,…, S_i) et à la pression du gaz P; S_0 étant la surface libre et S_i, la surface couverte par la ième couche:

$$v_{ai} = k_{ai} P S_{i-1} \qquad \text{(I-4-15)}$$

La vitesse de désorption est proportionnelle au nombre de molécules désorbées et à l'aire des couches désorbées. La désorption est un processus activé dont l'énergie d'activation est E_1 pour la première couche adsorbée et E_i pour la ième:

$$v_{di} = k_{di} S_i = A_i e^{-\frac{E_i}{RT}} S_i \qquad \text{(I-4-16)}$$

Il existe un équilibre permanent entre la vitesse d'adsorption et la vitesse de désorption, c'est-à-dire que la vitesse de condensation des molécules de la phase gazeuse sur les molécules déjà adsorbées de la première couche est égale à la vitesse d'évaporation des molécules de la seconde couche.

L'équation B.E.T. résulte en particulier de l'hypothèse selon laquelle la première couche est réellement adsorbée à l'opposé des autres couches. Ceci se traduit par une énergie d'adsorption qui, pour les couches au-delà de la première couche, reste constante et égale à l'énergie de liquéfaction du gaz. Cette équation (dont l'établissement est détaillé en annexe 8) peut être exprimée sous la forme suivante:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C}\frac{P}{P_0} \qquad \text{(I-4-17)}$$

où - V_m est le volume de gaz (rapporté aux conditions normales de T et P) adsorbé pour réaliser une monocouche sur la totalité de la surface de l'adsorbant.

- C est une constante telle que: $C \approx e^{\frac{(E_1 - E_L)}{RT}}$ avec E_1, l'énergie d'adsorption de la première couche et E_L, l'énergie de liquéfaction du gaz. Brunauer pense que cette équation n'est valable que dans l'intervalle $0{,}05<P/P_0<0{,}35$. C'est en effet dans cet intervalle que se forment les premières couches d'adsorption sans aucune perturbation par des effets capillaires.

La représentation graphique de l'équation de B.E.T. en fonction de la pression relative P/P_0 nous fournit la valeur de V_m, qui est le volume nécessaire pour recouvrir d'une monocouche, la totalité de l'adsorbant (figure I-4-13). La pente de la courbe et l'ordonnée à l'origine fournissent les valeurs de C et de V_m.

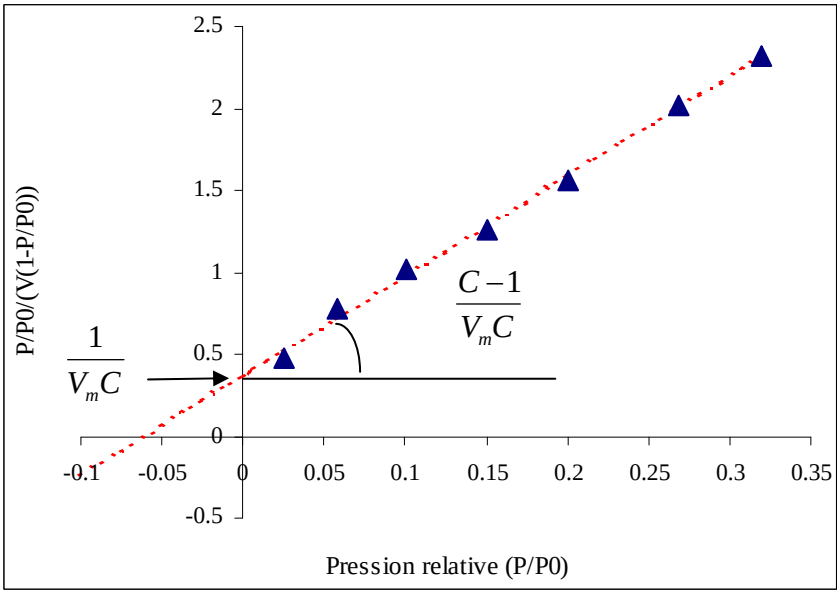


Figure I-4-13: détermination des paramètres V_m et C

Connaissant l'aire occupée par une molécule d'azote adsorbée, il suffit de déterminer le nombre de molécules d'azote correspondant à V_m et de la multiplier par cette valeur pour obtenir l'aire de la surface développée par l'adsorbant étudié:

$$S = \frac{V_m}{V_{mol}} N_A \sigma_M \qquad \text{(I-4-18)}$$

où

- σ_M est la surface occupée par une molécule adsorbée. Dans le cas de mesures à l'azote à 77,35K, σ_M est pris par convention égal à.16,2Å^2;

- V_m, le volume d'une monocouche adsorbée,

- V_{mol}, le volume d'une mole de gaz dans les conditions normales de pression et de température: V_{mol} = 22414 cm^3/mol

- N_A est le nombre d'Avogadro

La surface spécifique, exprimée en m^2/g, est donc rapportée à un gramme d'absorbant.

La surface spécifique B.E.T., S_{BET} fait l'objet d'une convention de calcul de la surface spécifique d'un solide. L'équation B.E.T. permet, en fait, de rendre compte des isothermes de type I et II sur tout le domaine de pression et des isothermes IV à faibles pressions relatives. Pour de plus grandes pressions relatives, l'existence d'un plateau signifie le remplissage de pores à une pression inférieure à la pression P_0 de saturation de l'adsorbable.

3-2-2 – Théorie de BARRETT, JOYNER et HALENDA ou théorie B.J.H. (1951)

3-2-2-1 - Relation de Kelvin (Condensation capillaire)

La condensation capillaire est régie par la relation de Kelvin entre un pore de rayon r_K, rempli de condensât et la pression d'équilibre du gaz P/P_0 correspondante :

$$r_K = \frac{-2\gamma V_l \cos\theta}{RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \qquad \text{(I-4-19)}$$

Avec:

- γ = tension superficielle de l'adsorbable liquide à la température de l'adsorption (pour l'azote, 0,00885J/m^2);

- V_l = volume molaire liquide de l'adsorbable (pour l'azote, 34,65cm^3) ;

- θ = angle de mouillage sur le matériau (= 0 pour l'adsorption de N_2 à 77,4K);

- R = constante des gaz;
- T = température de l'adsorption (77,4K)

Dans le cas de pores cylindriques ouverts aux deux extrémités, le ménisque formé lors de l'adsorption sera de type cylindrique. Lors de la désorption, le ménisque sera de type hémisphérique à chaque extrémité du pore. Dans la phase de remplissage, le gaz «voit » donc le pore cylindrique, vide de condensât, dont le rayon fait intervenir le rayon du cylindre mais aussi le « rayon » infini de la génératrice du cylindre (voir figure I-4-14). Un pore de rayon r se videra donc à une pression plus faible que celle à laquelle il s'est rempli. Cette caractéristique se manifeste sur l'isotherme, par l'existence d'une boucle d'hystérésis.

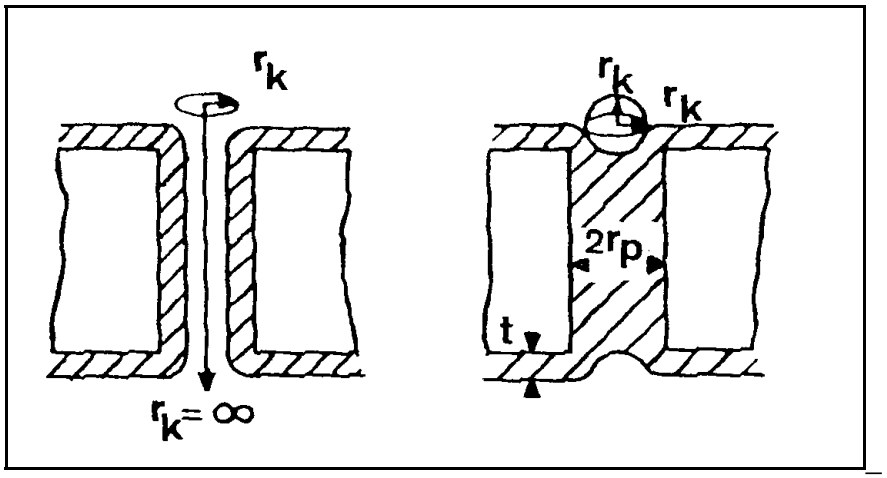


Figure I-4-14 : adsorption puis condensation capillaire (à gauche) – désorption (à droite)

3-2-2-2 – Méthode B.J.H.

Il existe plusieurs méthodes pour calculer la répartition des pores. Nous ne citerons que celle proposée par Barrett, Joyner et Halenda que nous utiliserons pour traiter les résultats expérimentaux [BARRETT et al., 1951].

La branche de désorption d'une isotherme est découpée en n intervalles : P_{n-1}/P_0, P_n/P_0… Au cours de chaque étape de désorption, la quantité d'adsorbable perdu en relation avec la taille moyenne de pore vidé est ainsi comptabilisée. Les pores sont supposés cylindriques. L'équilibre entre la phase gazeuse et la phase adsorbée durant la désorption est déterminé par deux mécanismes :

- la condensation capillaire ;
- l'adsorption multimoléculaire sur les parois des pores

Le condensât sort du pore à une pression relative particulière liée au rayon du cœur du pore par la relation de Kelvin . Le rayon est d'autant plus petit que la pression relative est basse. Quand le condensât correspondant au rayon r_K est désorbé, il subsiste sur les parois une couche constituée de gaz adsorbé. Son épaisseur diminue à chaque étape de la désorption.

Le rayon réel du pore r_{Pn} est donc égal à la somme du rayon de Kelvin r_{Kn} et de l'épaisseur t_n du film adsorbé :

$$r_{Pn} = r_{Kn} + t_n \qquad \text{(I-4-20)}$$

Ainsi lorsque l'on passe de la pression relative P_{n-1}/P_0 à la pression relative suivante plus faible P_n/P_0, on mesure un volume de gaz désorbé ΔV_n correspondant à cette baisse de pression.

$$\Delta V_n = V_{Cn} + V_{tn} \qquad \text{(I-4-21)}$$

- V_{Cn} est le volume de gaz provenant de la vidange des pores de rayon de Kelvin moyen $\bar{r}_{Kn} = \frac{r_{Kn} + r_{Kn-1}}{2}$. Les rayons de Kelvin r_{Kn} et r_{Kn-1} correspondent respectivement aux pressions relatives P_n/P_0 et P_{n-1}/P_0.

-V_{tn} est le volume de gaz relatif à la diminution $\Delta t_n = t_n - t_{n-1}$ de l'épaisseur t du film adsorbé à la surface des pores vidangés lors des étapes précédentes.

L'équation de B.J.H. est utilisée pour des pores de diamètre compris entre 2 et 50nm d'après la relation de Kelvin (soit une pression relative comprise entre 0,623 et 1)

Il arrive que la valeur de la somme des surfaces internes des pores $\sum A_{Pn}$ soit très éloignée de celle de la surface spécifique BET, S_{BET} :

$$\sum A_{Pn} \neq S_{BET} \qquad \text{(I-4-22)}$$

Cette différence signifie que les hypothèses ne sont pas valides, en particulier, les calculs sont basés sur l'existence des pores cylindriques, ce qui n'est pas toujours valable. La comparaison entre la surface spécifique BET et la somme cumulée obtenues par la méthode B.J.H. peut alors fournir des indications sur la forme des pores :

si $\sum A_{Pn} > S_{BET}$, les pores peuvent être soit de forme cylindriques mais fermés à une extrémité, soit ouverts aux deux extrémités et posséder des parties importantes séparées par des étranglements, soit enfin être en forme d' « encrier ».

si $\sum A_{Pn} < S_{BET}$, les pores contiennent de nombreuses cavités sphéroïdales. Une très grande différence entre les deux surfaces indique généralement la présence de micropores dans le solide.

On trouvera des explications complémentaires sur la théorie BJH en annexe 9.

PARTIE II : MISE EN ŒUVRE DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

CHAPITRE 1

PREPARATION DES ECHANTILLONS

1 - Monolithe

1-1 - Préparation des verres

Les compositions et les propriétés élémentaires (densité et indice de réfraction) des verres utilisés sont données dans l'annexe 1. Les verres binaires sont découpés en lamelles rectangulaires de 1mm d'épaisseur. Les lamelles sont ensuite polies sur une face et dépolies sur l'autre. Le dépoli vise à éliminer la réflexion sur la seconde face de l'échantillon lors des mesures ellipsométriques. Cette réflexion pourrait, en effet s'ajouter à la réflexion sur la première face et viendrait de ce fait perturber l'analyse optique. Le polissage de la première face permet d'obtenir un état de surface de très bonne qualité optique afin de réaliser des mesures précises que ce soit en MEB-EDS, ellipsométrie ou encore en SIMS.

Le polissage est effectué, sous eau, avec des feuilles chargées en SiC ou en poudre diamantée. Il est fini sous alcool avec un drap enduit de particules diamantées de 3µm.

Les lamelles subissent deux types de nettoyage. Elles sont d'abord dégraissées dans une solution de mélange sulfochromique. Elles sont ensuite trempées dans l'alcool et soumises à un bain d'ultrasons pendant 30 mn. Les lames sont enfin séchées et conservées à l'abri de l'humidité dans un dessiccateur.

1-2 - Conditions de corrosion

1-2-1 - Solution lixiviante

La solution utilisée est de l'acide chlorhydrique. La concentration initiale est de 1mol.l^{-1} environ. En réalité, le pH mesuré se situe entre 0,19 et 0,21 à une température de 22°, ce qui correspond à une molarité de 0,8mol.l^{-1}. La forte concentration en ions H^+ permet de favoriser le mécanisme d'échange ionique par rapport au mécanisme de dissolution du réseau vitreux. Nous avons également utilisé des solutions plus diluées, de pH=0,5 pour la corrosion du verre à vitre.

1-2-2 - Rapport S/V

Le rapport S/V correspond à la surface S de l'échantillon mis en contact avec un volume V de solution corrosive. Nous avons choisi des rapports S/V assez faibles afin d'éviter

les phénomènes de saturation de la solution ; cela permet d'étudier le phénomène d'échange ionique essentiellement :

- pour une étude préliminaire sur le verre à vitre, S/V=0,4 cm^{-1} ;
- pour les verres binaires moins durables, S/V=0,1cm^{-1}

Les dimensions des lames sont ajustées pour obtenir les rapports S/V préalablement choisis. Cette opération s'effectue par simple clivage de l'échantillon suivant un trait tracé avec une pointe de diamant.

1-2-3 - Température

Les verres ont été corrodés à 20°C et 60°C. En effet, si la corrosion suit une loi d'Arrhénius, lorsque la température augmente, alors un saut de 40°C permet d'amplifier le phénomène de corrosion par un facteur dépendant de l'énergie d'activation de la diffusion des espèces mobiles.

1-2-4 - Durée de lixiviation

La durée de lixiviation est peu étalée dans le temps car on s'intéresse essentiellement à la corrosion à court terme. Les temps de corrosion s'échelonnent entre 30 minutes et 72 heures pour les verres binaires et ternaire et jusqu'à 7 jours pour le verre à vitre.

1-2-5 - Séchage

L'analyse des couches d'altération nécessite de passer par une étape de séchage, sauf dans les rares cas d'analyse « in-situ ». Le séchage constitue alors une étape importante car suivant le procédé utilisé, on peut assister à une véritable modification tant structurale que texturale de la couche altérée [FILLET 1984].

1-2-5-1 - Séchage classique

Le séchage classique consiste à laisser sécher à l'air libre l'échantillon lixivié, une fois sorti du bain. L'évaporation du solvant, dans les conditions de séchage classique, peut provoquer l'altération de la couche lixiviée par création de contraintes capillaires. En effet, lors du retrait du solvant, une interface liquide-gaz va apparaître dans les pores de la couche. Cette interface, du fait de la tension superficielle du solvant, exerce sur les parois des pores des forces considérables, supérieures à la résistance mécanique du matériau.

1-2-5-2 – Séchage hypercritique

Il existe plusieurs méthodes pour réduire l'effet des contraintes capillaires. L'une d'entre elles consiste à annuler la tension superficielle du solvant par élimination de l'interface liquide-gaz.

Cette condition est réalisée dans le cas du séchage hypercritique. Ce type de séchage consiste à évacuer le solvant pour une pression et une température situées au-delà de son point critique. Dans le diagramme pression-température du solvant, ce point constitue la limite au-delà de laquelle, l'état gazeux et l'état liquide ne sont plus discernables, il y a disparition de l'interface gaz-liquide. Le séchage hypercritique est réalisé en chauffant l'échantillon sous pression dans un autoclave jusqu'à ce que le point critique du solvant soit dépassé.

Séchage hypercritique à l'alcool

Le protocole de séchage des gels élaborés par voie sol-gel est bien connu [WOIGNIER 1984]. La température atteint 300°C et la pression dépasse les 150bars. Les valeurs citées tiennent compte de la présence éventuelle d'eau dans les couches d'altération. Elles correspondent donc à un mélange binaire eau-éthanol (tableau II-1-1).

Solvants	Eau	Ethanol	Mélange
Température critique (°C)	375	240	300
Pression critique (bars)	220	63	150

Tableau II-1-1 : points critiques de l'eau et de l'éthanol

Séchage hypercritique au CO_2

Un séchage hypercritique au CO_2 est préférable au séchage hypercritique à l'alcool. En effet le point critique du CO_2 est beaucoup plus bas que celui du mélange binaire eau-éthanol; il se situe à une température de 31°C et une pression de 73 bars. Il suffit donc de chauffer l'autoclave à une température de 50°C et de monter à une pression de 95 bars pour réaliser un séchage sans contrainte capillaire ni risque de modification de la structure de la couche. Un balayage gazeux préalable de trois heures, à 0°C et 60 bars permet d'éliminer l'alcool présent dans l'échantillon.

1-2-6 – Protocole opératoire

1-2-6-1 - Echantillons destinés à être analysés après séchage

Toutes les lamelles de verre de même composition sont immergées dans la même solution lixiviante (figure II-1-1). Une lixiviation individuelle produit, en effet, des résultats peu comparables [ADVOCAT 1991]. Les lamelles sont placées dans un pot en téflon ou « nalgène », disposées verticalement sur un support en téflon (figure II-1-1). Ce dispositif diminue le dépôt de produits de lixiviation à la surface de l'échantillon. Pour les traitements à

60°C, la solution lixiviante est placée au préalable dans l'étuve pour atteindre la température désirée.

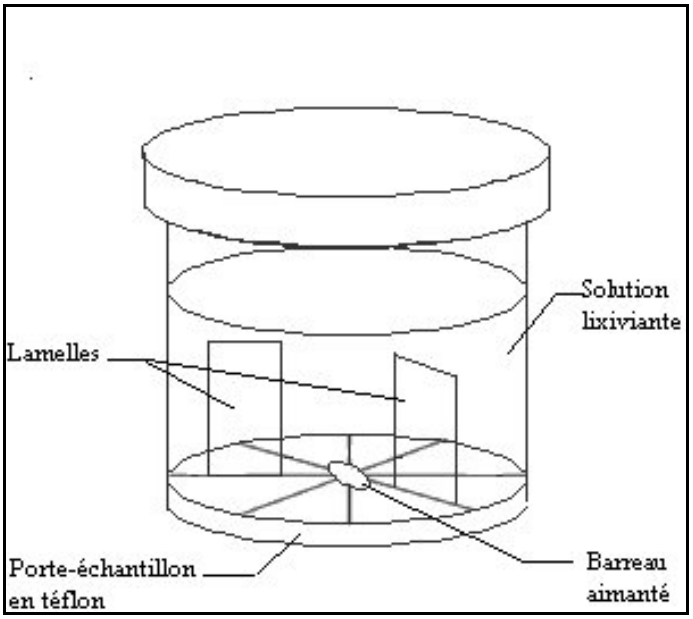


Figure II-1-1 : conditions de lixiviation

A intervalle de temps déterminé, une lamelle est retirée du bain, et immédiatement plongée dans de l'eau distillée. La lamelle est donc rincée à l'eau distillée, puis à l'éthanol. Si la lame ne doit pas subir de séchage hypercritique, elle est maintenue verticalement jusqu'à évaporation complète de l'alcool. Elle est alors entreposée dans un dessiccateur, en attendant d'être analysée. Dans le cas contraire, la lamelle est, après l'étape de rinçage, conservée dans de l'éthanol pur jusqu'à l'étape de séchage hypercritique. On procède, également à un prélèvement de solution de manière à conserver le rapport S/V. Les solutions de lixiviation prélevées à chaque échéance sont conservées pour une analyse chimique par absorption atomique (spectrométrie d'absorption atomique).

1-2-6-2 - Echantillons destinés à être analysés pendant le phénomène de lixiviation (analyse ellipsométrique in-situ)

Le bac de lixiviation est placé sur la platine porte-échantillon de l'ellipsomètre. Il est constitué d'une boîte en nalgène, dans laquelle on peut glisser des plaques en téflon pour ajuster le niveau et conserver ainsi un rapport S/V de 0,1cm^{-1}. La corrosion se déroule à une température de 22°C, qui est la température de bon fonctionnement de l'ellipsomètre.

Les solutions ne sont pas agitées pour des raisons d'encombrement du dispositif de mesure et pour ne pas perturber la mesure par les vibrations produites. La mesure ellipsométrique débute dès la mise en solution de l'échantillon. Comme le nombre de photons

réfléchis est faible, la mesure dure entre une heure et demi et deux heures suivant la qualité optique de la surface du verre. La durée totale de lixiviation que nous avons étudiée dépend donc de la durabilité du verre : le verre Na8K8 est corrodé 59h10, le verre Na17(2), 54h30 et le verre K15, 31h20. En fin d'analyse le verre est lavé plusieurs fois à l'eau distillée et ensuite à l'alcool. On remplace alors l'acide par de l'alcool dans le bac de lixiviation. De nouvelles mesures sont alors effectuées sur le système verre/alcool. Enfin une fois le verre séché par voie hypercritique au CO_2 , on réalise une mesure du verre corrodé, à l'air, comme on l'avait fait sur le verre encore sain. Parallèlement, on fait une mesure sur les bains d'acide chlorhydrique avant et après corrosion. Les solutions seront également analysées par spectrométrie de flamme.

2 - Poudre

2-1 - Granulométrie et nettoyage

La poudre est obtenue par broyage au mortier d'agate. Un broyage mécanique a également été testé mais on a remarqué que la poudre était contaminée par des particules métalliques provenant du broyeur. La poudre est ensuite tamisée à 100µm. La poudre finale est récoltée au rebut sur tamis de 80µm.

Le nettoyage de la poudre consiste, premièrement, à retirer les particules d'acier inoxydable provenant des tamis. Ceci se fait par passage d'un aimant dans la poudre. Après élimination des particules métalliques, on lave la poudre dans un bain d'alcool. Les fines sont aspirées à l'aide d'une pipette de Pasteur. Le lavage et l'aspiration sont répétées jusqu'à ce que l'on n'observe plus de fines. La poudre est alors séchée à l'étuve.

2-2 - Conditions de corrosion

Les conditions de corrosion sont identiques à celles fixées pour les lamelles. Ceci permettra des comparaisons cohérentes des résultats.

2-3 - Rapport S/V

La connaissance de la surface spécifique de la poudre de verre non corrodé permet de respecter un rapport S/V de $0,1 cm^{-1}$. On peut en effet déterminer le volume de solution d'acide chlorhydrique correspondant à une certaine quantité de poudre dans les conditions de rapport S/V que nous avons choisies. La mesure de la surface spécifique est réalisée par BET utilisant le krypton.

2-4 - Température

Un volume poreux important est nécessaire pour réaliser des mesures précises d'absorption-désorption d'azote. C'est pourquoi, seule une température de 60°C, susceptible de favoriser la formation d'une couche très poreuse, sera testée.

2-5 - Séchage

Le séchage de la poudre par voie hypercritique a nécessité la réalisation d'une cellule pour faciliter l'échange CO_2 / alcool sans perte d'échantillon. Cette cellule est constituée d'un corps tubulaire en verre(figure II-1-2). A ses extrémités sont placées deux grilles circulaires découpées dans un tamis de 50µm. Les grilles sont fixées à l'ensemble par l'intermédiaire de bagues serrées sur des joints en téflon.

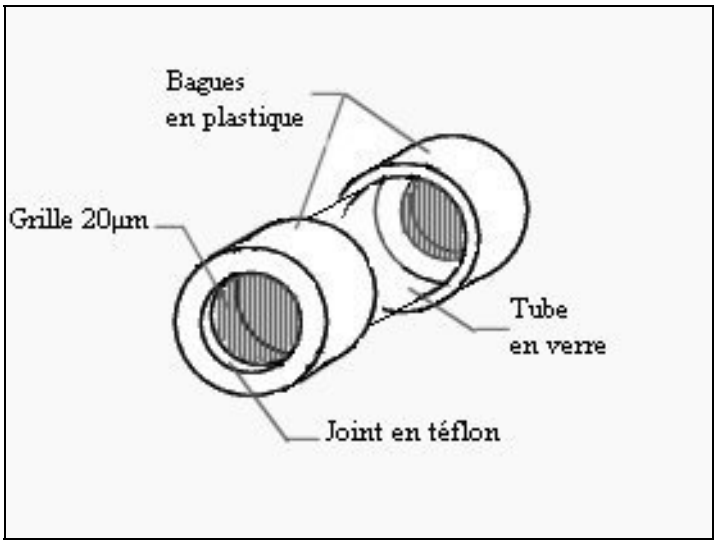


Figure II-1-2 : schéma de la cellule de séchage

2-6 – Résumé

La poudre est versée dans un pot « nalgène » contenant un volume de solution lixiviante adéquat pour satisfaire la condition $S/V=0,1cm^{-1}$. La solution est agitée par l'intermédiaire d'un barreau aimanté et d'un agitateur magnétique étuvable. Lorsque le délai de corrosion choisi est atteint, l'ensemble (solution et poudre) est filtré sur un büchner, sans découvrir la poudre. Celle-ci est rincée plusieurs fois, à l'eau distillée d'abord, puis à l'éthanol (95%) pour stopper la corrosion et enfin à l'éthanol pur pour éliminer toute trace d'eau. La poudre est conservée dans l'alcool jusqu'à l'étape de séchage hypercritique.

CHAPITRE 2

ELLIPSOMETRIE

1 - Description de l'ellipsomètre

L'appareillage est constitué d'un ellipsomètre spectroscopique SOPRA ES4M à polariseur tournant (figure II-2-1). La gamme spectrale s'étend de 300 à 800nm.

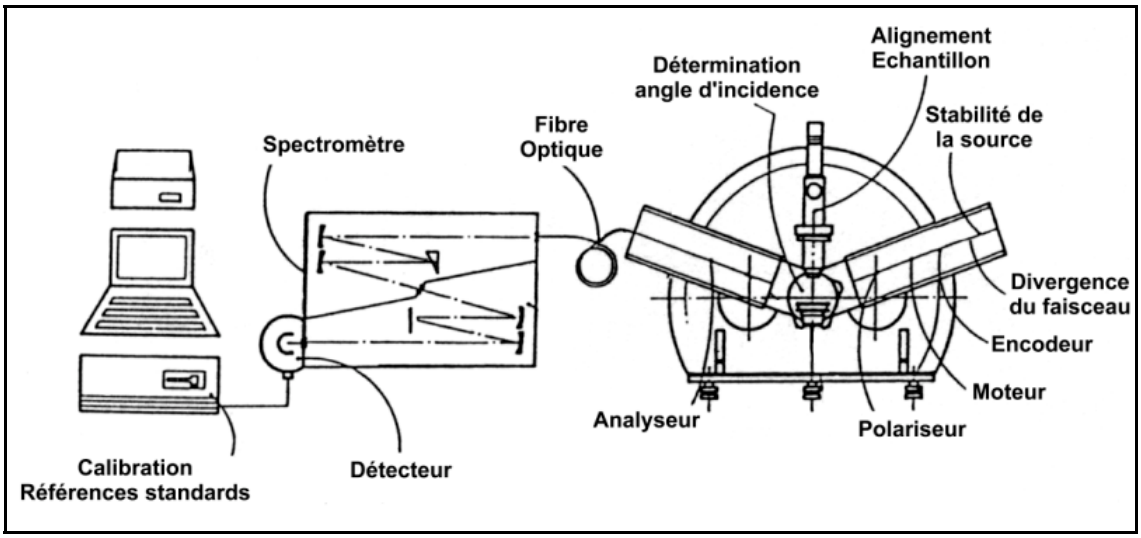


Figure II-2-1 : schéma de l'ellipsomètre SOPRA ES4M

La source est constituée d'une lampe halogène de 50W. La divergence du faisceau est de ± 0.4deg. On peut ajuster manuellement le miroir de collimation de la source.

L'autoscope et le moniteur permettent de visualiser le spot correspondant à la zone mesurée et de vérifier l'alignement de l'échantillon. Celui-ci est réglé par ajustement du porte-échantillon.

Le polariseur et l'analyseur sont montés sur deux bras indépendants. L'angle d'incidence correspond à l'angle formé par le bras du polariseur (ou de l'analyseur) et la normale à la surface de l'échantillon. Le réglage de cet angle est manuel . Il peut varier de 50 à 90°.

La détection du signal mesuré se fait par comptage de photons. Il est possible de régler la fente du spectromètre de manière à obtenir un nombre suffisant de photons (environ 700000)

2 - Traitement des données

Les mesures sont traitées avec les logiciels Elli45 et Winelli de SOPRA. Le logiciel Elli45 permet de réaliser une première exploitation des mesures ellipsométriques effectuées dans l'air. Pour une interprétation plus poussée, il vaut mieux utiliser le logiciel Winelli. Ce logiciel permet de simuler des couches à gradient d'indice, de faire des simulations tridimensionnelles des paramètres tanΨ et cosΔ en fonction de la longueur d'onde, de l'angle d'incidence, de l'épaisseur ou de la composition . Il permet également d'effectuer des calculs relatifs à un milieu ambiant autre que l'air.

3 - Modifications apportées au montage

3-1 - Réalisation de bagues

L'appareil est constitué d'un goniomètre, sur le support duquel sont montés les bras orientables, du polariseur et de l'analyseur. Le réglage de l'angle se fait par immobilisation des bras sur le plan vertical du goniomètre. L'immobilisation est réalisée à l'aide de tiges métalliques au point de fixation correspondant à l'angle choisi.

Ce système est prévu pour des variations de 5° uniquement. Tout travail à l'angle de Brewster est donc impossible. Pour pallier ce problème, des bagues en duralumin ont été disposées sur les tiges métalliques. Ces bagues permettent d'ajuster l'angle d'incidence au degré près. Le tableau II-2-1 résume les caractéristiques des bagues que nous avons employées:

Bague	1	2	3	4
Degré théorique	4°	3°	2°	1°
Epaisseur e (cm)	1,6	1,2	0,8	0,4

Tableau II-2-1 : caractéristiques des bagues

L'utilisation de bagues peut introduire des erreurs sur la valeur véritable de l'angle d'incidence. Comme l'interprétation des résultats nécessite de connaître précisément la valeur de l'angle de mesure, nous avons d'abord étalonné les bagues.

3-2 - Etalonnage des angles

L'étalonnage nécessite de connaître tous les paramètres du système «milieu ambiant/échantillon» mesuré, excepté l'angle. C'est pourquoi, nous avons utilisé les

échantillons-test de SOPRA. Ils sont constitués de wafers de silicium recouverts d'une couche de silice dont l'épaisseur a été étalonnée avec précision (179nm). Ce type de matériau a l'avantage, d'autre part d'être très réfléchissant, ce qui augmente la précision de la mesure.

Principe

On choisit un modèle à une couche constituée d'un substrat en silicium et d'une couche de silice d'épaisseur 179nm (figure II-2-2). On compare alors la réponse ellipsométrique d'un tel système à la mesure expérimentale en faisant varier l'angle d'incidence. La détermination de l'erreur quadratique G (relation I-4-6) facilite la comparaison. Celle-ci est calculée sur le domaine 450-700nm.

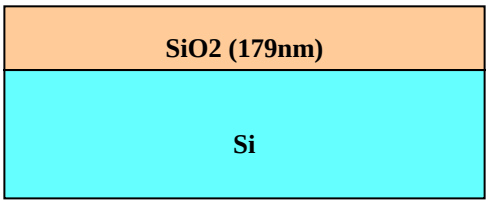


Figure II-2-2 : modèle utilisé pour l'étalonnage des angles

Le tableau II-2-2 indique les valeurs trouvées pour les angles. Ces valeurs correspondent à une erreur G minimale.

On voit que les mesures à 70° et 75° qui pourtant ne nécessitent pas l'utilisation de bagues présentent une erreur de 0,3 degré environ (troisième ligne du tableau "variation d'angle (1)"). Cette variation est due essentiellement à l'épaisseur du capot qui recouvre les bras de l'ellipsomètre. Il faudra donc retirer par la suite les deux capots de manière à faire des mesures fiables et reproductibles. La quatrième ligne (variation d'angle (2)) du tableau donne l'erreur sur la mesure de l'angle introduite exactement par les bagues (on a pris comme référence la mesure à 75° d'angle qui correspond à l'angle de Brewster de l'échantillon).

Angle nominal et numéro des bagues	70°	71°-n°4	72°-n°3	73°-n°2	74°-n°1	75°
Angle obtenu par simulation	69,749	70,645	71,610	72,692	73,759	74,697
Variation d'angle (1)	0,251	0,355	0,390	0,308	0,241	0,303
Variation d'angle (2)	-0,052	0,052	0,087	0,005	-0,062	

Tableau II-2-2 : évaluation des angles

On constate que l'erreur introduite par les bagues se situe en valeur absolue entre 0,005 et 0,09 degré, ce qui pour nos mesures est tout à fait acceptable.

3-3 - Diaphragmes

Dans sa configuration initiale, l'appareil ne peut analyser que des surfaces de 1cm^2 minimum. Si l'on veut étudier des échantillons de dimensions inférieures, il faudra intercaler un diaphragme à la sortie du faisceau, sur le bras du polariseur. Les différents diaphragmes utilisés (d1, d2 et d3) ont respectivement des diamètres de 4, 3 et 2mm. L'emploi d'un diaphragme n'est pas sans incidence sur la mesure, le nombre de photons récoltés étant plus faible, la mesure est plus longue,

Nous avons réalisé une mesure avec et sans diaphragme, sur une lame de type verre à vitre, à un angle de 56° et de 57° (figures II-2-3 A et II-2-3 B). La différence entre la mesure effectuée sans diaphragme et celles réalisées avec les diaphragmes 1, 2, 3 est très faible. On obtient, en effet, en utilisant le modèle à une couche (voir annexe 11), une couche d'épaisseur 8nm et d'indice variant de 1.19 à 1.25. Le détail est rassemblé dans le tableau II-2-3.

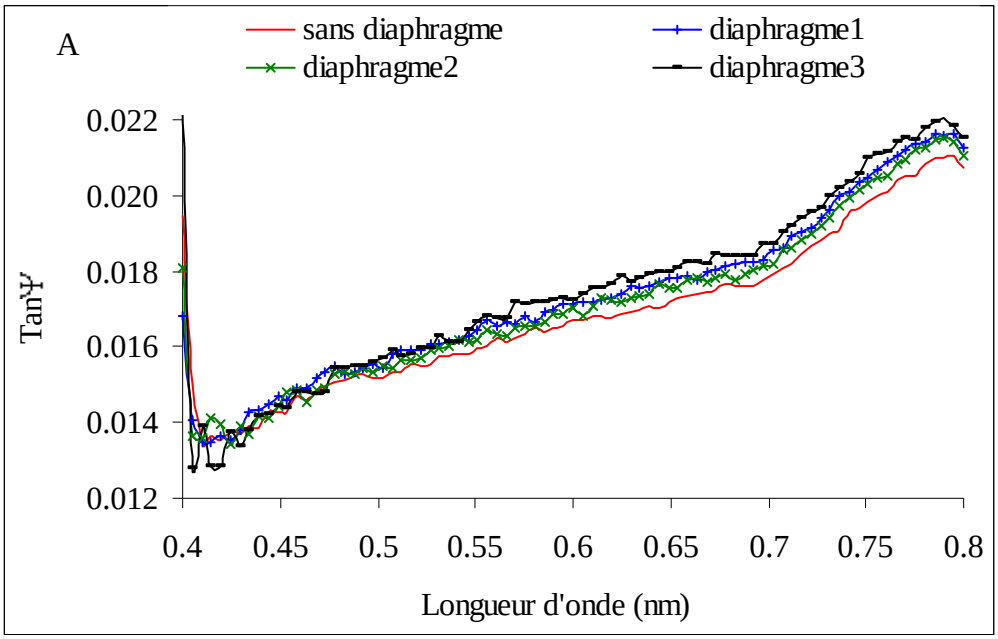


Figure II-2-3-A: mesures ellipsométriques (tan Ψ) sur échantillon de verre non corrodé avec trois diaphragmes différents (57° d'angle)

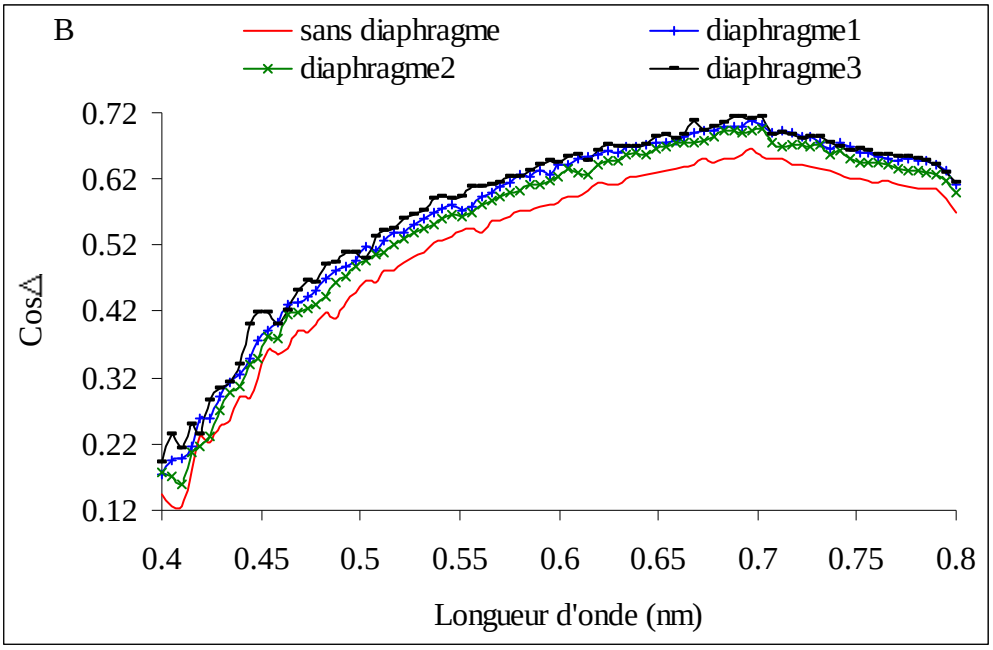


Figure II-2-3 B : mesures ellipsométriques (cosΔ) sur échantillon de verre non corrodé avec trois diaphragmes différents (57° d'angle)

	Sans diaphragme	Diaphragme1	Diaphragme2	Diaphragme3
Indice de la couche	1,2554	1,2299	1,2043	1,1788
Epaisseur la couche (nm)	8	8	8	8

Tableau II-2-3 : influence du diaphragme sur les caractéristiques de la couche de surface d'un verre

La non homogénéité de la zone étudiée est peut-être responsable de ce décalage. En effet, lorsque la surface illuminée présente une non homogénéité en épaisseur, la mesure ellipsométrique correspond à la valeur moyenne de l'intensité réfléchie. Par conséquent, quand on réduit la surface éclairée, en diminuant la taille du spot, alors, la distribution en épaisseur décroît. L'épaisseur de l'aire analysée devient donc de plus en plus homogène. Il se trouve justement que le verre utilisé dans cette expérience présente une couche superficielle naturelle, obtenue par exposition à l'air ambiant.

L'utilisation de diaphragmes conduit donc à un inconvénient : l'expérience dure plus longtemps. Elle apporte aussi un avantage : elle permet de réaliser des mesures sur des échantillons peu homogènes ou de surfaces réduites. Nous avons donc considéré que lorsque leur usage était nécessaire, les résultats qu'ils apportaient étaient cohérents avec l'ensemble des expériences.

3-4 - Mesure dans le bain

L'ellipsomètre, dans sa conformation initiale, ne permet pas de réaliser des mesures de la surface d'un échantillon plongé dans une solution. Nous avons donc dû réaliser un montage qui utilise des fenêtres en silice fixées, par l'intermédiaire de tubes en PVC, à l'extrémité du polariseur et de l'analyseur (figure II-2-4). Par construction, la fenêtre est collée perpendiculairement à l'axe du tube en PVC, donc à l'axe optique.

Le réglage de la position de l'échantillon se fait alors directement par autocollimation, avant la mise en solution dans l'acide, sur le fond de la cuve. Le réglage final est effectué après immersion de l'échantillon par le comptage des photons réfléchis. Cela ne prend que quelques secondes.

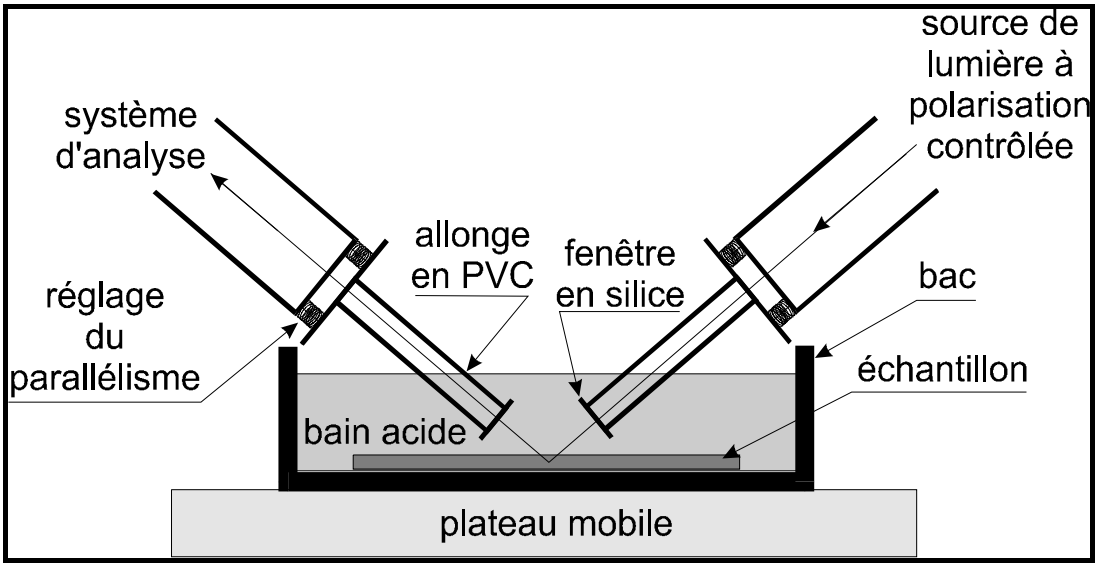


Figure II-2-4 : Montage ellipsométrique utilisé pour les mesures in-situ

CHAPITRE 3

MESURE A LA SONDE IONIQUE

1 - Paramètres de l'analyse

Les expériences sont réalisées avec une sonde IMS4F de la marque CAMECA. On notera que l'angle d'incidence est le seul paramètre que nous n'avons pas pu modifier car il est fixé, par défaut, à 60°. L'accélération primaire est normalement de –12,5kV. Une valeur de –10kV permet de réduire l'impact de pénétration. Le tableau II-3-1 apporte quelques informations supplémentaires sur les conditions d'analyse.

Paramètres	**valeurs**
Appareil	IMS4f (CAMECA)
Vide	10^{-9} mBar
Source primaire	Oxygène négatif (O^-)
Tension accélératrice primaire	-10000V
Tension accélératrice secondaire	4500V
Intensité du courant primaire	0,5 ; 3,65 ; 50 ou 100 nA
Diamètre du faisceau Primaire	2µm
Balayage du faisceau primaire	250*250µm (fréquence 10KHz)
Gate (largeur de la fenêtre)	80%
Offset	-100V
Pouvoir de résolution en masse	400 ou 1000
Angle d'incidence	60°
Grille conductrice	Aluminium (type porte-objet)

Tableau II-3-1 : paramètres de l'analyse à la sonde ionique.

2 - Reproductibilité des analyses

La répétition d'une expérience, dans les mêmes conditions opératoires, permet de mesurer la reproductibilité des analyses effectuées par sonde ionique. Le point d'impact est différent dans chaque cas. Différents types de matériaux ont été testés : un verre à vitre (figure II-3-1), un aérogel de silice densifié (figure II-3-2), un verre binaire (figure II-3-3).

Pour chaque type de matériau, la reproduction de l'analyse fournit des courbes d'allure similaire mais translatées par rapport à l'axe des ordonnées.

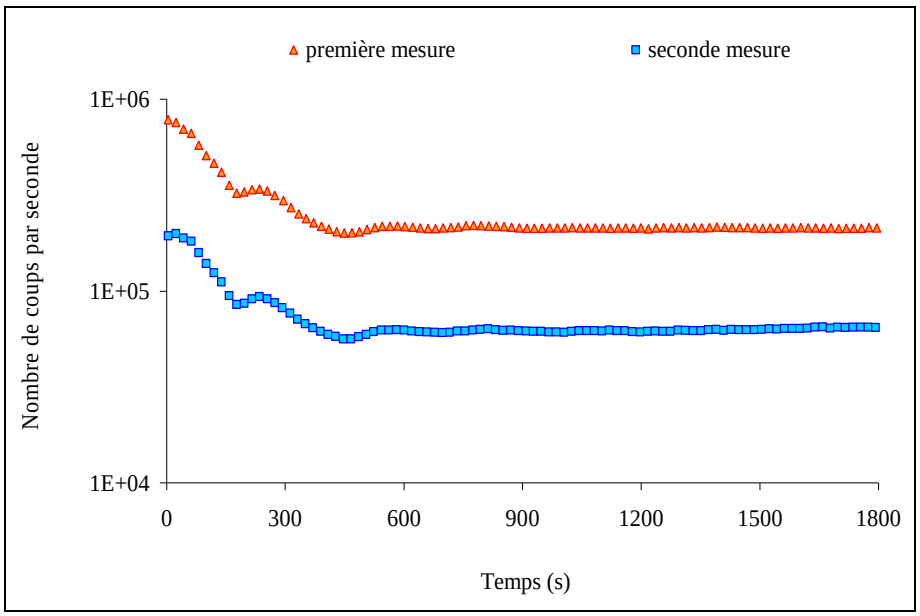


Figure II-3-1 : profils de l'élément sodium dans un verre à vitre corrodé 96h, à 60° et séché par voie hypercritique à l'alcool

Cette particularité est probablement liée à des variations locales de l'évacuation des charges superficielles. Le faisceau primaire s'en trouve perturbé.

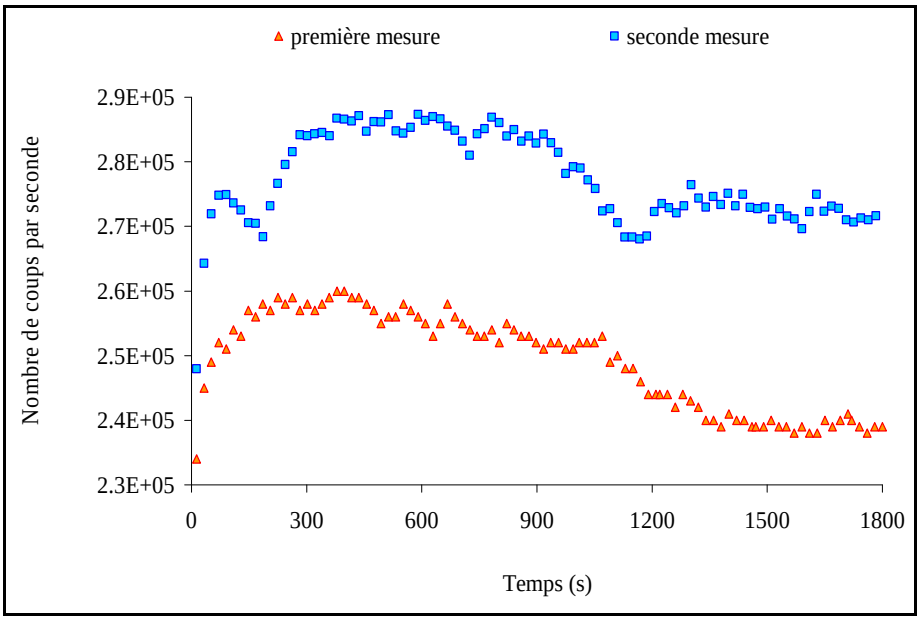


Figure II-3-2 : profils de l'élément silicium dans un aérogel de silice densifié

On a vu, d'autre part, dans la bibliographie, que l'intensité secondaire dépend de nombreux paramètres: intensité primaire, facteur de transmission, taux de pulvérisation, degré d'ionisation, potentiel d'ionisation, température d'ionisation (propre à la matrice)…, et enfin concentration de l'élément étudié dans le matériau.

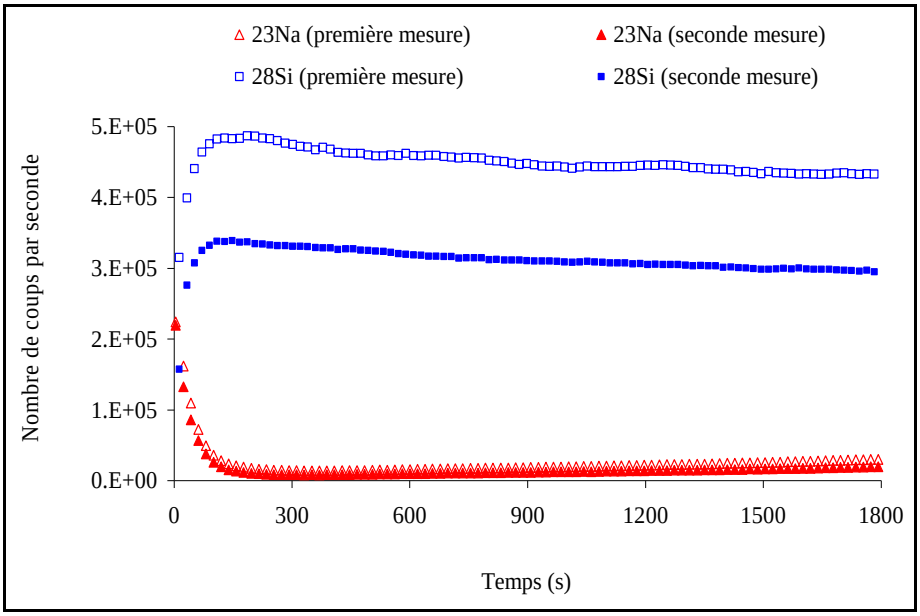


Figure II-3-3 : profils de l'élément sodium et du silicium dans un verre binaire Na9 non corrodé

Les résultats affichés, ici, impliquent que l'analyse par sonde ionique est purement qualitative . La normalisation par rapport à un élément majoritaire de l'échantillon, permettra de s'affranchir des variations qui ne dépendent pas de l'élément. Elle ne permettra, en aucun cas, d'éliminer les problèmes liés à la matrice ou aux conditions d'analyse.

3 - Influence de l'intensité sur le décalage en abscisse

Des courants primaires, d'intensités différentes, ont été appliqués sur un même échantillon. Utilisons par exemple des courants primaires proportionnels entre eux d'un facteur deux. Nous avons déterminé les profils des éléments sodium et silicium dans un verre à vitre, corrodé pendant 96H et séché par voie classique (figure II-3-4). L'analyse est donc d'abord effectuée avec un courant primaire de 100nA. Elle est répétée en un point différent de la surface avec un courant de 50nA.

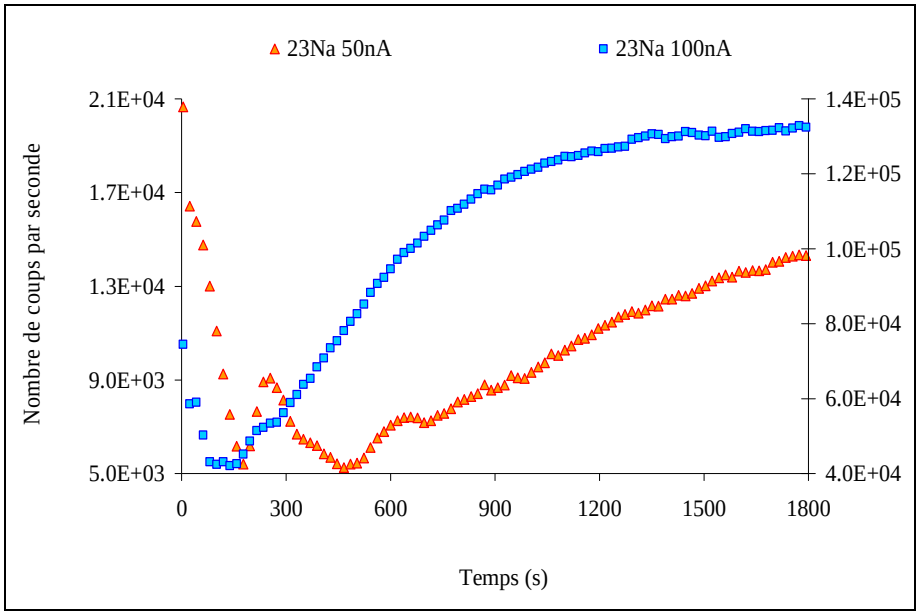


Figure II-3-4 : profils du sodium dans un verre à vitre corrodé, analysé avec une intensité de 50nA (échelle gauche) et de 100nA (échelle droite)

Un décalage en abscisse apparaît lorsque l'on effectue la pulvérisation avec un courant deux fois moindre: la partie décroissante du signal du sodium en début de pulvérisation est plus étendue, le minimum du sodium apparaît pour des temps plus grands. Enfin, on observe que la décroissance du signal du silicium est plus longue (figure II-3-5).

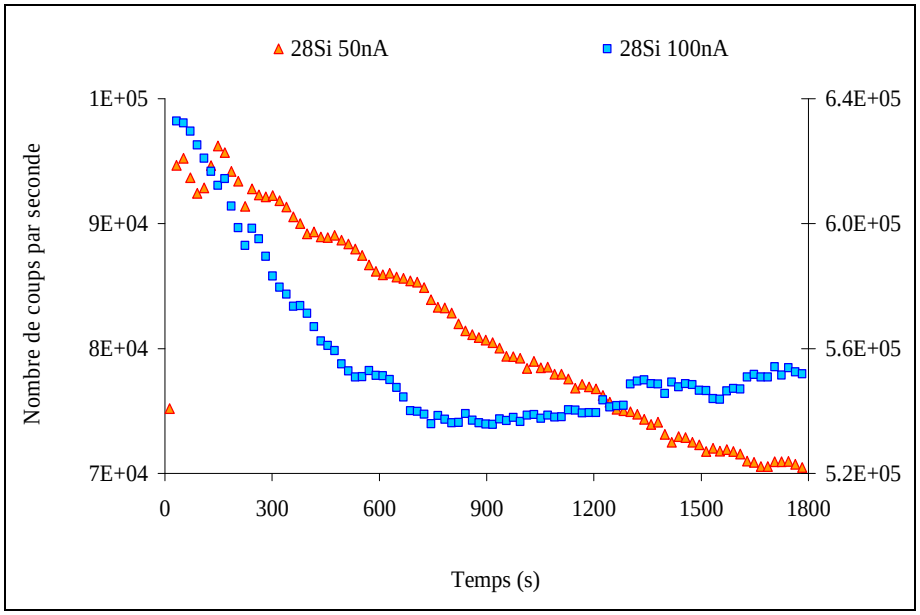


Figure II-3-5 : profils du silicium dans un verre à vitre corrodé, analysé avec une intensité de 50nA (échelle gauche) et de 100nA (échelle droite)

A 50nA, le signal du sodium est plus complexe qu'à 100nA, puisqu'on observe une sorte de bosse entre 200 et 400s de pulvérisation.

La forte valeur du signal du sodium en début d'analyse serait liée soit à une accumulation de sodium à la surface du verre ou encore à un artéfact expérimental. On a vu dans la bibliographie que les artéfacts en début d'analyse traduisent en réalité des variations de concentration liées à l'établissement d'un équilibre de pulvérisation. Cette phase correspond au régime transitoire. Lorsque l'équilibre est atteint, on parle de régime stationnaire. Si cette hypothèse est vraie, on peut dire alors qu'à 50nA, l'établissement de l'équilibre est plus lent qu'à 100nA.

La multiplication de l'intensité par un facteur deux se traduirait donc par une translation du signal vers des temps plus petits et une variation plus rapide des courbes. Plus l'intensité du courant primaire est grande, plus l'établissement du régime stationnaire est rapide. Nous verrons plus loin que le décalage des signaux en fonction de l'intensité du courant primaire est lié à la valeur de la vitesse de pulvérisation qui s'exprime en nm /nA/s.

4 - Influence de l'intensité sur le décalage en ordonnée

On a réalisé le profil de tous les éléments d'un verre à vitre corrodé, en utilisant deux courants différents successifs dans la même analyse : 0,5 nA et 3,65 nA (figure II-3-6).

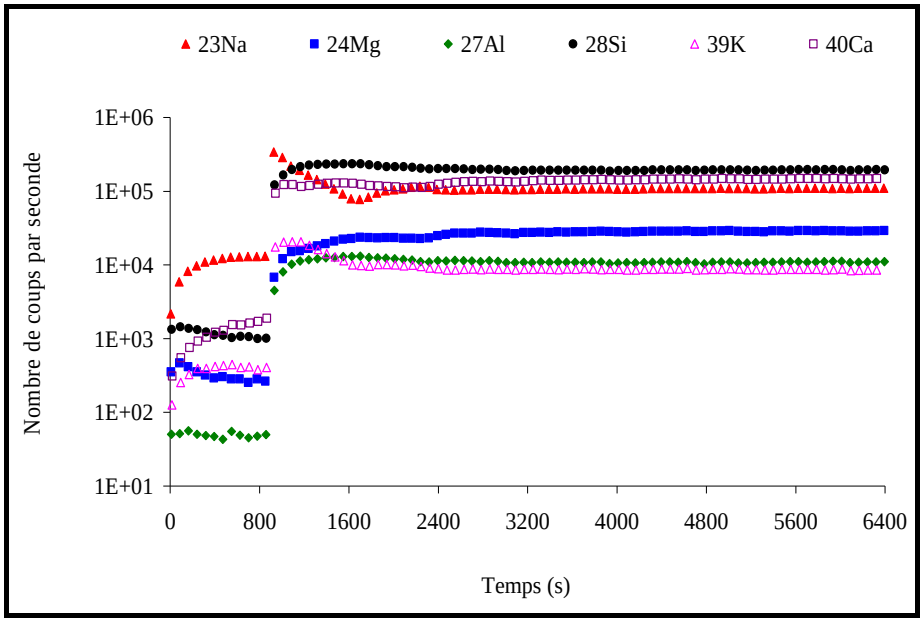


Figure II-3-6 : profils des éléments d'un verre à vitre corrodé, analysé avec une intensité de 0,5nA (partie gauche) et de 3,65nA (partie droite)

La position relative des courbes varie avec l'intensité du courant primaire. Pour une intensité de 0,5nA, les signaux du sodium et du calcium sont supérieurs à celui du silicium. Pour une intensité de 3,65 nA, la réponse du silicium est la plus importante, celle du calcium est supérieure à celle du sodium. Pour une intensité de 0,5nA, les signaux des autres éléments sont classés par degré d'importance, dans l'ordre suivant: potassium, magnésium, et aluminium. Pour une intensité de 3,65nA, le classement est complètement bouleversé: la réponse du magnésium devient supérieure à celle de l'aluminium et du potassium.

Cette expérience met en évidence deux phénomènes importants:

- la relation entre l'intensité du secondaire et l'intensité du primaire (voir annexe 10).
- le taux de pulvérisation qui varie beaucoup d'un élément par rapport à l'autre.

Les différences que nous observons sont donc liées à la valeur de l'intensité du courant primaire et non à l'élément lui-même. La réponse relative d'un élément dépendra alors directement du courant primaire.

D'autre part, la vitesse de pulvérisation augmente avec l'intensité du primaire (voir partie bibliographie). A une intensité de 0,5nA, correspond une vitesse de pulvérisation beaucoup plus faible que celle, liée à une intensité de 3,65nA. La pulvérisation produit, alors, moins d'effets secondaires quand on utilise une faible intensité. Le profil est alors peu altéré par des phénomènes de redéposition ou d'implantation. En revanche, l'expérience dure plus longtemps. On voit qu'au bout de 800 secondes, tous les signaux sont constants, alors que pour le même intervalle de temps, avec une intensité plus forte, on observe des variations liées à la présence d'une couche corrodée.

Cette comparaison est intéressante dans l'objectif du choix du meilleur protocole expérimental. Les couches que nous étudions ont des épaisseurs comprises entre quelques centaines de nm et quelques µm. Si l'on utilise des intensités aussi faibles, les temps de pulvérisation, donc les durées de manipulation risquent d'être trop longs. On sera obligé par la suite d'utiliser des courants primaires supérieurs à ceux-ci, de l'ordre de 100 nA.

5 - Influence du pouvoir de résolution

Le pouvoir de résolution en masse (PR) sert à déterminer la précision avec laquelle les masses sont différenciés. Plus il est élevé, plus la précision de l'analyse sera grande, mais plus l'intensité secondaire sera faible aussi.

On a choisi deux pouvoirs de résolution en masse. L'un relativement faible, égal à 400, additionné d'un offset de –100V et un autre plus grand, égal à 1000, non corrigé. On analyse,

dans ces deux configurations, un verre silicosodocalcique corrodé 96 heures et séché par voie classique. On s'aperçoit que l'allure des réponses est similaire (figure II-3-7). La lecture des réponses est cependant plus facile avec un faible pouvoir de résolution, car l'intensité du secondaire est plus élevée. On effectuera alors toutes les analyses dans cette configuration à savoir un pouvoir de résolution de 400, corrigé par un offset de –100V.

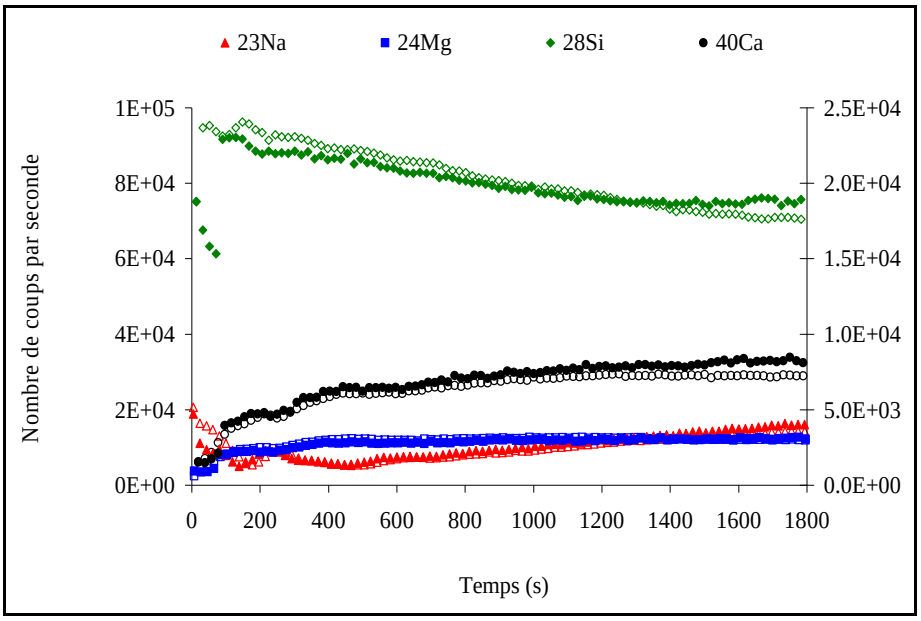


Figure II-3-7 : profils dans un verre à vitre corrodé : (1) PR = 400, offset = –100V : motifs vides – échelle gauche ; (2) PR = 1000 : motifs pleins – échelle droite.

6 - Passage de l'échelle de temps à l'échelle de profondeur

Par commodité nous allons représenter tous les profils en fonction de la profondeur sondée et non plus en fonction de la durée de pulvérisation.

Après repérage du point d'impact sur l'échantillon, la profondeur du cratère engendré par la pulvérisation est mesurée l'aide d'un profilomètre de marque « Datapack ». Cet instrument est constitué d'un stylet qui balaye la surface de l'échantillon. L'aire explorée est visualisée à l'aide d'une caméra reliée à un microscope.

Le stylet est une pointe très fine et très sensible qui permet de mesurer des défauts de surface (creux, bosse). Les résultats des mesures sont données en Å.

Connaissant l'intensité du faisceau primaire, la profondeur du cratère et la durée de l'attaque, on peut calculer la vitesse d'érosion de l'échantillon par l'oxygène primaire. Les expériences réalisées avec une intensité de 50 à 100nA se caractérisent par une vitesse

d'érosion variant de 9.10^{-4} à $1,2.10^{-3}$ nm/nA/s. La variation étant faible, on peut supposer que cette vitesse est identique dans toutes les expériences où l'on a choisi le même mode de séchage. Ce n'est qu'approximativement vérifié (tableau II-3-2).

	Verre sain	Séchage classique		Séchage hypercritique		
Durée lixiviation (H)	0	48	96	48	72	96
Vitesse d'érosion (nm/nA/s)	$1,10.10^{-3}$	$1,07.10^{-3}$	$1,17.10^{-3}$	$1,11.10^{-3}$	$1,1.10^{-3}$	$1,23.10^{-3}$

Tableau II-3-2: vitesse d'érosion pour quelques échantillons analysés

On remarque que cette vitesse a tendance à augmenter avec la durée du traitement de corrosion. On voit également que la valeur de celle-ci est légèrement supérieure lorsque le verre a subi un séchage hypercritique. La nature du séchage influe donc sur la texture du matériau. On remarquera que, dans le cas d'un verre corrodé, la vitesse d'érosion n'est pas constante sur toute la durée de l'analyse. Il faut tenir compte de la présence d'une couche de densité différente à celle du verre sain. C'est pourquoi, il vaut mieux réaliser une mesure du cratère pour chaque analyse.

La pulvérisation a été réalisée avec des valeurs de l'intensité de l'ordre de 50 ou 100nA. Les résultats pour la vitesse d'érosion sont reportés dans le tableau II-3-3 :

	Intensité (nA)	Vitesse (10^3.nm/nA/s)
Verre Na9 non corrodé	50	1,13
	102	1,14
Verre à vitre corrodé 48 heures Séchage classique	51	1,04
	104	1,07
Verre à vitre corrodé 96 heures Séchage classique	52	1,09
	103	1,02

Tableau II-3-3: vitesse d'érosion de quelques échantillons suivant la valeur de l'intensité primaire

On remarque que la valeur de la vitesse d'érosion varie très peu avec l'intensité du courant primaire. On peut également noter que les vitesses varient peu en fonction de la

densité du matériau et suivant une loi qui est globalement en conformité avec les lois classiques (voir partie bibliographique).

On a représenté sur la figure II-3-8 le profil de concentration du sodium dans le verre à vitre corrodé 96heures en fonction de la profondeur. On remarque que les profils obtenus pour les différentes valeurs de l'intensité sont pratiquement confondus, mais ne se superposent pas. La bosse, qui apparaît entre 10 et 20nm de profondeur pour un courant de 50nA est totalement absente du profil pour un courant de 100nA, à la même profondeur.

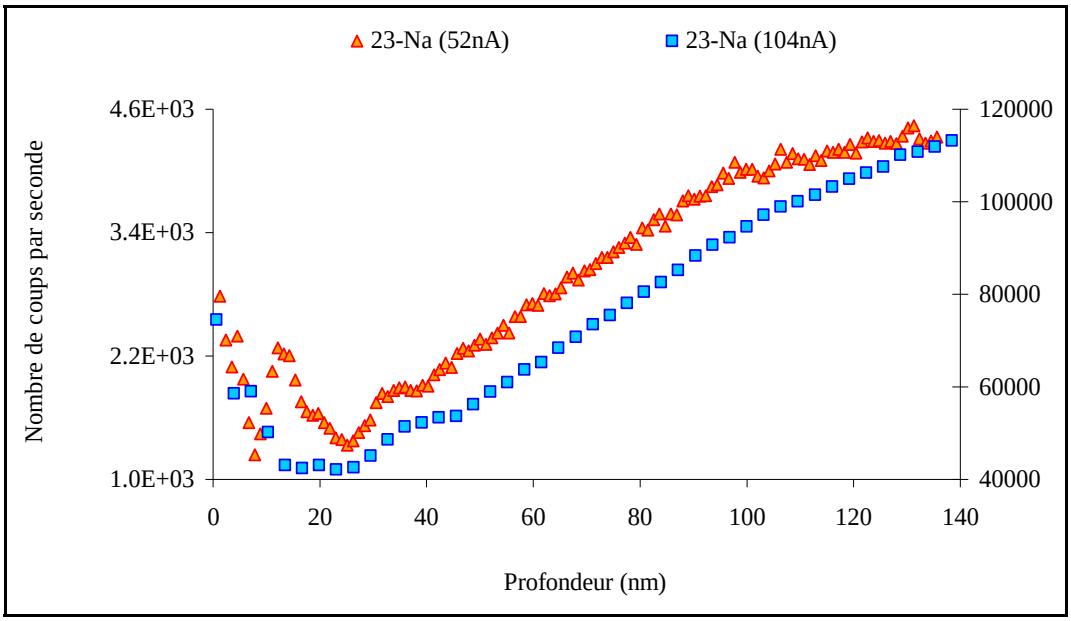


Figure II-3-8 : profils du sodium dans un verre à vitre corrodé, analysé avec une intensité de 50nA (gauche) et de 100nA (échelle droite)

7 – Normalisation par rapport au silicium

La normalisation par rapport au silicium permet de s'affranchir des variations de l'intensité du courant primaire. On a normalisé le signal du sodium dans le verre à vitre corrodé 96heures à 60°C et séché par voie classique. L'observation des courbes obtenues à 50 et 100nA montre que les signaux sont maintenant cohérents en ordonnée : une seule échelle y est nécessaire (voir figure II-3-9). On remarque que la normalisation réduit les décalages en x et en y entre les deux courbes. Le bruit de fond de la courbe à 50 nA est lui aussi amélioré par cette opération.

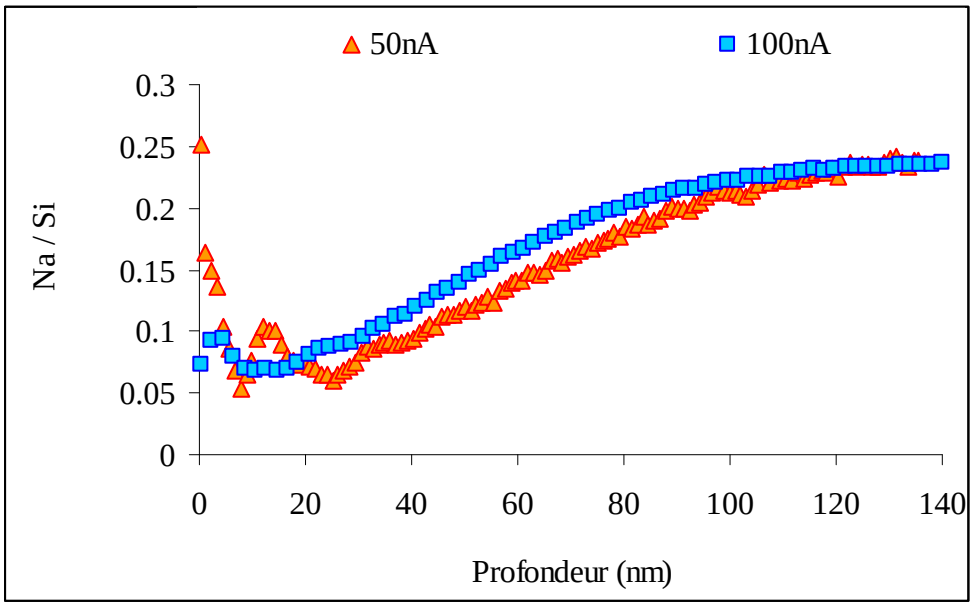


Figure II-3-9 : profils normalisés du sodium dans un verre à vitre corrodé

8 - Influence de la texture du matériau

8-1 - Expérience

Les aérogels de silice sont des matériaux obtenus par gélification dans de l'éthanol d'un composé dérivé de la silice. Ils conservent de cette étape, après séchage hypercritique, une porosité importante. Ils sont constitués essentiellement de silice et d'impuretés que l'on négligera dans l'analyse. L'objectif de l'expérience n'est pas d'établir le profil de concentration de l'aérogel de silice mais de tester l'influence de la texture d'un matériau sur la réponse de l'élément analysé (en l'occurrence le silicium).

On dispose de deux aérogels de densités différentes : ρ=0,44 g/cm^3, ρ=1,138 g/cm^3. Le troisième échantillon est une silice issue de la densification complète d'un aérogel (ρ=2,2 g/cm^3). Cette série d'expérience est réalisée dans le but de comprendre les analyses effectuées, par la suite, sur des verres corrodés. On conserve les mêmes paramètres d'analyse d'un échantillon à l'autre afin de pouvoir comparer les résultats.

8-2 - Résultats

Pour les échantillons les plus denses (2,2 g/cm^3 et 1,138 g/cm^3), la réponse du silicium est relativement constante pour une durée de pulvérisation de 1800 s (figure II-3-10).

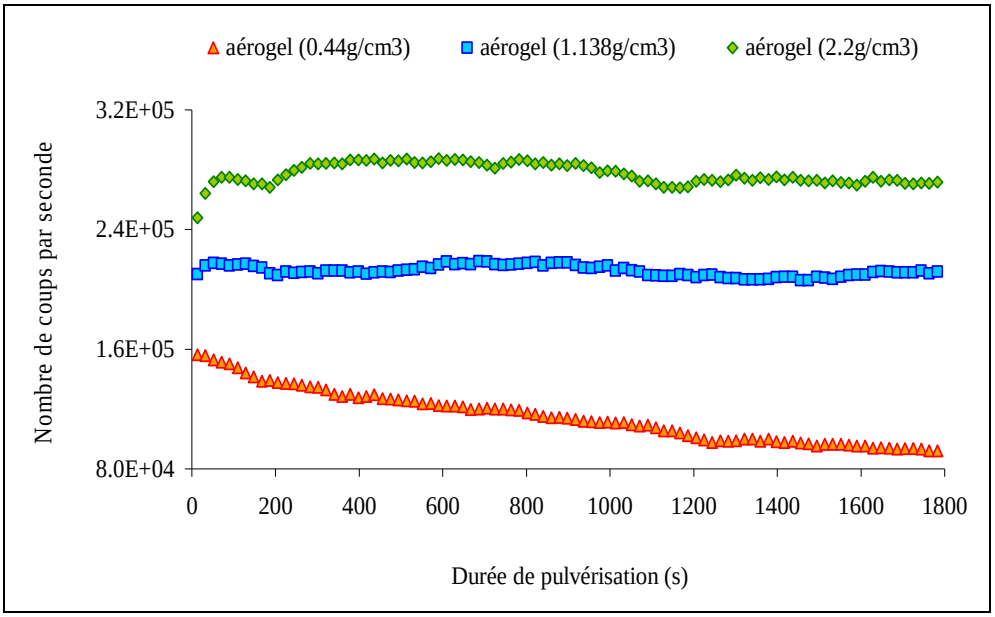


Figure II-3-10: profils du silicium dans des aérogels de densités différentes

En revanche, dans le cas d'un aérogel très poreux, de densité 0,44 g/cm^3, le signal du silicium décroît au cours de la pénétration dans le matériau (voir figure II-3-10). Au bout de 1800 s de pulvérisation, le nombre de coups par seconde a diminué d'un facteur deux et une tension de 120 V est mesurée à la surface de l'échantillon. L'expérience est reproductible: une seconde analyse effectuée en un point différent à la surface de l'échantillon donne le même résultat (figure II-3-11). La décroissance de la réponse du silicium ne peut donc être attribuée qu'à la texture même de cet échantillon.

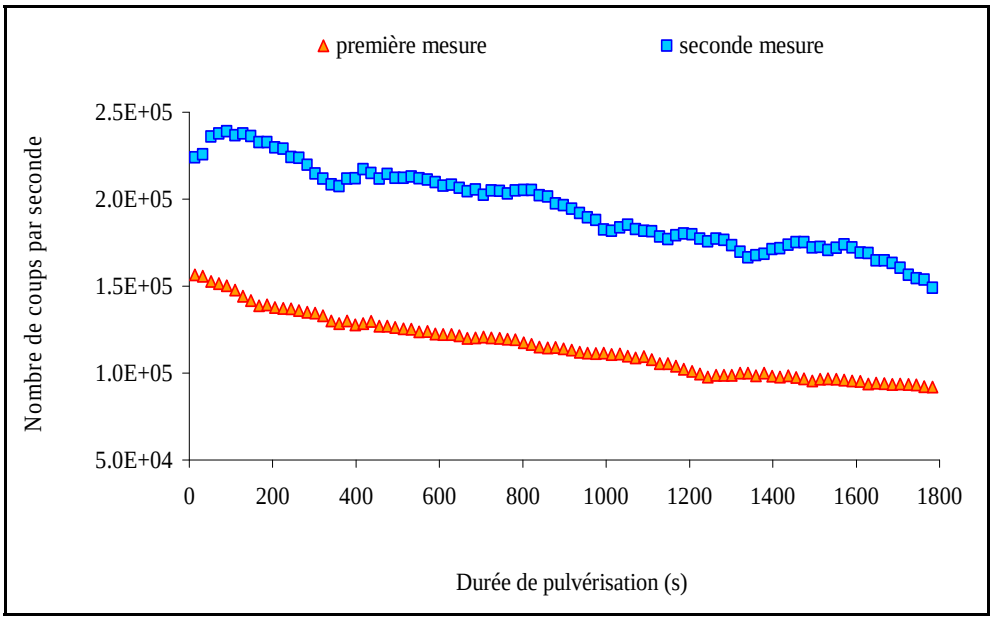


Figure II-3-11 : profils du silicium pour un aérogel de densité 0,44g/cm^3

8-3 - Interprétation

Ces quelques analyses montrent un comportement différent d'un échantillon à l'autre, qui pourrait être attribué à la texture. Pour les échantillons les plus denses, la constance du signal est à relier à l'homogénéité du matériau mais surtout à la stabilité des conditions d'expérience.

En revanche, pour une faible densité, la raison de la décroissance du signal n'est pas connue. On peut cependant faire l'hypothèse que l'apparition de charges est un phénomène très important pour ce type de matériau, très isolant. L'écoulement des charges serait d'autant plus difficile que la densité du matériau serait faible. L'analyse de l'aérogel le moins dense est la seule, qui, effectivement s'accompagne de l'apparition d'une tension parfaitement mesurable. L'utilisation d'une grille métallique n'est alors pas suffisante pour diminuer la charge de surface.

L'accumulation de ces charges induit alors une baisse du rendement ionique d'où l'évolution du signal observée.

Une mesure du cratère aurait permis d'évaluer la vitesse de pulvérisation en fonction de la porosité du milieu, mais le point d'impact sur les aérogels est impossible à distinguer. La comparaison entre les analyses ne pourra donc être davantage approfondie.

C'est une expérience qui met en lumière les problèmes de charges de surface liés à la grande résistivité de l'aérogel le plus léger. Nous verrons plus loin que la couche de corrosion d'un verre n'atteint jamais une texture aussi poreuse, nous ne serons donc jamais dans un cas aussi extrême.

PARTIE III : ETUDE PRELIMINAIRE SUR UN VERRE SILICOSODOCALCIQUE

CHAPITRE 1

CARACTERISATION DU VERRE UTILISE

Le verre que nous allons étudier dans un premier temps est un verre de type « verre à vitre » que l'on utilise sous forme de lames porte-objet pour les microscopes. Ce verre a une composition assez complexe : il est en général constitué de plusieurs oxydes. Il ne constitue donc pas un choix judicieux pour notre étude, mais il a l'avantage d'être facilement disponible. Il nous servira seulement à établir un protocole opératoire pour les autres verres.

On remarque que les lames de verre que nous possédons ne sont pas issues du même lot : en effet certaines d'entre elles, présentent sur la tranche un reflet vert alors que d'autres en sont totalement dépourvus et sont parfaitement incolores. La mesure de l'indice de réfraction au réfractomètre d'Abbe (voir annexes 1 et 3) donne des résultats représentés sur la figure III-1-1. Les deux types de lames sont donc légèrement différentes. On a tracé sur le même graphe la courbe d'indice d'un verre bien connu : le BK7. Cela nous permet de constater que les dispersions de nos verres sont plus importantes que celle du BK7 qui est un verre d'optique. Sous le graphe sont donnés les indices pour la longueur d'onde de la raie D du sodium.

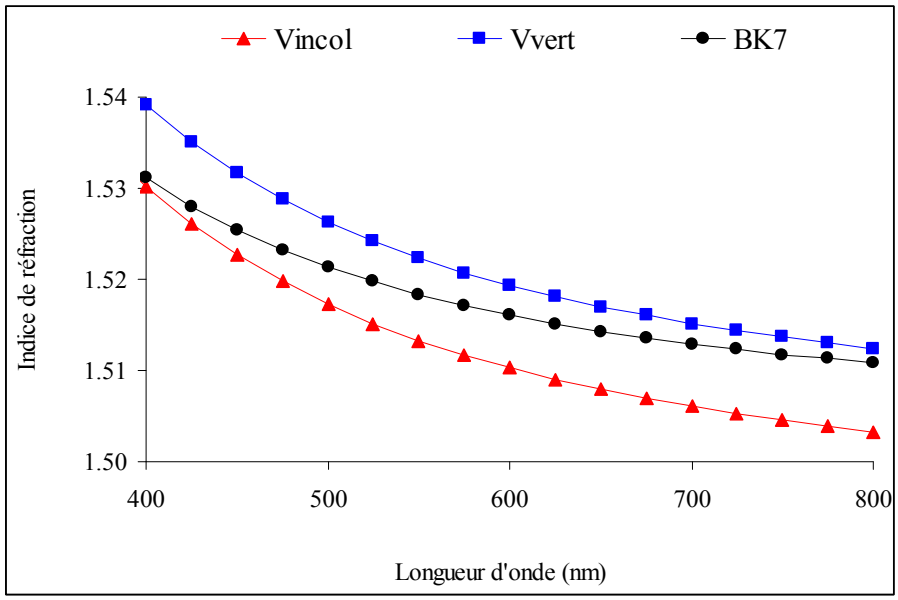


Figure III-1-1: indices de réfraction des verres "incolore" (Vincol), "vert" (Vvert) et du BK7

$n^{BK7}_D = 1{,}5165$; $n^{incolore}_D = 1{,}5109$; $n^{vert}_D = 1{,}5199$

1 – Etude ellipsométrique des verres

Une première série de mesures a montré que les résultats ellipsométriques étaient incohérents. Pour vérifier si l'analyse dépendait de la face considérée nous avons procédé comme suit : nous avons dépoli une moitié de chacune des faces et nous avons réalisé une mesure sur chacune d'elles. Nous les avons appelées A et B (figure III-1-2).

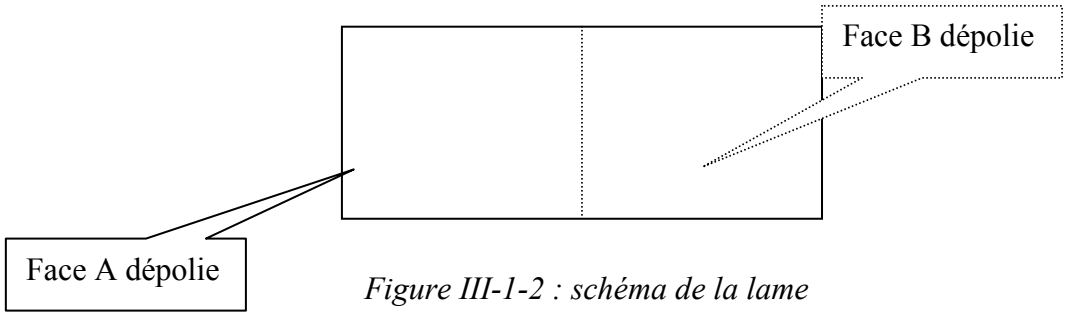


Figure III-1-2 : schéma de la lame

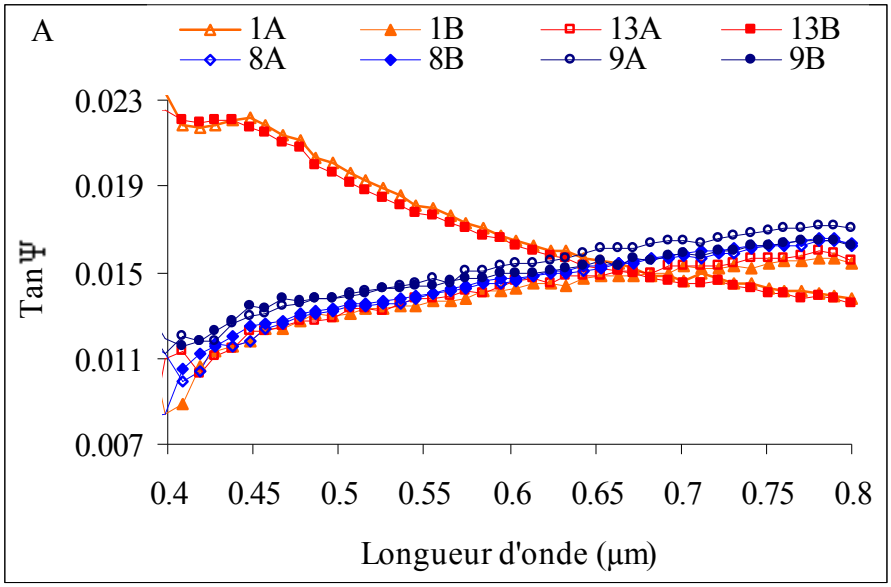
Parmi toutes les lames qui nous ont permis de différencier ces lots, nous donnerons ici les résultats concernant seulement deux lames « incolores » (n° d'échantillon 8 et 9) et deux lames « vertes » (n° d'échantillon 1 et 13).

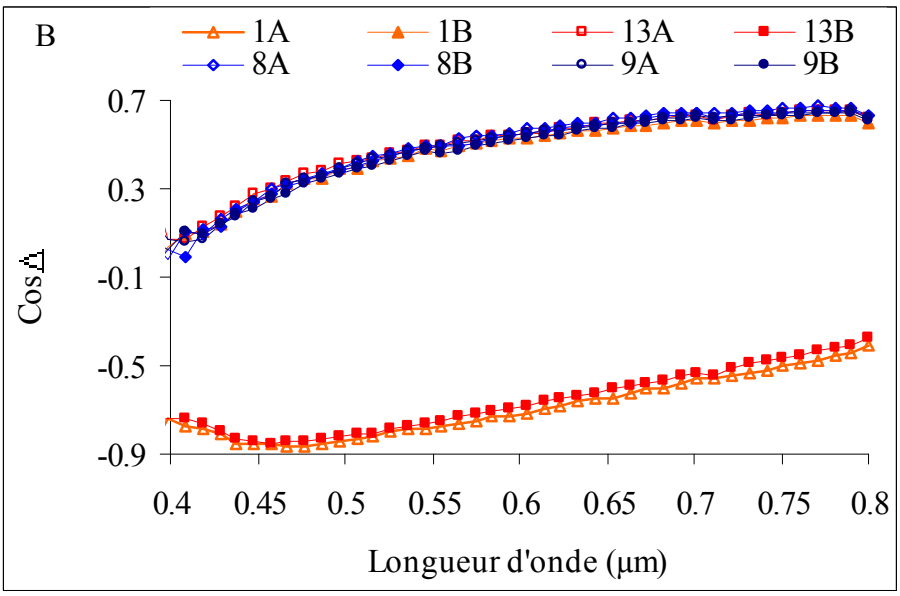
Les résultats montrent que les lames à tranche incolore ont des faces identiques du point de vue des caractéristiques ellipsométriques (voir figures III-1-3 A et B). En revanche, les lames à tranche verte ont des paramètres $\tan\Psi$ et $\cos\Delta$ en fonction de la longueur d'onde différents suivant la face considérée. Les figures III-1-3 A et B illustrent ces différences considérables d'abord en position mais aussi en pente pour $\tan\Psi$ et $\cos\Delta$. Observons enfin que l'une des deux faces de la lame « verte » donne des résultats analogues à ceux de la lame « incolore ».

Nous avons utilisé, dans un premier temps, un modèle à une couche (voir annexe 11) pour déterminer les caractéristiques des échantillons. Les lames incolores présenteraient ainsi, en surface, une fine couche de 5 à 10nm d'épaisseur. Cette couche possède un indice de 1.2554 à 1.2043 alors que le verre sain a un indice de 1,5109.

La simulation des faces 1A et 13B des lames vertes donne un assez bon accord pour un substrat ayant un indice de 1,5620 et une couche d'épaisseur comprise entre 5 et 10nm. L'indice de la couche simulée est du même ordre que dans le cas des lames incolores. Ce résultat n'est pas satisfaisant puisque les faces opposées des lames vertes sont comparables aux lames incolores : le cœur du verre doit donc être le même. Pour rendre compte d'un

indice plus élevé, nous avons essayé un modèle à deux couches où le verre sain possède le même indice que le verre incolore et où la seconde couche a un indice élevé.





Figures III-1-3 A et B : mesures ellipsométriques des différentes lames

Le meilleur accord est obtenu pour :

couche 1 :	n	= 1,2509	e=5nm ;
couche 2:	n_{moyen}	= 1,5364	e=10µm
substrat :	n	= 1,5109	

La première couche est pratiquement identique à celle observée sur les lames « incolores ». La deuxième couche possède un gradient d'indice linéaire (figure III-1-4). L'incrément d'indice diminue avec la profondeur et s'annule vers 10µm.

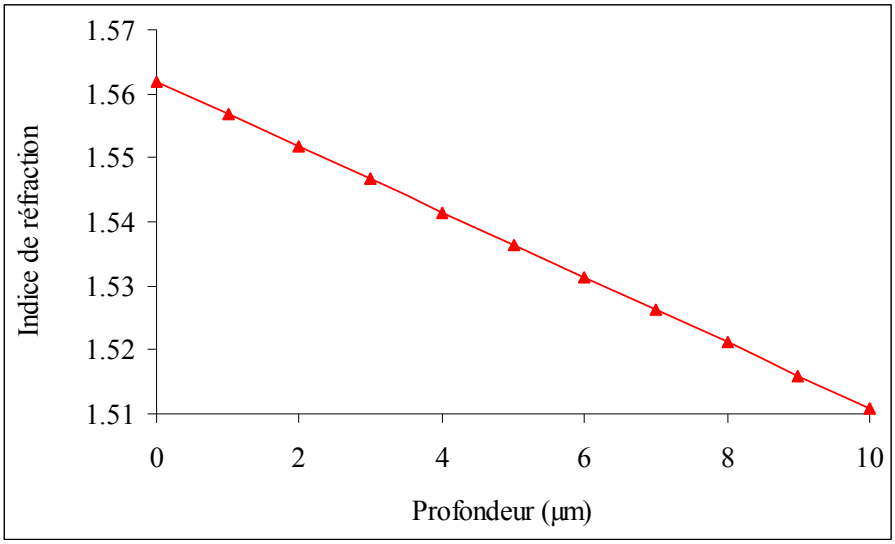


Figure III-1-4 : variation d'indice dans la deuxième couche

Ceci met en évidence que des couches relativement épaisses (quelques µm) d'indice différent sont susceptibles de perturber les mesures réfractométriques.

2 – Mesures EDS

2-1 - Préparation

Afin de déterminer avec certitude que les lames n'ont pas la même composition, nous avons analysé trois lames de chaque série. Les deux faces sont considérées. Celles-ci sont découpées dans la même lame mais l'une des deux sera retournée et placée contre l'autre sur le même plot d'analyse.

Deux mesures sont effectuées sur chaque face afin de réduire les erreurs d'analyse.

2-2 - Résultats

Les différents pics d'émission X sont identifiés. Ils correspondent aux éléments suivants : Si, Na, K, Al, Ca, Mg, Fe, Sn et S . L 'énergie incidente des électrons est de 20keV. Elle correspond d'après la formule de Castaing (Annexe2) à une profondeur de 4,5µm environ.

2-2-1 - Résultats « lames incolores »

Les concentrations moyennes des différentes lames sont rassemblées dans le tableau III-1-1. Les deux faces sont strictement identiques du point de vue du nombre d'éléments détectés et de leur quantité.

Analyse	Moyenne	Normalis.
Eléments	%masse	%masse
Si	33,1	34,1
Na	9,9	10,2
K	0,7	0,8
Al	0,6	0,6
Mg	2,2	2,3
Ca	4,5	4,7
S	0,2	0,2
Sn	0,3	0,3
Fe	0,1	0,1
O	45,3	46,7
TOTAL	97,0	100,0

Analyse	Moyenne	Normalis.
Molécules	%masse	%masse
SiO_2	70,8	73,0
Na_2O	13,4	13,8
K_2O	0,9	0,9
Al_2O_3	1,1	1,2
MgO	3,6	3,7
CaO	6,3	6,5
SO	0,3	0,3
SnO	0,4	0,4
Fe_2O_3	0,1	0,1
TOTAL	97,0	100,0

Tableau III-1-1 : composition des lames incolores déterminée par E.D.S.

Les concentrations en fer et en étain sont inférieures à l'incertitude 2σ. Ces éléments sont donc en quantité négligeable dans la lame de type incolore. Le pourcentage en masse d'élément total est compris entre 95 et 99%, ce qui est satisfaisant et correspond à une bonne analyse.

2-2-2 - Résultats « lames vertes »

Les concentrations obtenues selon les différentes faces sont rassemblées dans les tableaux III-1-2 et III-1-3.

Analyse	Moyenne	Normalis,
Eléments	%masse	%masse
Si	33,8	34,0
Na	9,0	9,0
K	0,3	0,3
Al	0,2	0,2
Mg	2,4	2,4
Ca	6,9	6,9
S	0,1	0,1
Sn	0,4	0,4
Fe	0,0	0,0
O	46,3	46,6
TOTAL	99,3	100,0

Analyse	Moyenne	Normalis,
Molécules	%masse	%masse
SiO_2	72,2	72,7
Na_2O	12,1	12,2
K_2O	0,4	0,4
Al_2O_3	0,4	0,4
MgO	4,0	4,1
CaO	9,6	9,7
SO	0,1	0,1
SnO	0,4	0,4
Fe_2O_3	0,0	0,0
TOTAL	99,3	100,0

Tableau III-1-2: composition des lames vertes déterminée par E.D.S. (première face)

Analyse	Moyenne	Normalis,
Eléments	%masse	%masse
Si	33,0	33,3
Na	8,8	8,9
K	0,4	0,4
Al	0,3	0,3
Mg	2,3	2,3
Ca	6,7	6,8
S	0,1	0,1
Sn	2,1	2,1
Fe	0,1	0,1
O	45,5	45,9
TOTAL	99,1	100,0

Analyse	Moyenne	Normalis,
Molécules	%masse	%masse
SiO_2	70,6	71,2
Na_2O	11,9	12,0
K_2O	0,4	0,4
Al_2O_3	0,5	0,5
MgO	3,8	3,8
CaO	9,4	9,5
SO	0,1	0,1
SnO	2,4	2,4
Fe_2O_3	0,1	0,1
TOTAL	99,1	100,0

Tableau III-1-3: composition des lames vertes déterminée par E.D.S. (seconde face)

Comme précédemment, le fer est pratiquement inexistant . En revanche, la quantité d'étain varie beaucoup d'une face à l'autre. En considérant l'erreur expérimentale, on peut dire que l'une des deux faces contient de l'étain , l'autre non. La répétition de la mesure sur une même lame et l'analyse de plusieurs lames exclut toute possibilité d'erreur. D'autre part, la somme totale des éléments en pourcentage massique est comprise entre 98 et 101%, ce qui indique une analyse fiable. La présence d'étain sur une face suppose que le verre a été coulé sur un bain d'étain (procédé « float »).

3 - Conclusion

Ces résultats EDS confirment ceux obtenus par ellipsométrie.

Les lames incolores montrent exactement la même composition et présentent des valeurs de tanΨ et de cosΔ comparables pour les deux faces. Ces dernières données correspondent à la présence d'une couche très fine d'indice inférieur à celle du « bulk ». Les lames vertes sont caractérisées d'abord par des compositions différentes des précédentes puis par des courbes ellipsométriques différentes suivant la face analysée.

Les deux lots de lames ont un indice de « bulk » très voisin : nous avons, en effet, utilisé 1.5109 dans les deux cas pour effectuer les simulations.

Par rapport à ce « bulk », une valeur moyenne d'indice de 1,5364 correspond à une quantité de SnO de l'ordre de 5%, d'après les calculs reposant sur la méthode de Appen (Annexe 7). Cette valeur est plus grande que la valeur moyenne déterminée par E.D.S, qui est

de 2%. La figure III-1-5 illustre la variation des courbes d'indice pour le verre de base en fonction de la concentration en étain.

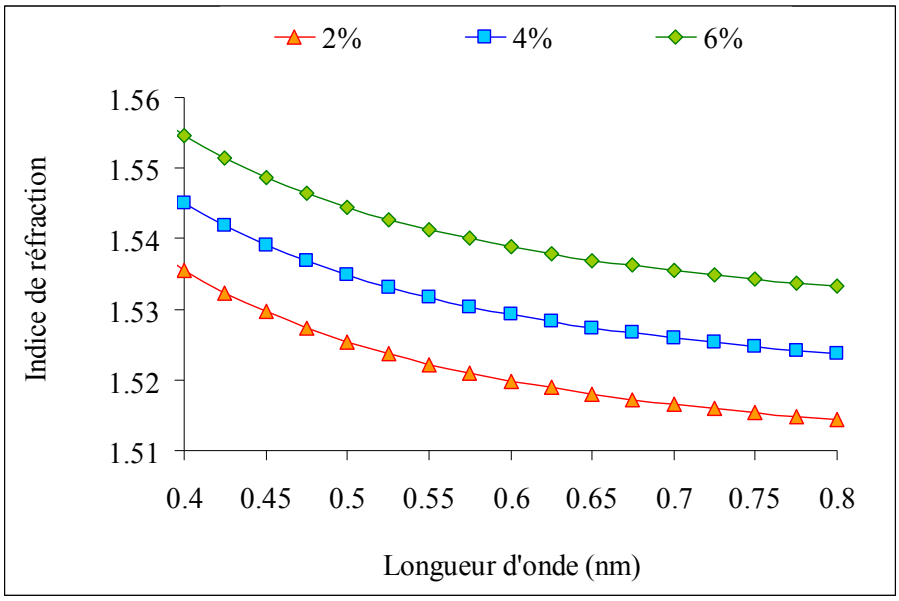


Figure III-1-5: indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour différentes proportions d'oxyde d'étain

Dans les verres utilisés, on observe effectivement une augmentation en SiO_2 mais pas de diminution notable de concentration en Na_2O ou CaO sur la première face (au contraire, il semblerait que ces quantités aient légèrement augmenté). Il existe une très faible concentration en étain sur la première face mais on peut considérer qu'elle est négligeable (0.4% massique en SnO).

Il n'est pas faux de comptabiliser l'étain sous forme de Sn^{2+} (SnO) puisque la bibliographie nous indique que cette forme est majoritaire dans le verre « float ». La concentration en SnO qui s'élève à 2% massique en surface correspond bien aux données de la littérature mais il ne faut pas oublier que c'est une valeur moyenne.

Nous avons utilisé des modèles simples ne tenant pas compte du pic satellite décrit dans la littérature et présent dans le profil de l'étain après diffusion dans le verre.

Nous avons trouvé une profondeur de diffusion de 10µm. Cette valeur est en parfait accord avec les mesures réalisées sur des lames de verre « float » de 1mm d'épaisseur environ. Le modèle avec gradient d'indice est un bon modèle car il traduit de façon simple la diffusion de l'étain à l'intérieur du verre (voir partie bibliographique [FU et al. 1998; LE BOURHIS 1998; WILLIAMS et al. 1997].

Nous ne savons pas comment expliquer la coloration de la tranche, dans le cas du verre «vert». En revanche, cette première série d'expérience sur le verre à vitre nous a prouvé qu'une simple mesure ellipsométrique permet de distinguer rapidement l'existence de couches de densité différente par rapport au « bulk ».

Par la suite, nous n'utiliserons que les lames incolores pour les tests de lixiviation. En effet, ces verres ayant une composition homogène sur l'ensemble du volume, il semble plus raisonnable d'évaluer la cinétique de lixiviation de ce type de matériau.

CHAPITRE 2

LIXIVIATION DU VERRE SILICOSODOCALCIQUE

Les lames sont corrodées à une température de 60°C. Les temps de corrosion seront échelonnés entre 48 et 168 heures. Les lames ont subi deux types de séchage : un séchage classique et un séchage hypercritique à l'alcool. Les échantillons corrodés 48h et 96h ont fait l'objet d'une mesure par sonde ionique.

1 – Mesures ellipsométriques

L'angle de Brewster pour les verres utilisés et dont l'indice est environ 1,51, est de l'ordre de 56,5°. Les mesures seront réalisées à des angles proches de cette valeur, c'est à dire à 56° et à 57°. L'exemple montré sur les figures III-2-1 A et III-2-1 B correspond aux expériences menées à 57° d'angle avec les deux types de séchage :

- séchage hypercritique (SH) ;
- séchage classique (SC)

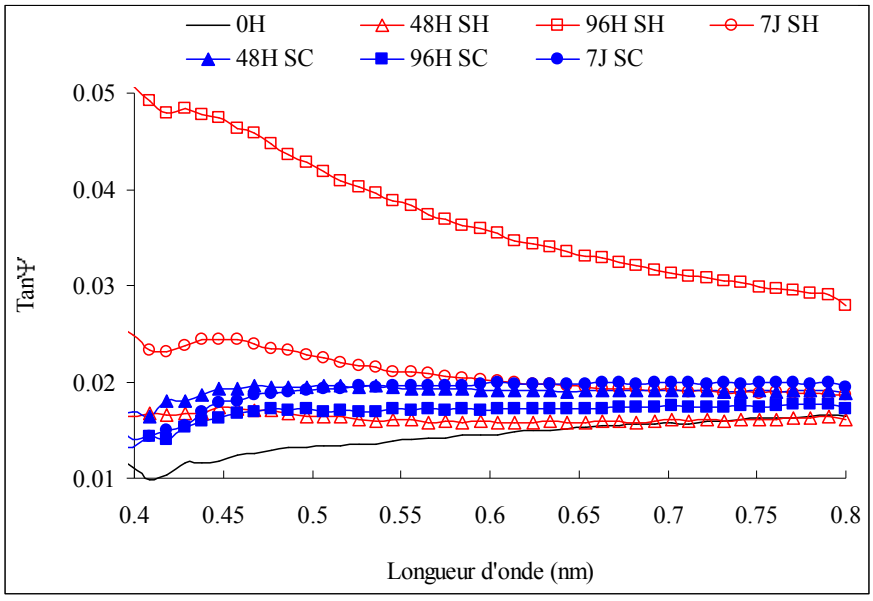


Figure III-2-1-A : mesures de tan Ψ sur le verre sain et les lames corrodées (57° d'angle)

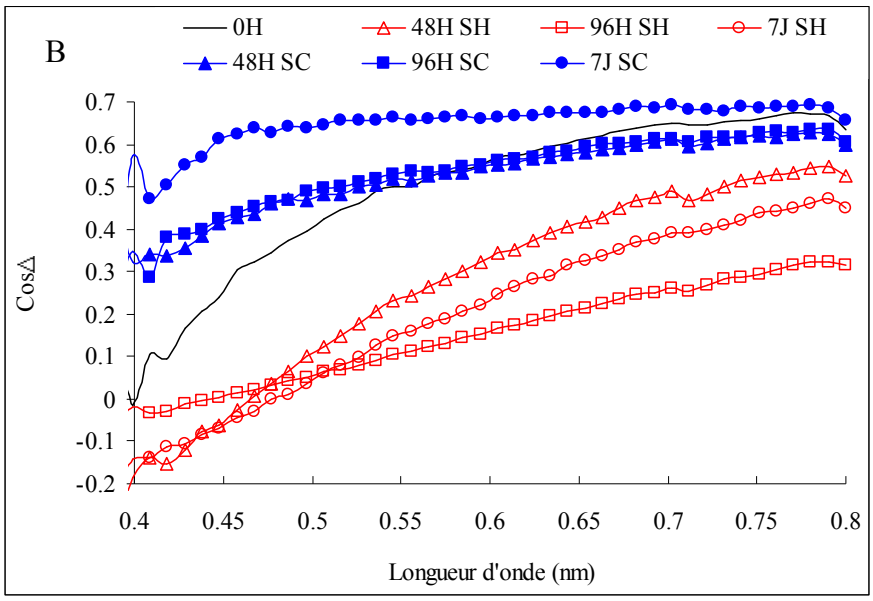


Figure III-2-1-B : mesures de cosΔ sur le verre sain et les lames corrodées (57° d'angle)

Ces mesures montrent clairement que les courbes obtenues dépendent fortement du type de séchage pratiqué. Les mesures obtenues pour le séchage classique se rapprochent de la mesure du verre sain (0H). En revanche, les mesures sur le verre séché par voie hypercritique sont très différentes.

Il est difficile de trouver un bon modèle dont les paramètres ellipsométriques, tanΨ et cosΔ soient identiques aux valeurs expérimentales. Nous allons, tout de même, tenter de nous en rapprocher. Nous avons choisi le modèle à une couche qui est décrit dans l'Annexe 11. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III-2-1.

Séchage	Classique			Hypercritique		
Temps (H)	48	96	168	48	96	168
Δn	0,2554	0,2554	0,4598	0,3576-0,4087	0,4598	0,4087
e (nm)	5-10	5-10	20	5-10	40	10-20

Tableau III-2-1: caractéristiques des modèles de verre corrodé

L'écart d'indice entre la couche et le substrat est globalement plus grand dans le cas du séchage hypercritique. Cependant, la variation des caractéristiques (e et n) de la couche corrodée n'est pas logique : au temps le plus long ne correspond ni la plus grande épaisseur ni le plus grand écart d'indice.

Après un séchage classique, la couche semble ne pas avoir varié entre 48 heures et 96 heures. L'effet d'un séchage classique c'est à dire la densification par contrainte capillaire doit probablement masquer l'évolution réelle de la couche de corrosion. D'autre part, la fine couche préexistante qui a été mise en évidence lors des essais sur le verre non attaqué n'est pas très différente en épaisseur et en indice de ce qui est obtenu ici au bout de 48 et 96 heures. On peut se demander si la perturbation de la surface initiale de nos échantillon n'a pas un effet masquant pour la mise en évidence de la couche de corrosion que nous avons provoquée et qui pour ce type de verre reste très fine .

2 – Mesures M.E.B.-E.D.S.

Les analyses sont réalisées à 12KeV, il y correspond une profondeur moyenne d'analyse de 1,8µm, dans le cas du verre à vitre (Annexe 2).

La surface d'un verre à vitre corrodé et séché par voie hypercritique présente quelques défauts, des microfissures, et un aspect légèrement granuleux (figure III-2-2). Les proportions en éléments n'ont pas beaucoup varié sauf pour SiO_2 dont la quantité a augmenté. Du chlorure de sodium est apparu en surface, alors que l'échantillon initial n'en présentait pas (figure III-2-2 et tableau III-2-2).

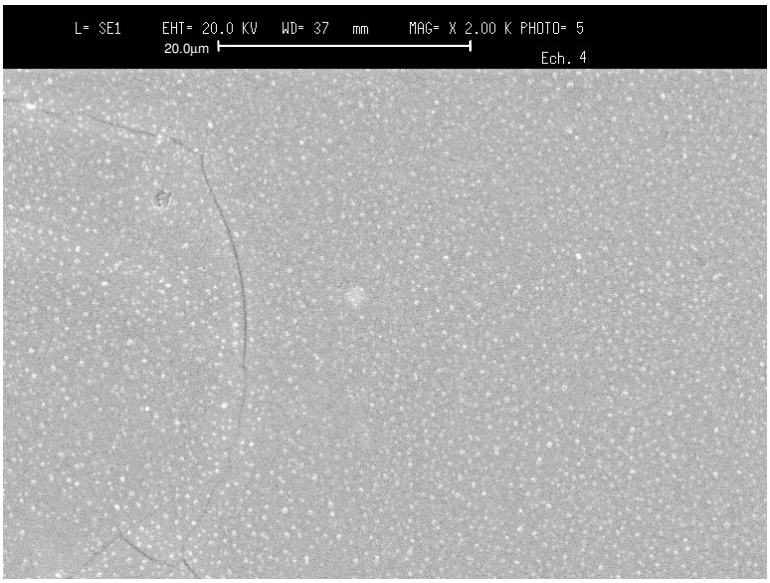


Figure III-2-2 : surface d'un verre corrodé et séché par voie hypercritique (G = 2000X)

	Verre sain	Séchage hypercritique				Séchage classique		
Analyse	Surface	Surface	2,5µm	20µm	200µm	Surface	2,5µm	20µm
SiO2	73,1	74,5	75,5	76,1	77,3	75,1	78,3	78,3
Na2O	13,8	13,1	12,4	11,0	9,4	12,0	8,6	9,1
K2O	0,9	0,6	0,6	0,7	0,6	0,7	0,6	0,6
Al2O3	1,2	1,1	1,5	1,2	1,6	1,6	1,6	1,5
MgO	3,8	3,9	4,1	4,1	4,4	4,1	4,0	3,8
CaO	6,5	6,1	5,7	6,2	6,3	5,6	6,5	6,2
NaCl	0,0	0,4	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
SO	0,3	0,4	0,2	0,3	0,3	0,3	0,5	0,3
SnO	0,3	0,1	0,0	0,1	0,0	0,3	0,1	0,0
Fe2O3	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,2
TOTAL	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Total av. norm.	97,0	90,3	76,1	89,1	87,8	93,2	86,3	85,2

Tableau III-2-2: analyse d'un verre à vitre sain et corrodé pendant 96h à 60° (en % massique)

Un verre à vitre corrodé et séché par voie classique possède une surface non perturbée (figure III-2-3). Les quantités d'oxydes à la surface ont cependant varié de manière sensible, surtout SiO_2 et Na_2O, qui ont respectivement augmenté et diminué. Les autres oxydes varient très peu. Cette fois-ci, il n'y a pas de NaCl en surface.

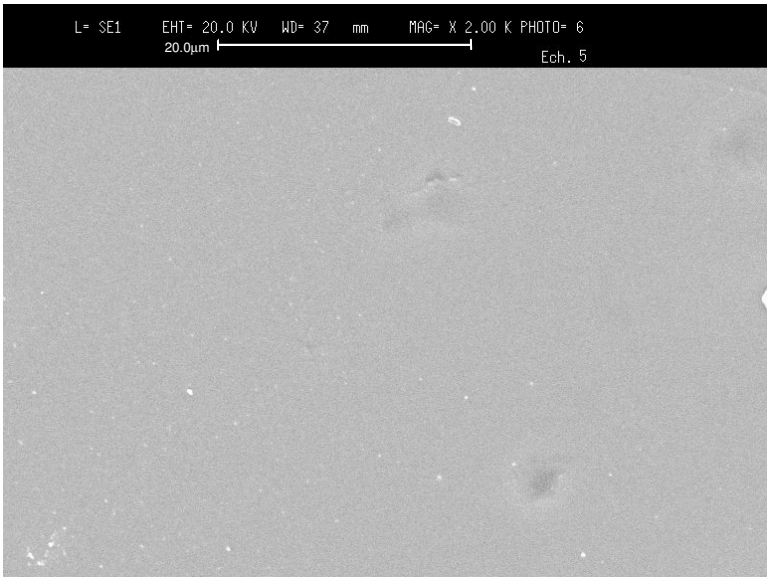


Figure III-2-3 : surface d'un verre corrodé et séché par voie classique(G = 2000X)

On peut réaliser des profils de concentration, bien que la sonde électronique ne soit pas la technique la mieux adaptée pour ce genre d'analyse. Sur une section de l'échantillon, on réalise des mesures à 2,5µm, à 20µm, puis à 200µm par rapport à la surface (voir tableau III-2-2). On constate, dans le cas du séchage hypercritique, en fonction de la profondeur, que la quantité de SiO_2 augmente, celle de Na_2O ne cesse de diminuer. On remarque que le séchage classique produit un défaut de sodium à 2,5µm de profondeur, plus important que celui observé sur l'échantillon séché par voie hypercritique. Il faut remarquer que la coupe n'est pas fraîche, et donc ne reflète pas les concentrations réelles. D'autre part, les analyses ne sont pas excellentes puisqu'on obtient un total avant normalisation, compris entre 76,1 et 89,1 (voir dernière ligne du tableau).

L'accumulation de NaCl en surface provient de la reprécipitation de l'élément sodium après diffusion à travers la couche corrodée. La présence de NaCl sur les échantillons séchés par voie hypercritique mais son absence sur les échantillons séchés par voie classique signifie qu'il doit y avoir une différence entre les deux protocoles de lavage (eau - alcool) avant les séchages.

3 – Mesures S.I.M.S

L'enregistrement d'un signal important pour le sodium, en début d'analyse, est lié, sans doute, à la durée du régime transitoire (figure III-2-4). Il peut également signifier la migration du sodium liée à l'apparition d'une charge superficielle lors du bombardement ionique (voir partie bibliographique). Il peut aussi correspondre à une accumulation de sodium à la surface de l'échantillon, due à la formation de cristaux de chlorure de sodium. On remarque, de toute façon, que l'excès de sodium est plus grand dans le cas du verre qui a subi un séchage hypercritique. Or on a vu, dans le paragraphe précédent, que la surface de cet échantillon présente justement des cristaux de chlorure de sodium.

Une différence nette apparaît entre les deux types de séchage. Le profil en "S" typique du sodium est bien visible dans le cas du séchage classique mais est inexistant dans le second cas. On peut supposer que le maintien d'une température et d'une pression élevées pendant une durée assez longue (supérieure à 10 heures) provoque la migration vers l'extérieur de l'échantillon des entités faiblement attachées au réseau tels les ions Na^+ et K^+ (ions modificateurs) suivant les lois de la diffusion classique.

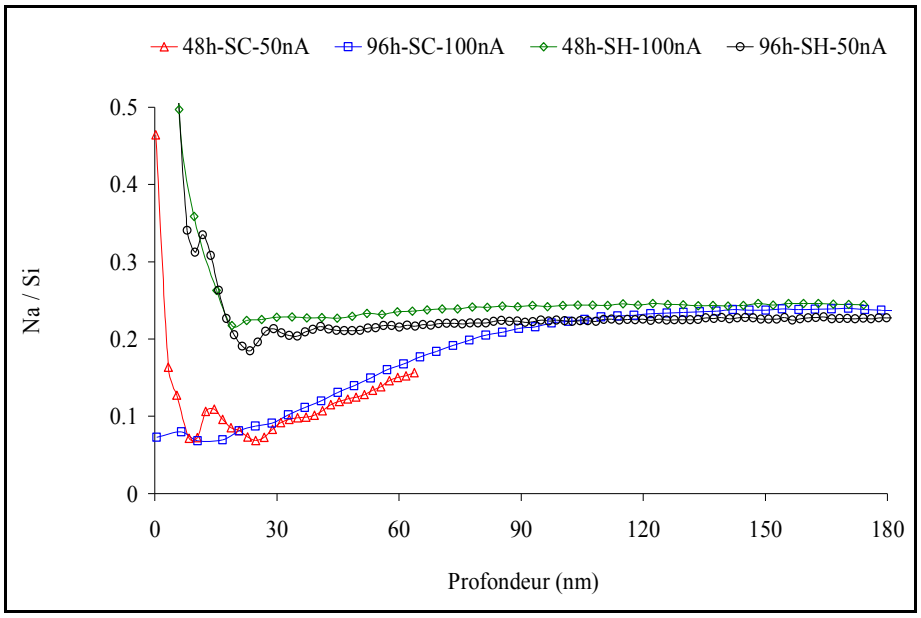


Figure III-2-4 : profil du sodium normalisé dans des verres ayant subi deux types de séchage

L'interface entre le verre sain et le verre corrodé se situerait entre 75 et 100nm dans le cas d'un séchage classique. Si on effectue un séchage hypercritique, l'interface qui est mal définie se situe plus près de la surface, vers 30nm. Il faut noter que, dans le cas du verre à vitre, le régime transitoire finit quand on a atteint une profondeur de 100nm (voir partie bibliographie). La localisation de l'interface, comme on vient de le faire précédemment est donc sujette à caution.

La concentration du sodium, dans le cas du séchage hypercritique est pratiquement constante. La texture très aérée de la couche, ajoutée à une température élevée, serait, sans doute, responsable de ce phénomène. La diffusion du sodium vers la surface a pu produire une faible diminution de la concentration en sodium plus profondément dans le verre. La variation de concentration du sodium caractéristique d'une diffusion serait bien présente mais très étalée et serait donc difficile à distinguer. Comme la durée de l'analyse est assez courte, on ne peut de toute façon mettre ce phénomène en évidence. On peut conclure ce paragraphe en considérant que l'on observe beaucoup plus l'effet du type de séchage employé que le traitement de corrosion appliqué.

4 – Dosage du sodium

Nous avons calculé l'épaisseur équivalente de la couche correspondant aux résultats du dosage du sodium retrouvé dans le bain de lixiviation Le tableau III-2-3 indique les valeurs obtenues. Le calcul est détaillé en annexe 12.

Durée corrosion (H)	Concentration (mg/l)	Epaisseur (nm)
48	3	295
96	3,7	363
168	4,1	404

Tableau III-2-3 : épaisseur équivalente obtenue d'après les résultats de dosage.

L'évolution de l'épaisseur obéit à un mécanisme de diffusion (figure III-2-5), elle est proportionnelle à la racine carrée du temps. Cette épaisseur équivalente est supérieure à celle trouvée en ellipsométrie ou en S.I.M.S. C'est probablement l'épaisseur que l'on aurait dû trouver si l'on avait appliqué un séchage approprié sans contrainte capillaire (séchage classique), ni diffusion de sodium par effet thermique (séchage hypercritique).

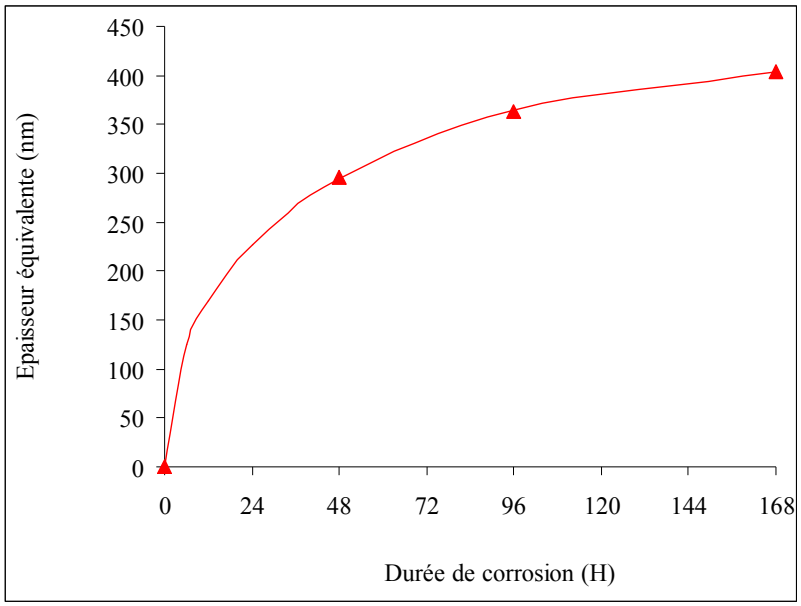


Figure III-2-5 : évolution de l'épaisseur de la couche de corrosion déterminée par dosage de la solution

5 – Conclusion

Le tableau III-2-4 fait un bilan des épaisseurs trouvées pour la couche de corrosion. Les résultats dépendent fortement des techniques d'analyse utilisées. L'analyse EDS conduit à des valeurs qui semblent surévaluées. Il faut mettre en cause le manque de précision de cette technique et ne pas oublier que les conditions d'analyse étaient loin d'être idéales.

L'ellipsométrie, au contraire, fournit de faibles valeurs d'épaisseurs de couche. La variation d'indice entre la couche corrodée et le verre sain doit être très faible, de sorte que l'on ne voit principalement que la couche des défauts de surface.

Les épaisseurs de couches obtenues par SIMS et les épaisseurs calculées d'après les résultats de dosage du bain de corrosion sont grossièrement du même ordre de grandeur, sauf dans le cas du séchage hypercritique, où la diffusion du sodium par effet thermique a perturbé la structure de la couche.

Type de séchage		Séchage classique			Séchage hypercritique		
Durée (H)		48	96	168	48	96	168
Epaisseur (nm)	Ellipsométrie	5-10	5-10	20	5-10	40	10-20
	MEB-EDS		2500			>200000 ?	
	SIMS		75-100			25	
	Dosage	295	363	404	295	363	404

Tableau III-2-4 : résumé des valeurs d'épaisseurs obtenues par les différentes techniques

Cette série d'expériences met aussi en évidence l'importance des conditions de corrosion et de séchage sur la structure et la texture de la couche corrodée. Il faut notamment déterminer les paramètres qui permettront de conserver la couche dans un état identique à celui d'une couche non séchée. L'analyse « in situ » de la corrosion du verre par ellipsométrie est une des tentatives que nous avons effectuées.

CHAPITRE 3

MESURE « IN-SITU » DE LA LIXIVIATION DU VERRE PAR ELLIPSOMETRIE

1 - Mesures à la surface du bain

1-1 – Mesure de l'évolution du bain sans lame de verre

Nous utilisons une solution d'acide chlorhydrique de normalité 1N. Ce bain a un indice de réfraction de 1,3410. Nous avons réalisé les mesures à un angle de 50°. On s'intéresse à la variation de l'indice du bain au cours du temps. Il est important, en effet, de connaître l'évolution de l'indice du bain, si elle existe, de manière à discriminer l'effet du bain et l'effet de l'apparition de la couche de corrosion sur le résultat obtenu.

L'expérience est menée à 20°C pendant 48 heures. La figure III-3-1 permet de constater une évolution avec le temps de tanΨ. On ne présentera pas les valeurs prises par cosΔ car elles ne présentent aucune évolution et sont toutes rassemblées à la valeur cosΔ = –1. Ce dernier fait confirme que les mesures pourraient être effectuées à un angle de 53 ou 54°.

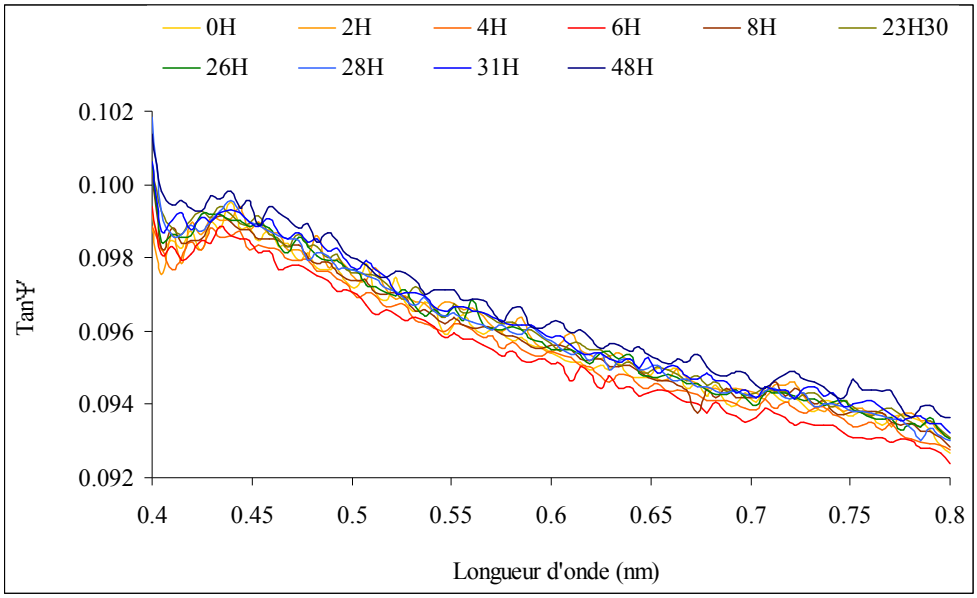


Figure III-3-1 : évolution de tanΨ (système air/acide chlorhydrique)

L'examen des dix courbes de tanΨ et cosΔ montre une variation assez régulière. Le bain présente sur 48 heures une variation d'indice de 0,0017 pour une longueur d'onde de 600nm, ce qui est assez faible. On ne tiendra alors pas compte de cet effet sur les mesures.

1-2 – Mesure de l'évolution du bain avec lame de verre

La lame de verre est plongée dans un bain à 22°C avec un rapport S/V de 0,1 cm^{-1}. L'expérience est également conduite sur 48 heures, l'angle de mesure est cette fois-ci de 53°, plus proche de l'angle de Brewster de la solution acide utilisée (figure III-3-2). L'évolution de tanΨ est régulière, cosΔ est figé à la valeur –1. La variation de tanΨ est plus importante que celle observée sans la lame de verre. On obtient une variation d'indice de l'ordre de 0,0027 pour 48 heures. Cette variation est deux fois plus importante que celle due seulement à l'évaporation du bain d'HCl. La dissolution du sodium (et éventuellement celle d'autres éléments constitutifs du verre) est bien détectée par ellipsométrie. La courbe tanΨ notée 0H qui correspond à la meilleure mesure initiale du bain acide servira de référence pour la suite des simulations et des calculs. La justification de ce choix est qu'il correspond à des mesures réalisées pratiquement à l'angle de Brewster.

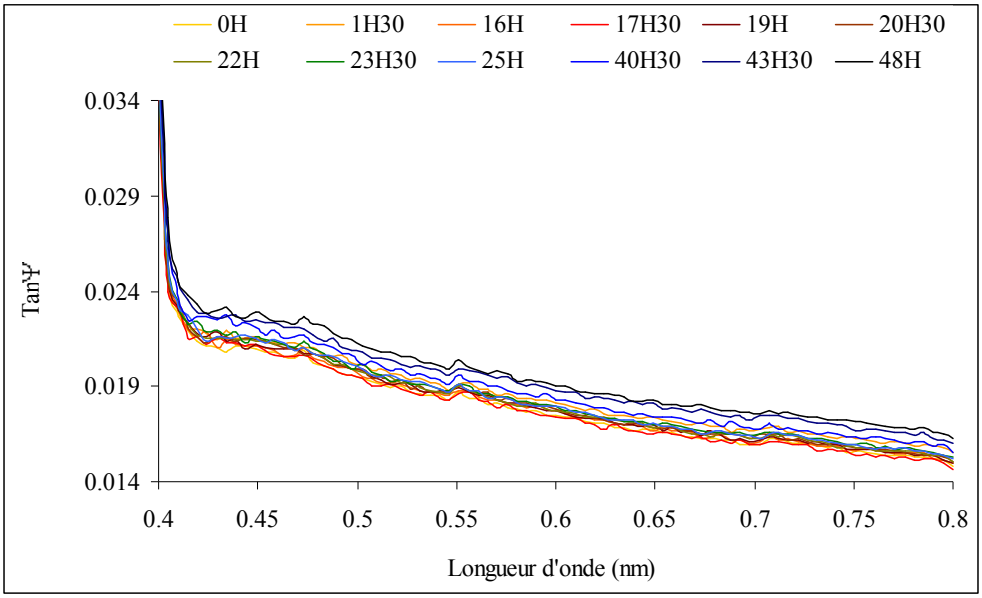
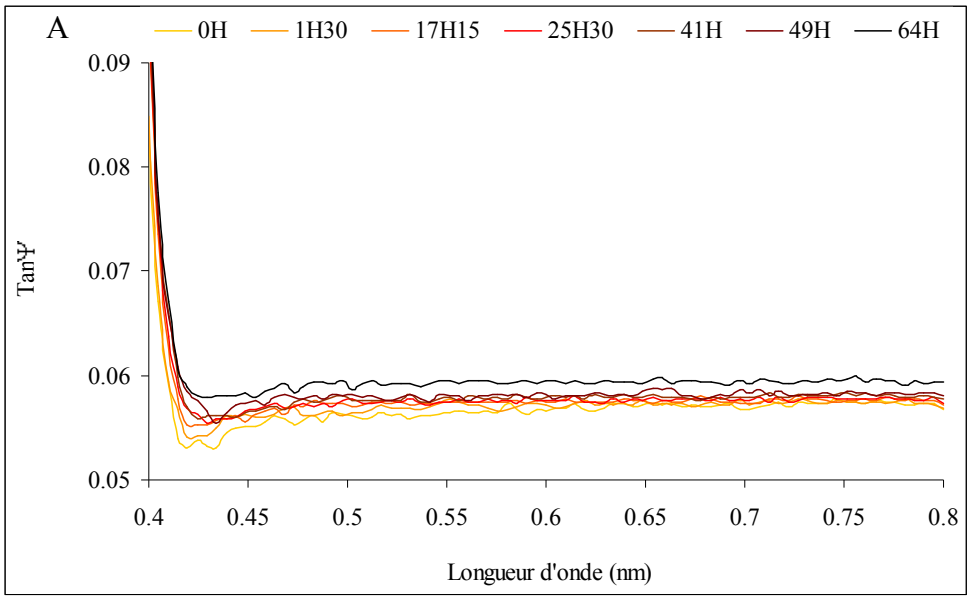
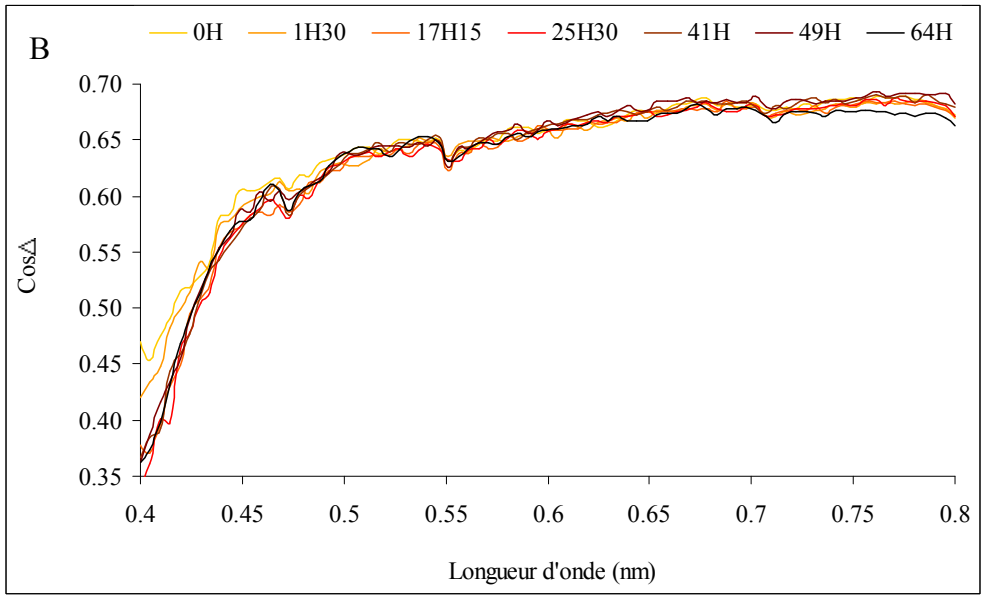


Figure III-3-2 : évolution de tanΨ (système air/acide chlorhydrique+verre)

2 – Mesure de la lame dans le bain

L'angle de Brewster d'un système acide chlorhydrique/verre est de 48,40°. Dans sa configuration initiale, l'appareil n'autorise des mesures qu'entre 50 et 90° d'angle. En retirant le capot de protection des bras de l'ellipsomètre, on a également pu effectuer des mesures à 49°. Nous exposons ici les premières expériences effectuées à 50° (figures III-3-3 A et B).





Figures III-3-3 A et B : évolution de tan Ψ et cosΔ (acide chlorhydrique/verre)

On voit sur la figure que tanΨ a une évolution régulière et que cosΔ varie peu par rapport à la valeur donnée par le verre sain. On ne comparera donc que les valeurs de tanΨ expérimentales et les valeurs de tanΨ calculées. Le tableau III-3-1 donne les valeurs et la variation de tanΨ à une longueur d'onde de 600nm.

Durée (H)	tanΨ	ΔtanΨ
0	0,05662	0,00000
1,5	0,05711	0,00049
17,25	0,05750	0,00088
25,5	0,05761	0,00099
41	0,05790	0,00128
49	0,05816	0,00154
64	0,05950	0,00288

Tableau III-3-1 : valeurs et variations de tan Ψ en fonction de la durée de corrosion

On a simulé la réponse du système par le modèle suivant (figure III-3-4):

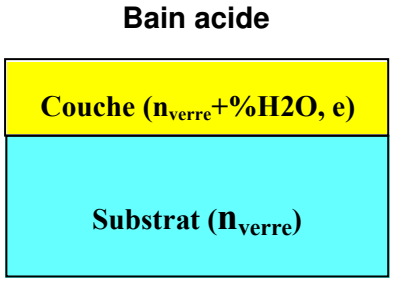


Figure III-3-4 : modèle utilisé pour les simulations dans le bain

Dans ce modèle, on fait varier l'épaisseur de la couche entre 10 à 100nm et la fraction d'eau (dans la couche) entre 5 et 15%. L'angle de mesure choisi est de 50°.

La figure III-3-5 illustre la variation de tanΨ calculée pour différentes fractions. On a superposé les valeurs expérimentales de tanΨ sur la même figure. Les valeurs expérimentales sont portées en fonction de la durée de lixiviation (échelle du haut), les valeurs calculées sont portées en fonction de l'épaisseur de la couche (échelle du bas).

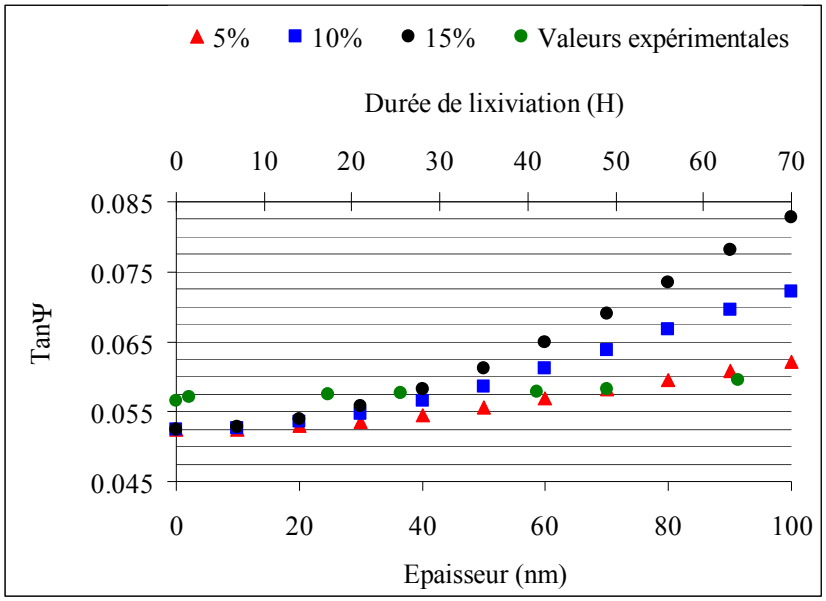


Figure III-3-5 : valeurs prises par tan Ψ quand l'épaisseur varie de 0 à 100nm et la fraction d'eau dans la couche est de 5, 10 ou 15%

On détermine l'épaisseur de la couche pour une durée de lixiviation donnée, en relevant la valeur de l'abscisse du point qui possède une valeur de tanΨ très proche ou identique à la valeur expérimentale. Cette comparaison montre qu'au cours des premières heures de la corrosion, apparaît une couche dont les caractéristiques sont les suivantes (tableau III-3-2) :

Durée de lixiviation (H)	5,0%	10,0%	15%
0	60	40	30-40
1,5	60-70	40-50	30-40
17,25	60-70	40-50	40
25,5	60-70	40-50	40
41	60-70	50	40
49	70	50	40
64	90	50-60	40-50

Tableau III-3-2 : valeurs de l'épaisseur (nm) de la couche corrodée en fonction de la fraction d'eau dans la couche

Les valeurs d'épaisseur de couche obtenues sont assez faibles, ce qui est normal pour un verre silicosodocalcique qui est connu pour se corroder difficilement à une température voisine de 20°C.

CHAPITRE 4

CONCLUSION

1) L'ellipsométrie permet de reconnaître un verre de type "float" puisque l'on peut distinguer ses deux faces. On peut alors déterminer, de manière qualitative, l'effet de la corrosion suivant les deux faces.

2) L'existence d'irrégularités de surface (couche rugueuse) vient perturber l'analyse et dissimule les caractéristiques du verre plus en profondeur. Une couche de composition différente peut passer quasiment inaperçue si elle possède un gradient de concentration.

3) Le séchage est un élément important du protocole expérimental :

- un séchage classique produit des forces capillaires qui modifient la texture de la couche : la couche s'effondre (diminution de l'épaisseur et augmentation de l'indice);

- un séchage hypercritique conserve la texture de la couche mais provoque du fait de la température élevée, un phénomène de diffusion qui réinjecte du sodium dans la couche de corrosion.

4) L'analyse dans le bain n'est pas évidente car:

- d'une part, la différence d'indice entre la couche corrodée et le verre est très faible, plus faible que dans le cas de l'échantillon placé dans l'atmosphère ambiante;

- d'autre part, à cause de sa composition, ce type de verre est très résistant.

On peut dire globalement que l'utilisation d'un verre à vitre ne constitue pas, de toute façon, la meilleure voie pour suivre la cinétique de corrosion par ellipsométrie. Elle a permis cependant de bien définir les paramètres de la corrosion et d'approfondir les différentes techniques d'analyse.

La seconde partie de ce travail, est donc consacrée à la corrosion de verres alcalins binaires et ternaires. Leur composition plus simple doit rendre le mécanisme de corrosion plus simple également. Elle permettra en principe de relier directement la porosité apparue dans la couche à la perte en alcalin. Les techniques employées précédemment sont de nouveau utilisées. Dans cette nouvelle partie, la technique d'adsorption – désorption d'azote sera également exploitée.

PARTIE IV : ETUDE DE LA CORROSION DE VERRES BINAIRES ET TERNAIRES

CHAPITRE 1

RESULTATS DE MEB-EDS

Le verre Na17(1) a été corrodé à 20° et 60°C tandis que le K15 n'a subi que des corrosions à 20°C. Différentes durées de lixiviation ont été appliquées. Les échantillons obtenus ont été analysés par E.D.S. à 12 et 20 KeV c'est à dire pour des profondeurs moyennes de 2µm et 5µm respectivement (Annexe 2). L'inconvénient dans les deux cas est que la répartition des différentes espèces est moyennée sur un volume relativement important, de l'ordre de plusieurs dizaines de μm^3. Ces analyses fournissent une information globale qui prend en compte la couche et le substrat. L'analyse par microsonde E.D.S. constitue cependant une première approche de l'étude de l'effet de la corrosion.

1 – Verre Na17(1)

Les résultats obtenus à 20 et 12 KeV sont rassemblés dans les tableaux IV-1-1 et IV-1-2. Dans chaque cas, la composition a été normée à 100%.

	Verre non corrodé	20°C			60°C		
Corrosion (heure)	0	0,5	3	6	0,5	3	10
SiO_2	84,9	86,8	86,6	87,7	86,8	90,4	93,8
Na_2O	12,7	11,2	11,1	9,8	10,8	7,2	4,0
K_2O	1,0	0,9	0,9	0,8	0,9	0,8	0,5
Al_2O_3	1,4	1,1	1,4	1,7	1,5	1,5	1,6

Tableau IV-1-1 : composition des verres Na17(1) à 20KeV en pourcentage massique

	20°C			60°C		
Corrosion (heure)	0,5	3	6	0,5	3	10
SiO_2	89,7	88,9	89,8	89,4	91,9	92,4
Na_2O	6,9	7,8	6,6	7,4	5,2	4,2
K_2O	1,8	1,5	1,7	1,4	1,0	1,5
Al_2O_3	1,6	1,8	1,8	1,8	1,9	1,9

Tableau IV-1-2 : composition des verres Na17(1) à 12KeV en pourcentage massique

La concentration en sodium est plus faible pour une profondeur d'analyse de 2µm que pour 5µm. Cet effet ne se retrouve pas dans le cas du potassium qui a tendance à s'accumuler vers la surface de l'échantillon. Les concentrations en Na et en K décroissent avec l'augmentation de la durée de lixiviation. Pour une même durée de lixiviation, les concentrations en sodium et en potassium sont plus faibles dans les échantillons corrodés à 60° qu'à 20°C.

Les couches ne sont visibles ni par spectrométrie d'électrons secondaires, ni par spectrométrie d'électrons rétrodiffusés. Ceci indique que la différence de composition est trop faible pour pouvoir être observée en Microscopie Electronique à Balayage. L'observation d'un échantillon corrodé 24h à 20°C montre une surface très perturbée (figure IV-1-1). Le polissage initial de l'échantillon n'a pas permis d'éliminer certains défauts.

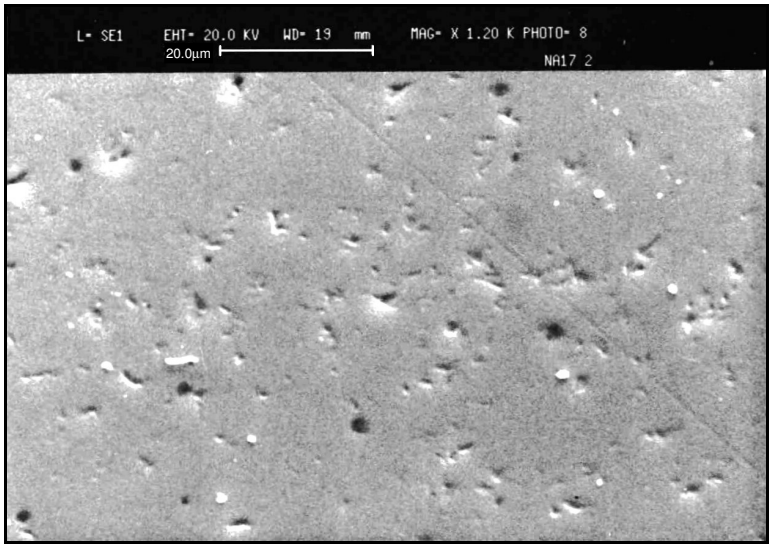


Figure IV-1-1 : observation d'une face du verre Na17(1) corrodé 24H à 20°C (1200X)

2 – Verre K15

Les résultats de composition, normés à 100%, obtenus à 20 et 12 KeV sont rassemblés dans les tableaux IV-1-3 et IV-1-4.

	Verre non corrodé	20°C		
Corrosion (heure)	0	0,5	3	24
SiO_2	80,8	83,9	85,1	90,7
Na_2O	0,0	0,2	0,0	0,0
K_2O	19,2	15,9	14,9	9,3
Al_2O_3	0,0	0,0	0,0	0,0

Tableau IV-1-3 : composition des verres K15 à 20KeV en pourcentage massique

	Verre non corrodé	20°C		
Corrosion (heure)	0	0,5	3	24
SiO_2	80,8	78,7	77,8	85,2
Na_2O	0,0	0,2	0,4	0,1
K_2O	19,2	21,0	21,8	14,6
Al_2O_3	0,0	0,1	0,1	0,1

Tableau IV-1-4 : composition des verres K15 à 12KeV en pourcentage massique

L'analyse à 20KeV montre que la concentration en potassium décroît en fonction de la durée de lixiviation. La concentration en potassium au bout de 24 heures représente la moitié de celle présente dans le verre sain. Pour une énergie de 12KeV, on remarque que la quantité de potassium est anormalement élevée pour 0,5 et 3 heures de lixiviation.

Comme dans le verre Na17, le potassium semble s'accumuler en surface. Sa lixiviation n'est pas homogène. Le verre corrodé 24H à 20°C présente une couche bien visible de l'ordre de 30 µm (figure IV-1-2). Bien que cette couche ait subi un séchage hypercritique au CO_2, on peut y voir des craquelures (figure IV-1-3).

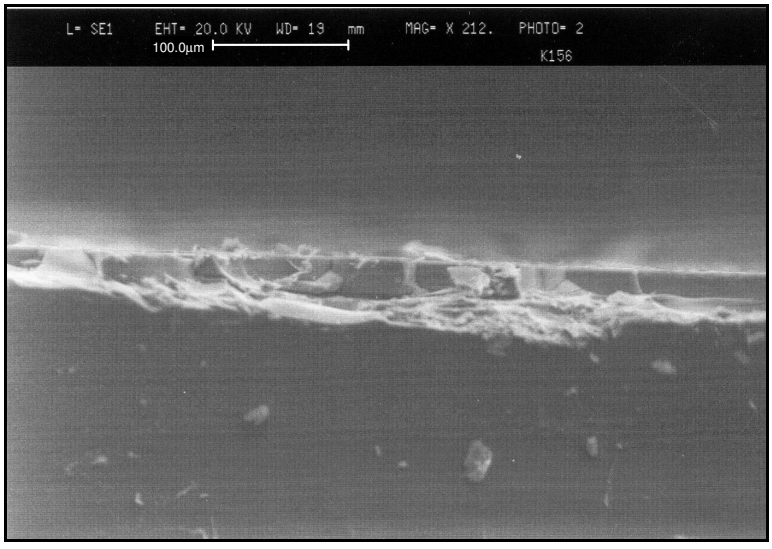


Figure IV-1-2 : observation d'une coupe transversale du verre K15 corrodé 24H à 20°C (grossissement 212X)

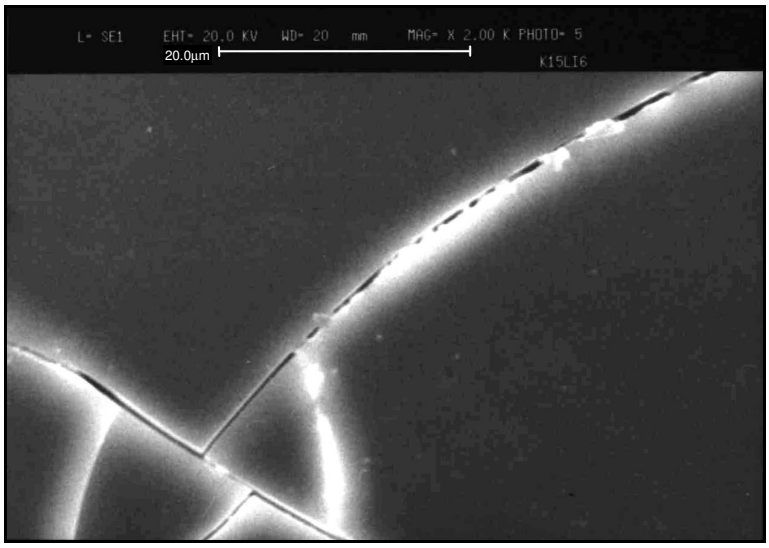


Figure IV-1-3 : observation d'une face du verre K15 corrodé 24H à 20°C (grossissement 2000X)

3 – Commentaires

Ces données EDS ne montrent pas un comportement logique, notamment pour la concentration en K. Il est impossible, par exemple, d'obtenir des résultats cohérents pour les concentrations en Na et en K et une valeur, même approchée, de l'épaisseur de la couche en résolvant le système d'équations déduit des données à 12 et 20 KeV.

L'utilisation d'une série d'énergies plus faibles aurait été préférable mais cela nécessite d'avoir les témoins appropriés pour l'étalonnage du montage.

Enfin, l'analyse de la couche sur la tranche n'a pas donné de bons résultats, sans doute parce que le clivage n'était pas parfait.

L'analyse MEB-EDS apportera, quand même sa contribution dans la quantification des profils obtenus par sonde ionique. Nous aurons en effet besoin de connaître la composition du verre non corrodé pour pouvoir transformer les intensités secondaires en concentration molaire d'éléments.

CHAPITRE 2

MESURES ELLIPSOMETRIQUES

Les verres binaires Na17(1) et de Na9 ont subi différentes durées de corrosion et ont été séchés de façon hypercritique au CO_2. Les mesures ellipsométriques ont été effectuées sous un angle de 56°. Un diaphragme a été placé à la sortie du polariseur afin d'adapter la taille du spot à celles des échantillons. Afin de faciliter la compréhension des résultats obtenus on peut se reporter à l'annexe 11 mais aussi à quelques indications rappelées ci-dessous. La présence d'une couche de plusieurs centaines de nm est immédiatement détectable par les oscillations de tanΨ et de cosΔ. L'amplitude des oscillations est d'autant plus importante que la différence d'indice entre la couche et le substrat est plus grande. Un gradient d'indice peut venir en perturber l'interprétation. La pseudo période de ces oscillations diminue lorsque la couche devient plus épaisse. La position par rapport au substrat sain et la pente de la courbe moyenne de ces pseudo sinusoïdes est susceptible d'apporter des informations sur une éventuelle fine couche de surface : indice et épaisseur.

1 - Résultats pour le verre Na17

1-1- Température de lixiviation : 20°C

1-1-1 Evolution des courbes en fonction de la durée de lixiviation

Les résultats sur 24 heures de corrosion sont donnés sous la forme de trois series de figures de tanΨ et cosΔ (figures IV-2-1, IV-2-2 et IV-2-3 : [A] pour tanΨ et [B] pour cosΔ). Les courbes du verre sain sont rappelées à chaque fois pour faciliter les comparaisons.

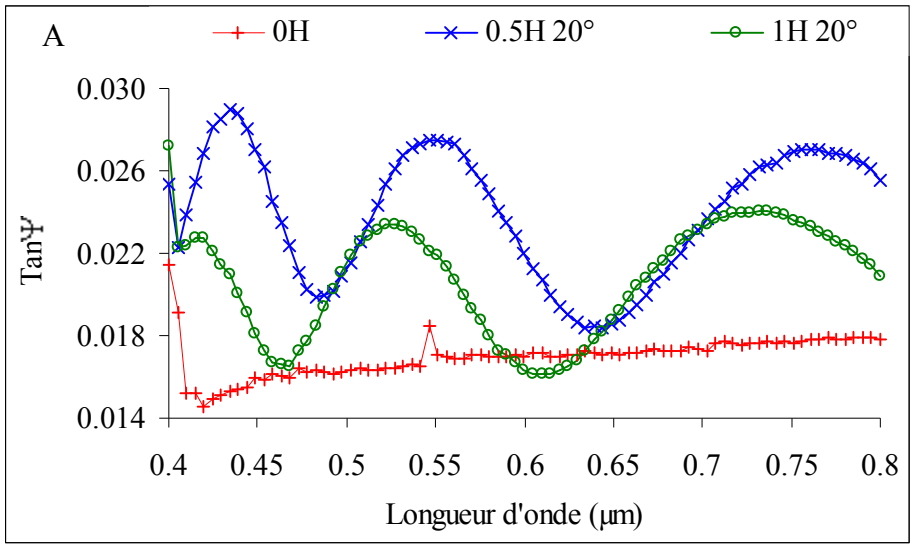


Figure IV-2-1-A : tanΨ - verre Na17(1) corrodé 30mn et 1h à 20°C

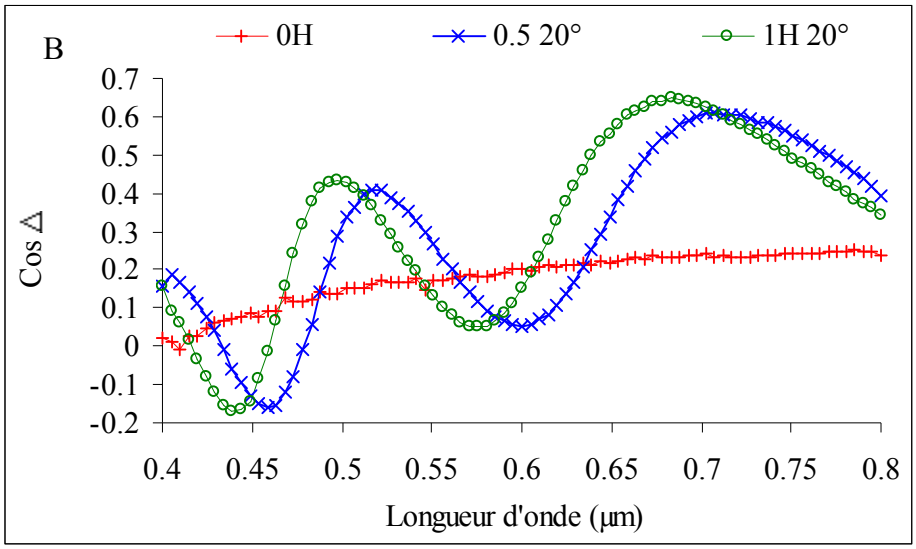


Figure IV-2-1-B : cosΔ – verre Na17(1) corrodé 30mn et 1h à 20°C

Les courbes tanΨ des premières mesures sont translatées vers des valeurs supérieures par rapport à celle du verre sain. La mesure à 30 minutes montre plus de deux oscillations, donc la couche de corrosion a déjà quelques centaines de nm d'épaisseur. Les courbes cosΔ s'étendent vers des valeurs supérieures positives avec une pente positive.

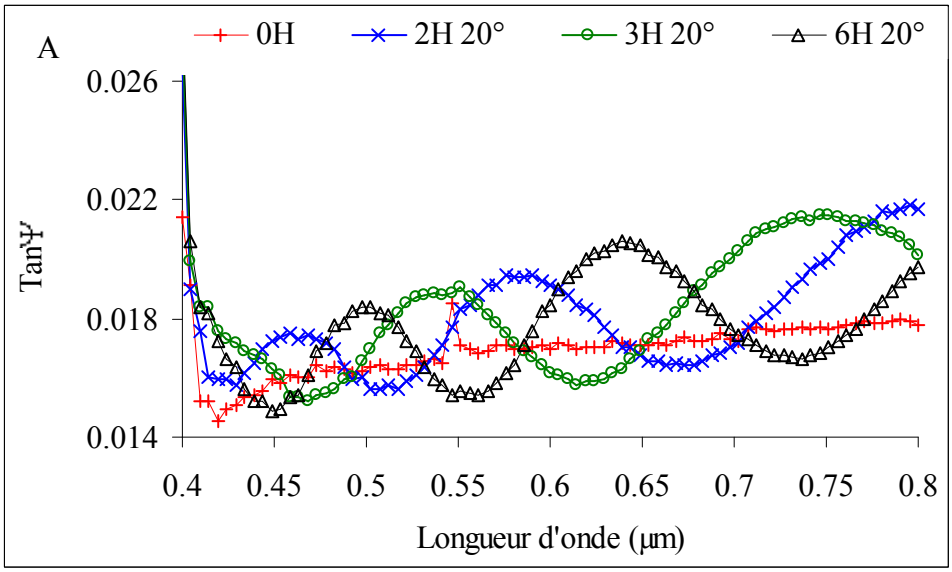


Figure IV-2-2-A : tanΨ – verre Na17(1) corrodé 2, 3 et 6h à 20°C

Pour des durées de corrosion plus longues, les courbes tanΨ sont translatées vers des valeurs plus faibles et leur pente devient plus nettement positive. La transition s'effectue à partir de 2 heures de corrosion. Cette évolution est à relier à une modification sensible de l'indice de la première couche entre les deux premières mesures et les suivantes.

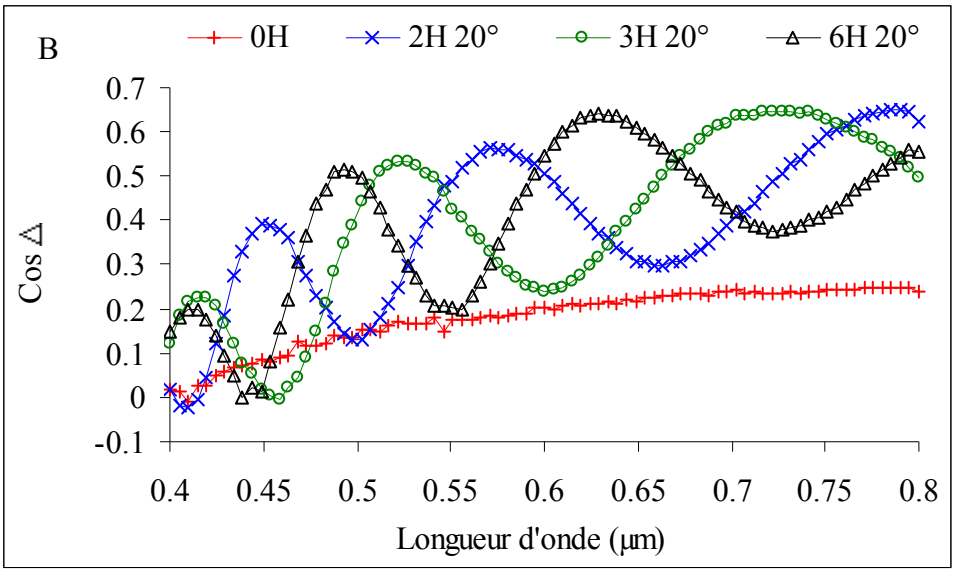


Figure IV-2-2-B : cosΔ - verre Na17(1) corrodé 2, 3 et 6h à 20°C

Le nombre d'oscillations augmente avec l'avancée de la corrosion pour tanΨ et cosΔ, ce qui traduit une augmentation de l'épaisseur de la couche corrodée.

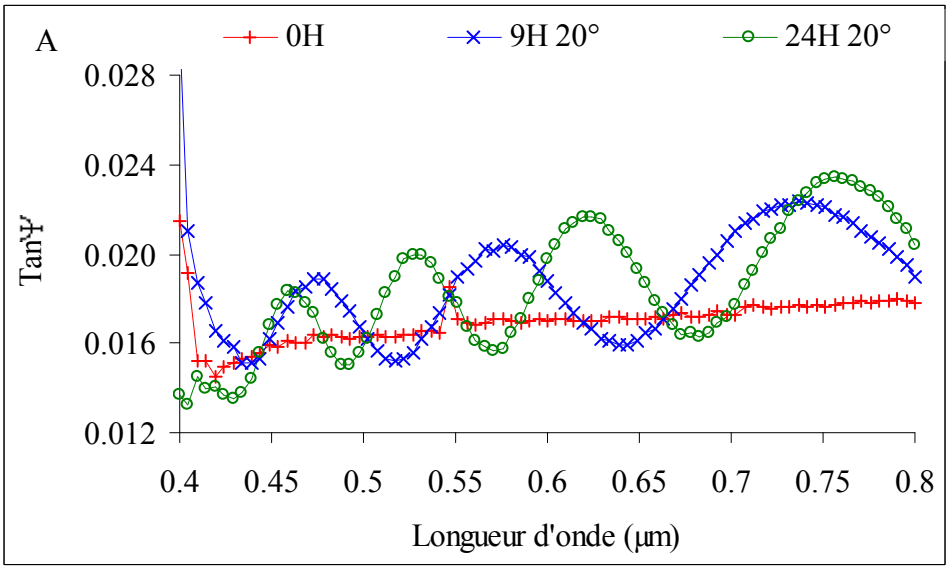


Figure IV-2-3-A : tanΨ - verre Na17(1) corrodé 9 et 24h à 20°C

L'amplitude des oscillations pour tanΨ et cosΔ diminue légèrement avec la durée de la corrosion. On peut en déduire une augmentation de l'indice de la couche corrodée. Cependant, il est difficile d'expliquer une telle évolution. On devrait, en effet, s'attendre à une diminution continue de l'indice en raison de la perte en éléments constitutifs du verre ou par augmentation de la porosité.

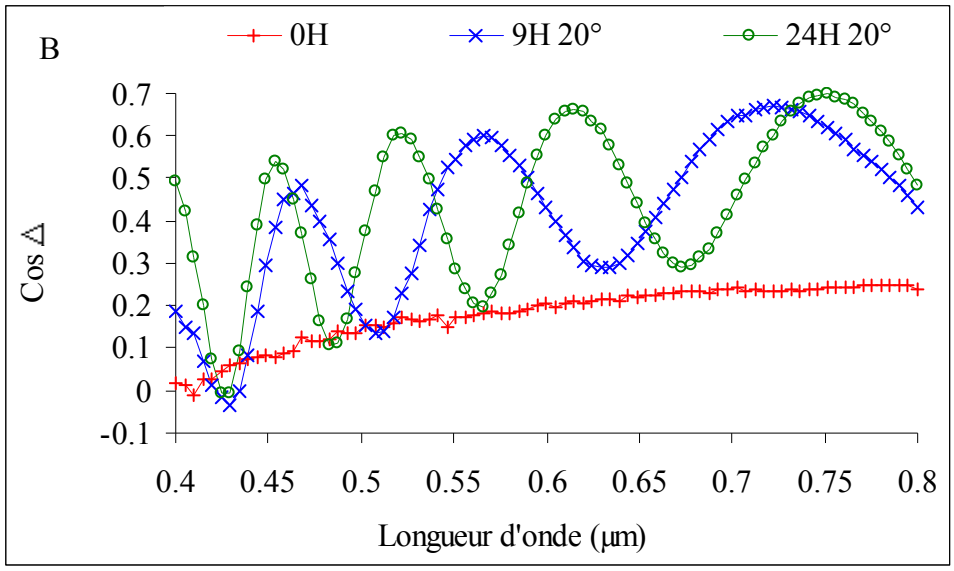


Figure IV-2-3-B : cosΔ - verre Na17(1) corrodé 9 et 24h à 20°C

L'ensemble des réponses ellipsométriques sur 24 heures de corrosion du verre étudié laisse à penser que l'échantillon ressemble à un système composé du verre sain et de deux couches d'indice et d'épaisseur différents (Annexe 11). La première couche est très fine et représente les irrégularités de surface (nommée couche rugueuse dans certains travaux). La seconde couche correspond véritablement à la couche de corrosion. Au fil du temps l'augmentation du nombre d'oscillations indique que l'épaisseur de la seconde couche augmente. La diminution de l'amplitude des sinusoïdes de tanΨ et de cosΔ démontre que la différence d'indice entre le substrat et la couche diminue. Une raison possible à cette évolution peut être une diminution de porosité globale due à la polycondensation de SiOH. Cela signifie une reconstitution du réseau de silice. Cette variation d'amplitude des oscillations peut également provenir de l'apparition d'un gradient de concentration à l'intérieur de la zone lixiviée du verre.

1-1-2 – Simulation

Pour déterminer les caractéristiques optiques de nos échantillons, on va utiliser le modèle à deux couches décrit dans l'annexe 11. Le calcul est effectué sur la base des indices obtenus pour le verre sain. Le tableau IV-2-1 rassemble les résultats donnant le meilleur accord avec les mesures expérimentales. Les caractéristiques des deux couches sont données sous la forme de la porosité équivalente (P_{air}), la variation d'indice par rapport au verre sain

(Δn), les épaisseur des deux couches (e_1 et e_2). Le paramètre G est la fonction d'erreur de notre simulation (voir partie bibliographique).

	1ère couche			2ème couche			
Durée (heures)	P_{air}	Δn	e_1 (nm)	P_{air}	Δn	e_2 (nm)	G
0,5	18	0,0856	24,5	2	0,0095	730	0,0455
1	15	0,0714	22,5	2	0,0095	690	0,0419
2	8	0,0381	40	1	0,0048	780	0,0421
3	8	0,0381	42,5	1,25	0,0059	712,5	0,0790
6	8	0,0381	42,5	1	0,0048	860	0,0756
9	9	0,0428	37,5	1,25	0,0059	1000	0,0634
24	9	0,0428	37,5	1,5	0,0071	1355	0,0493

Tableau IV-2-1 : résultats des simulations (verre Na17(1) 20°C)

Après utilisation du modèle indiqué, on constate effectivement que l'épaisseur de la deuxième couche augmente au cours de la lixiviation. L'indice de réfraction qui la caractérise augmente au cours du temps.

On trouvera sur la figure IV-2-4 la représentation de l'épaisseur de la couche 2 en fonction de la durée de lixiviation.

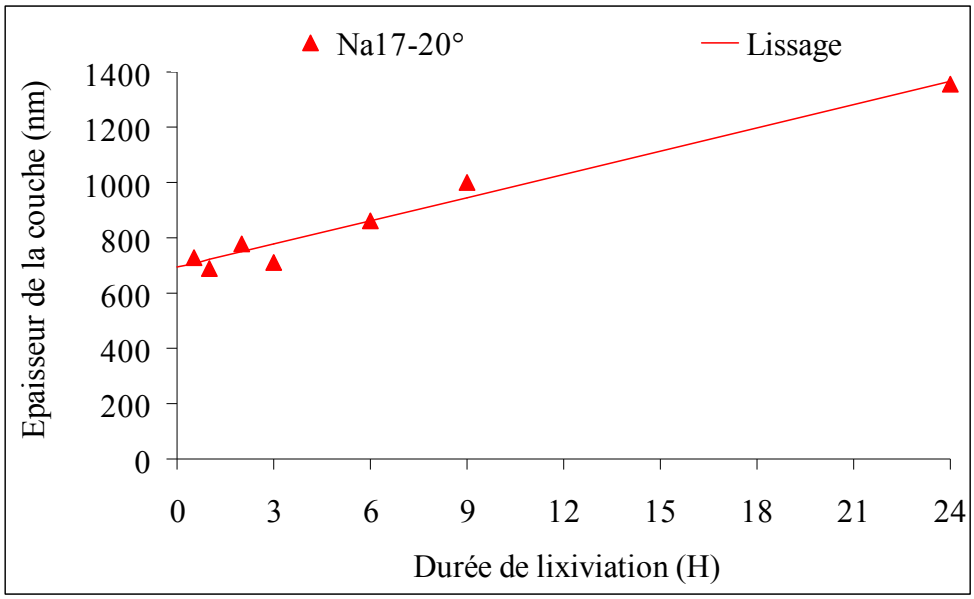


Figure IV-2-4 : évolution de l'épaisseur de la couche corrodée d'après les résultats ellipsométriques (verre Na17(1) 20°C)

Nous nous attendions naturellement à une évolution de l'épaisseur en fonction du temps, de type diffusionnel, c'est à dire de la forme :

$$e = a\sqrt{t}$$

avec e : épaisseur de la couche 2 ;
t : durée de lixiviation

Nous sommes obligés de constater que le comportement est linéaire, de forme :

$$e = a + b*t$$

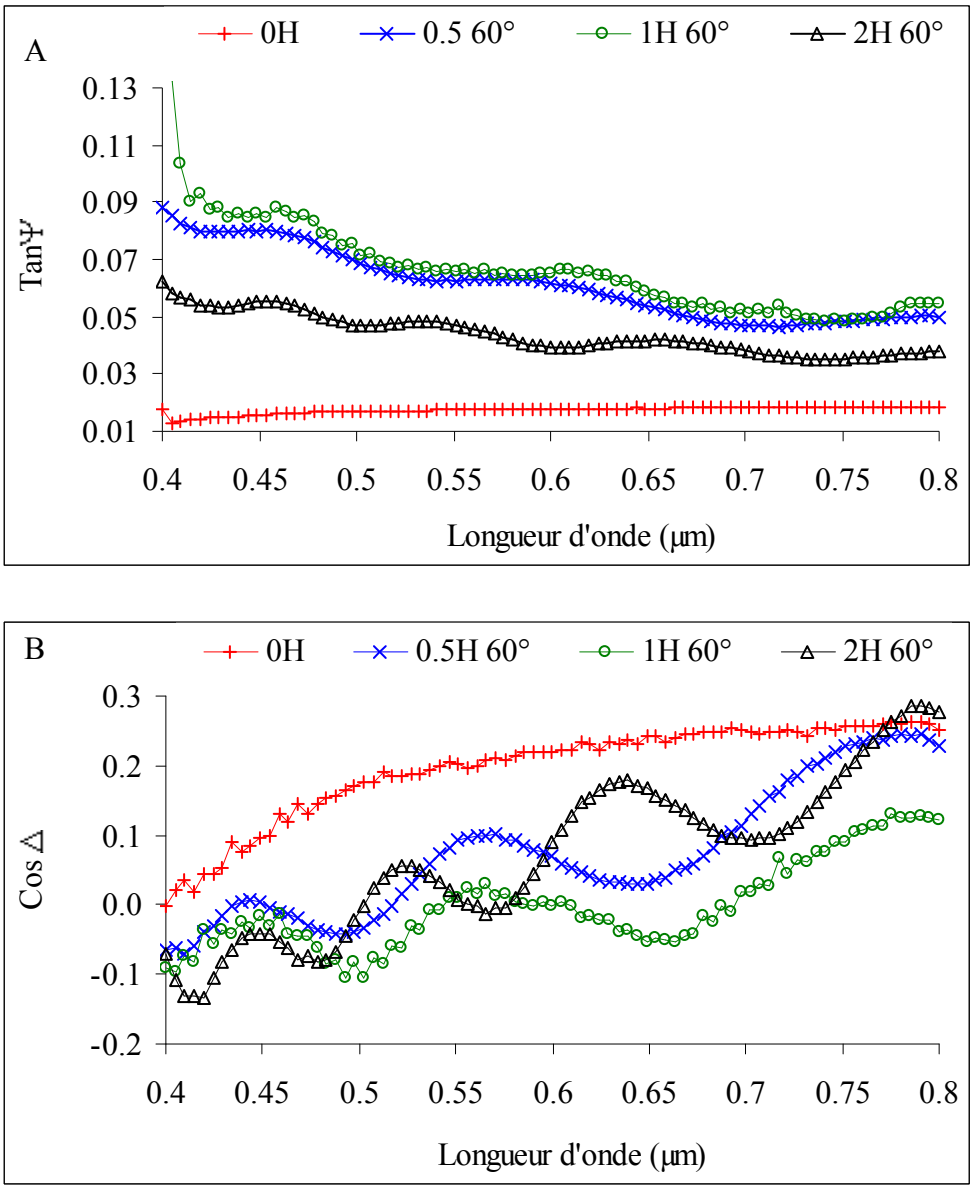
C'est cet ajustement qui est représenté sur la figure IV-2-4. Les valeurs des constantes de lissage sont : a = 692 et b = 28,2 pour « e » en nm et « t » en heures.

Les premiers points expérimentaux sont anormalement élevés. Tout se passe comme si l'expérience débutait avec une épaisseur de couche non-nulle. Il est difficile d'expliquer, en l'état actuel, la cause d'un tel phénomène. La seule hypothèse raisonnable est de mettre en cause le polissage des échantillons qui est effectué en présence d'eau, ce qui peut conduire à une dégradation d'une certaine épaisseur de verre sous la surface.

1-2 - Température de lixiviation : 60°C

1-2-1 - Evolution des courbes en fonction de la durée de lixiviation

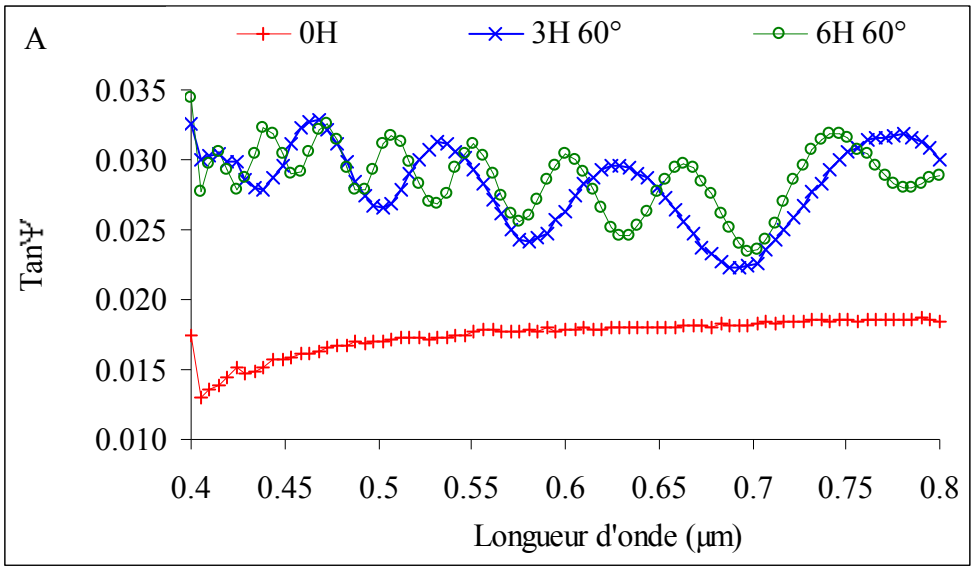
Rappelons que la corrosion est effectuée à 60°C (figures IV-2-5, IV-2-6 et IV-2-7), les effets sont donc naturellement amplifiés par rapport à l'étude précédente à 20°C.

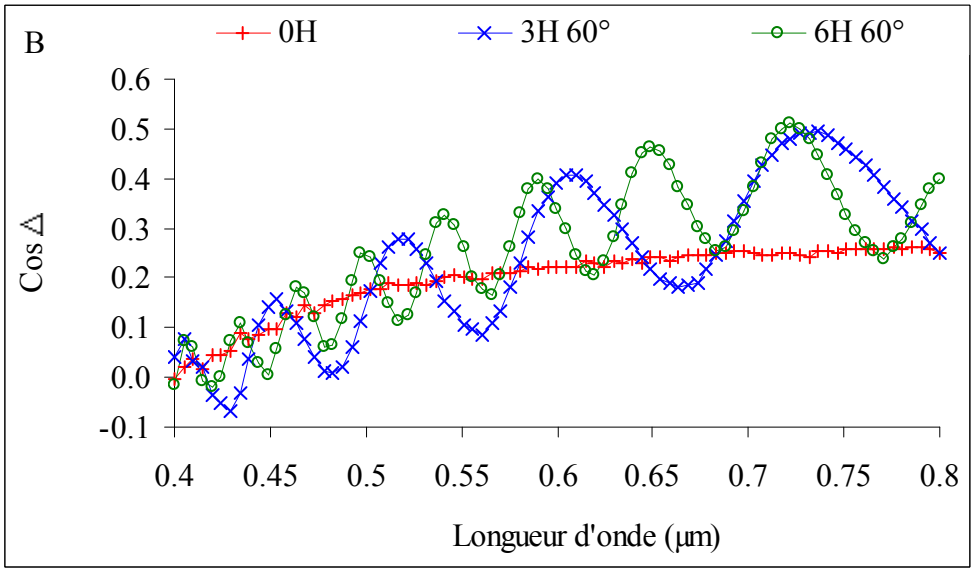


Figures IV-2-5 A et B: mesures ellipsométriques - verre Na17(1) corrodées 30mn, 1h et 2h à 60°C

Les courbes de tanΨ ont une pente négative, l'amplitude des oscillation est faible. Les valeurs de cosΔ relatives aux échantillons corrodés sont nettement inférieures à celles

relatives au verre sain. Les pentes de la courbe moyenne de cosΔ sont positives, elles vont le rester pendant toute la corrosion (24 heures).

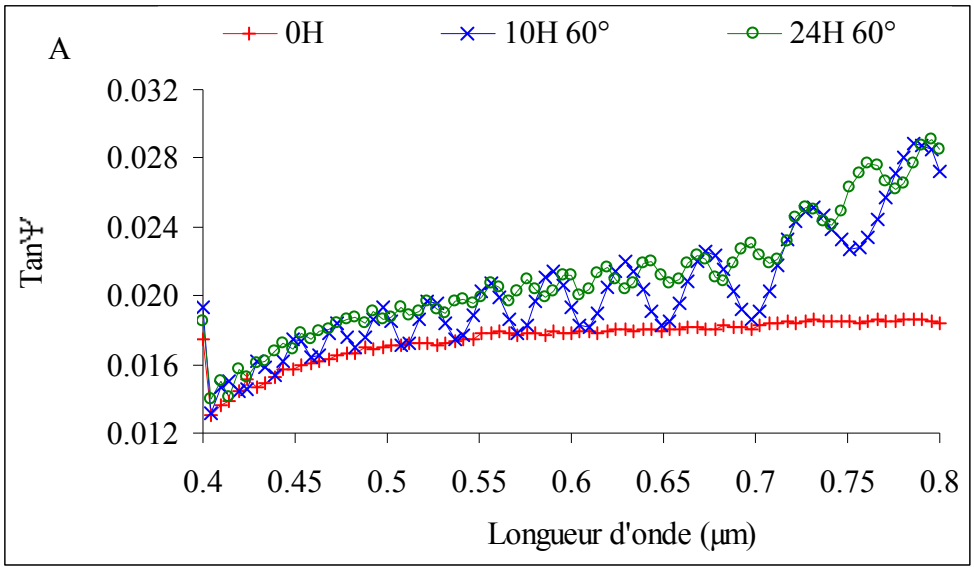


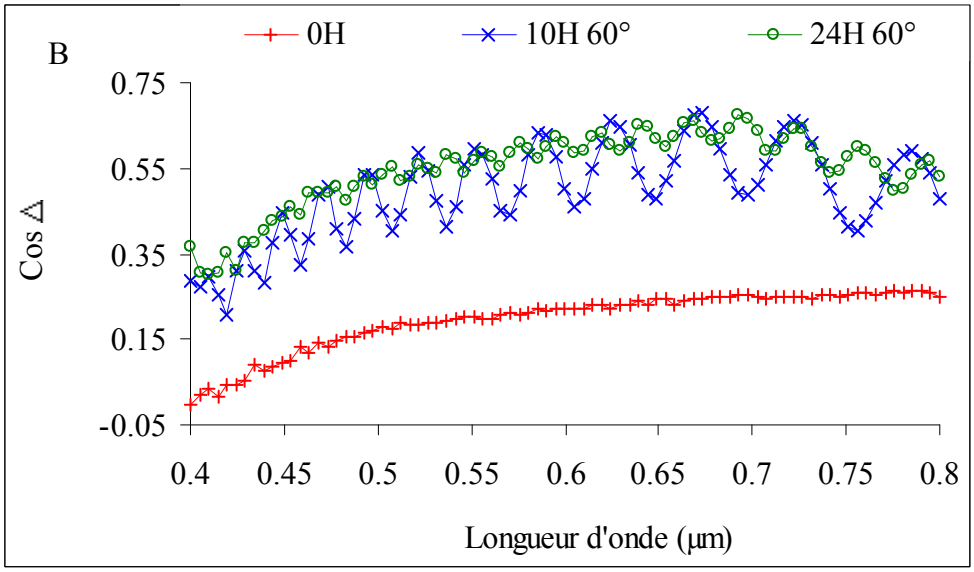


Figures IV-2-6 A et B:mesures ellipsométriques - verre Na17(1) corrodé 3 et 6h à 60°C

Pour des temps de corrosion compris entre 3 et 6 heures, la pente de tanΨ, bien qu'encore négative, diminue en valeur absolue pour tendre vers 0 pour des temps de corrosion plus longs. La courbe de tanΨ se rapproche de celle du verre sain.

Les courbes moyennes de cosΔ sont pour ces durées intermédiaires pratiquement confondues avec celle du verre sain. On constate que l'amplitude des oscillations de cosΔ semblent diminuer avec l'avancement de la corrosion.





Figures IV-2-7 A et B : mesures ellipsométriques - verre Na17(1) corrodé 10 et 24h à 60°C

Enfin, pour les temps les plus longs, les courbes tanΨ présentent des pentes positives et l'amplitude des oscillations diminue. Les courbes de cosΔ sont maintenant très au dessus de la courbe correspondante du verre sain.

1-2-2 - Simulation

On utilise le même modèle à deux couches que précédemment. Les valeurs d'indice et d'épaisseur des deux couches sont rassemblées dans un tableau de façon similaire au paragraphe précédent (tableau IV-2-2).

	1ère Couche			2ème Couche			
Durée (h)	P_{air}	Δn	e_1 (nm)	P_{air}	Δn	e_2 (nm)	G
0,5	56	0,2746	32	1,40	0,0069	790	0,0247
1	65	0,3188	35	1,50	0,0074	795	0,0193
2	47	0,2305	24	1,00	0,0049	1150	0,0393
3	20	0,0981	25	1,20	0,0059	1350	0,0515
6	53	0,2599	12	1,00	0,0049	2675	0,2301
10	25	0,1226	60	1,00	0,0049	3775	0,5209
24	6,5	0,0319	52	0,80	0,0039	7000	0,0722

Tableau IV-2-2 : résultats des simulations (verre Na17(1) 60°C)

L'effet de l'augmentation de température sur l'épaisseur de la couche de corrosion est évident : 7µm pour 24 heures de corrosion. L'évolution de l'épaisseur de la couche 1 est assez aléatoire.

Nous avons cherché la meilleure représentation de l'évolution de l'épaisseur de la couche 2 en fonction du temps de corrosion. On obtient l'équation suivante qui correspond à un mécanisme mixte de diffusion-dissolution :

$$e = 655{,}8\sqrt{t} + 159{,}3t$$

La figure IV-2-8 permet de constater que le lissage est cette fois cohérent avec le comportement expérimental. En particulier l'état initial du verre qui posait problème dans le cas de la corrosion à 20°C semble négligeable, ici, compte tenu de l'effet important de la corrosion à 60°C. Mais la pré-corrosion est tout de même observable pour 0,5 heure.

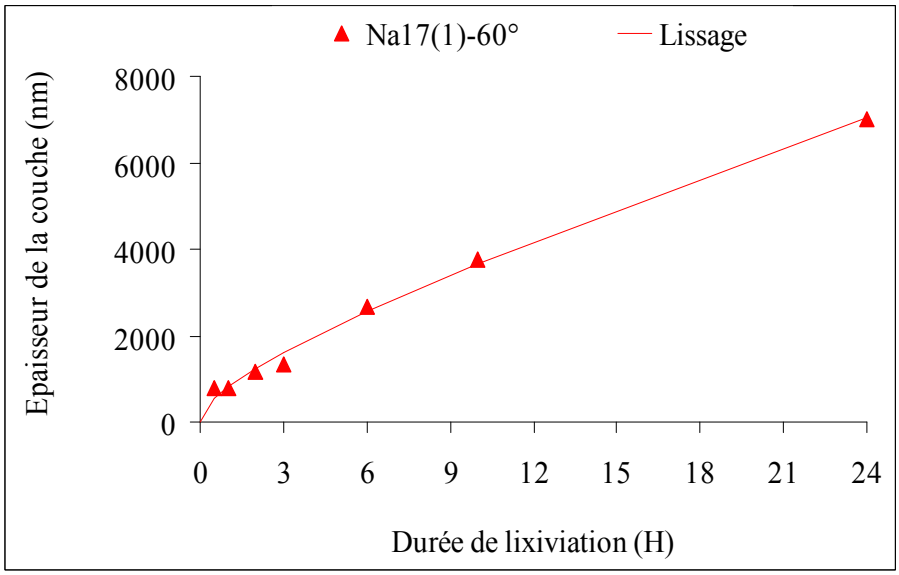


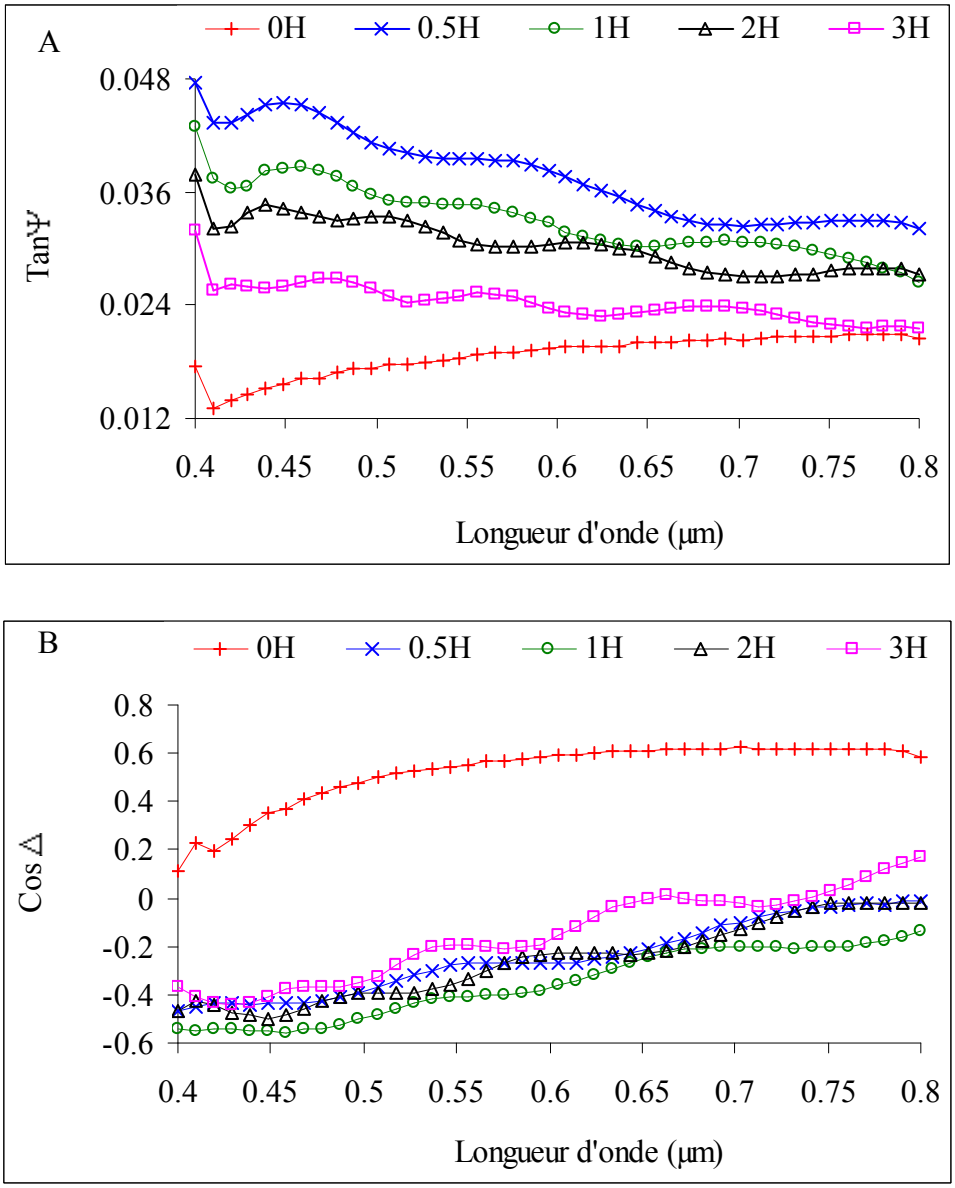
Figure IV-2-8: évolution de l'épaisseur de la couche de corrosion d'après les résultats ellipsométriques (verre Na17(1) 60°C)

2 - Résultats pour le verre Na9

2-1 - Température de lixiviation : 60°C

2-1-1 - Résultats

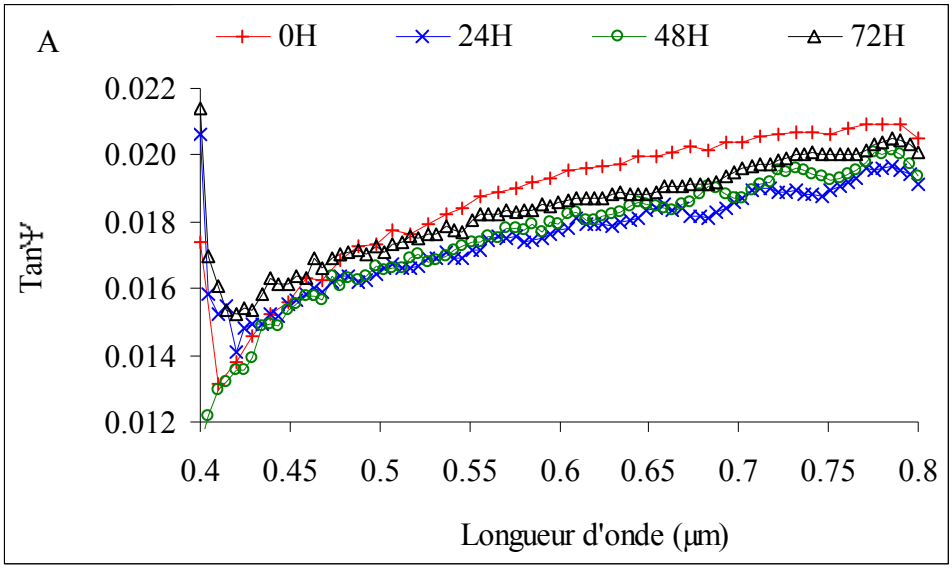
Les données obtenues pour les sept durées différentes de corrosion sont regroupées sur les figures IV-2-9, IV-2-10, IV-2-11 et IV-2-12. Comme précédement les courbes de tanΨ et cosΔ correspondant au verre sain sont rappelées à chaque fois.

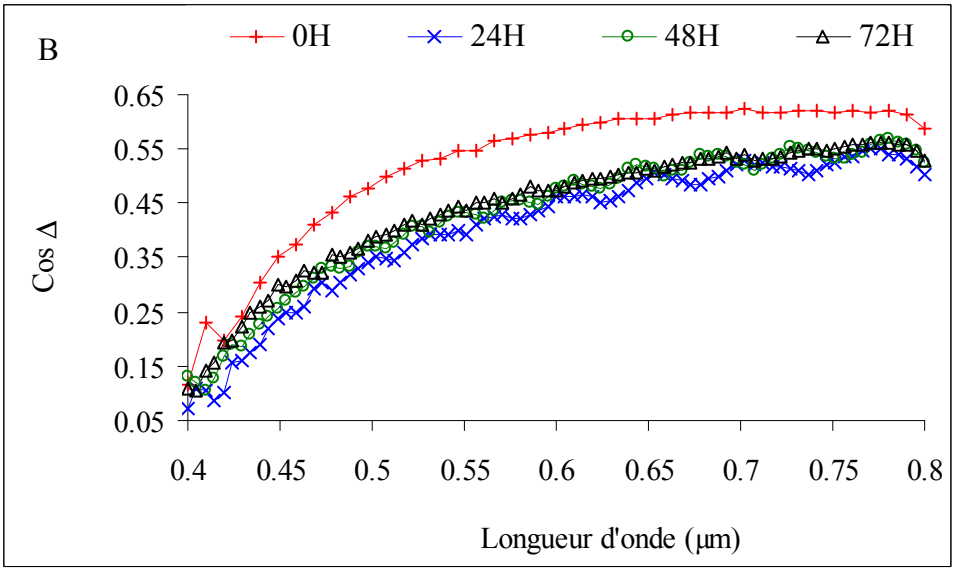


Figures IV-2-9 A et B: mesures ellipsométriques - verre Na9 corrodé 30mn, 1h, 2h et 3h à 60°C

Les courbes cosΔ et tanΨ semblent se rapprocher de celles du verre sain avec l'augmentation de la durée de la corrosion. Ce phénomène est en rapport avec l'indice de la

première couche corrodée. D'autre part, le nombre d'oscillations augmente au cours de la lixiviation, ce qui traduit l'augmentation de l'épaisseur de la deuxième couche. Ce processus s'accompagne également de la diminution de l'amplitude des oscillations.





Figures IV-2-10 A et B: mesures ellipsométriques - verre Na9 corrodé 24h, 48h, et 72h à 60°C

Pour les durées les plus longues il faut noter le changement de pente pour tanΨ. Les courbes de cosΔ se rapprochent de la courbe correspondante du verre sain. Enfin, il faut remarquer la très forte diminution de l'amplitude des oscillations.

2-1-2 - Simulation

On utilise le même modèle que dans les études précédentes en introduisant les données d'indice du verre Na9 obtenues en réfractométrie. Au delà de 12 heures de lixiviation, la diminution de l'amplitude des oscillations rend difficile l'interprétation des résultats.

Le tableau IV-2-3 rassemble les résultats déduits de nos calculs

Na9-60°C	1ère Couche			2ème Couche			
Durée (heure)	P_{air}	Δn	e_1 (nm)	P_{air}	Δn	e_2 (nm)	G
0,5	92	0,43728	70	0,6	0,0029	750	0,0371
1	95,5	0,45391	110	0,7	0,0033	975	0,0921
2	95	0,45153	100	0,6	0,0029	1100	0,1105
3	95	0,45153	60	0,6	0,0029	950	0,0669
6	85	0,40400	11	0,3	0,0014	1850	0,1302
12	85	0,40400	12	0,3	0,0014	2580	0,1564

Tableau IV-2-3 : résultats des simulations (verre Na9 60°C)

Il semble, ici aussi, difficile d'interpréter la très faible valeur de l'indice de réfraction de la couche 1. La figure IV-2-11 illustre l'évolution de l'épaisseur de la couche 2.

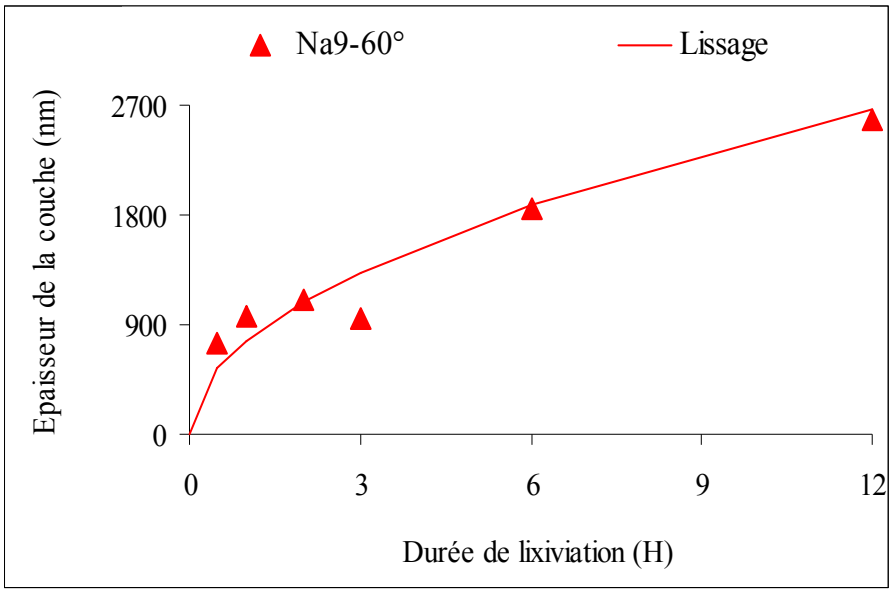


Figure IV-2-11 : évolution de l'épaisseur de la couche corrodée d'après les résultats ellipsométriques (verre Na9 60°C)

La croissance de la couche 2 correspond à un mécanisme de diffusion pur comme l'indique l'équation suivante obtenue par lissage des valeurs expérimentales :

$$e = 769\sqrt{t}$$

On aurait aussi bien pu effectuer le lissage selon une fonction linéaire comme dans le cas du verre Na17(1) qui semble montrer un mécanisme de diffusion-dissolution.

CHAPITRE 3

RESULTATS S.I.M.S.

1 - Conditions expérimentales

Les premières analyses nous ont permis de préciser les conditions d'acquisition de données. Nous avons préféré utiliser un courant primaire de 100nA car il permet de déterminer le profil de concentration de manière relativement rapide sans induire trop de perturbations (charges). Les isotopes sélectionnés pour la détection des éléments sont présentés dans le tableau IV-3-1. L'isotope ^{28}Si n'a pas été choisi, car on a remarqué dans le spectre de masse, la forte présence de ^{12}C et de ^{16}O qui peuvent se combiner pour donner la masse 28.

Isotopes	Abondance (%)	Masse molaire (g)
^{23}Na	100	22,990
^{27}Al	100	56,981
^{29}Si	4,67	28,976
^{39}K	93,26	38,964
^{40}Ca	96,94	39,963

Tableau IV-3-1: présentation des isotopes choisis pour la détection des éléments

Bien que l'oxygène soit fortement présent dans les verres, nous avons choisi de ne pas l'analyser. Il serait en effet difficile de différencier l'oxygène présent naturellement dans le matériau, de l'oxygène apparu par implantation au cours de la pulvérisation.

2 - Résultats

2-1 – Reproductibilité du signal

Dans la seconde série d'analyses, les échantillons de verre ont été montés sur un même porte-objet afin de se placer dans des conditions d'analyse identiques. Cependant, même en observant ce principe, le signal récolté pour le sodium et le silicium, en nombre de coups par seconde, est très différent d'un verre à l'autre.

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées (voir partie II). Nous ne retiendrons seulement que deux d'entre elles :

- problème de charges : la grille utilisée ne contient pas des trous de même dimension. De plus, le contact entre la grille et l'échantillon n'est pas identique

pour tous les échantillons. L'évacuation des charges ne se produit pas, de fait, dans les mêmes conditions pour tous les échantillons

- surface de l'échantillon : les surfaces sondées correspondent à des durées et des températures de traitement différentes. Leur texture et leur composition ne sont donc pas identiques. Or on a vu dans une étude préliminaire sur les aérogels de silice que la texture du matériau modifie les conditions de pulvérisation.

Pour chaque échantillon, on se rend compte que le signal de l'élément alcalin est deux à trois fois supérieur à celui du silicium. Cette aberration est à relier aux conditions expérimentales de pulvérisation et non à la composition de l'échantillon : nous avons choisi l'isotope ^{29}Si dont l'abondance est faible comparée à celle de l'isotope ^{23}Na (voir tableau IV-3-1). Cependant, la normalisation permet de comparer les résultats entre eux de manière qualitative. De plus, l'analyse par sonde ionique nous fournit une indication sur la position de l'interface verre corrodé - verre sain quand le profil de l'alcalin est suffisamment simple.

2-2 - Mesure de la profondeur des cratères

L'incertitude sur la mesure de la profondeur du cratère est assez grande. Plusieurs raisons permettent d'expliquer ce résultat. On remarque d'une part que la surface des échantillons est très inhomogène voire craquelée. D'autre part, le fond du cratère est très inhomogène lui aussi (figure IV-3-1). Enfin, le bombardement se produisant sous un angle de 60°, le cratère n'a pas toujours une forme idéale. Plusieurs mesures de profondeur ont été effectuées sur les différents échantillons de verre Na17(1), elles sont rassemblées dans le tableau IV-3-2.

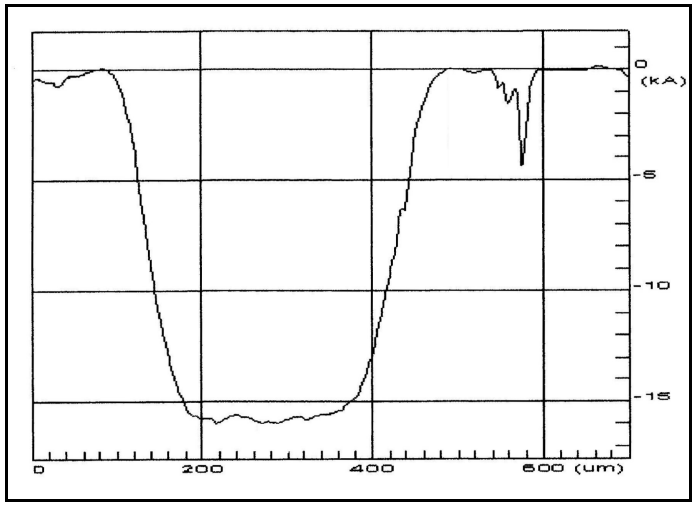


Figure IV-3-1 : cratère obtenu après pulvérisation du verre Na17(1)

Température (°C)	20°C				60°C	
Corrosion (heure)	0	0,5	3	6	0,5	3
Profondeurs (nm)	17800	13100	14400	40700	9675	13200
	18100	13500	14800	42400	10600	15200
	18700	14200	15600	42800	11300	15300

Tableau IV-3-2 : quelques résultats de la mesure des cratères

On constate la dispersion annoncée des résultats. Nous avons cependant calculé des valeurs moyennes puis évalué des vitesses de pulvérisation que nous analysons dans le paragraphe suivant.

2-3 – Vitesse de pulvérisation

On remarque que la vitesse de pulvérisation des verres corrodés augmente avec la durée du traitement de corrosion et se rapproche voire dépasse la vitesse de pulvérisation du verre sain (tableau IV-3-3).

Température (°C)	Corrosion (heure)	0	0,5	3	6
20	Vitesse (10^3nm/nA/s)	1,57	1,01	1,25	1,69
60	Vitesse (10^3nm/nA/s)	1,57	1,19	1,35	

Tableau IV-3-3 : vitesses de pulvérisation du verre Na17(1)

En particulier, la vitesse est plus grande pour un traitement de même durée à 60°C qu'à 20°C. Ce résultat est certainement à relier avec la texture de la couche. On a vu que la vitesse de pulvérisation est proportionnelle à la densité du matériau (voir partie bibliographie). Si la vitesse est plus grande pour des traitements de corrosion plus grands, cela signifierait que la densité de la couche augmente. Ce résultat est surprenant car la lixiviation produit des couches désalcalinisées, de densité inférieure au verre de départ. On retrouve donc un comportement analogue à celui observé sur le verre à vitre (voir Partie II chapitre 2).

Les mêmes évaluations ont été menées sur le verre K15 (corrodé à 20°C) et conduisent aux valeurs de vitesse de pulvérisation rassemblées dans le tableau IV-3-4. On constate dans ce tableau que la vitesse de pulvérisation du verre sain est assez surprenante : la plus faible de la série. Ce phénomène est probablement lié au profil particulier de la concentration en potassium.

Corrosion (heure)	0	0,5	3	24
Vitesse de pulvérisation (10^3.nm/nA/s)	1,19	1,45	1,44	1,69

Tableau IV-3-4 : vitesses de pulvérisation du verre K15

2-4 - Profils élémentaires suivant la composition du verre

2-4-1 – Verre Na17

Pour pouvoir comparer les résultats, nous avons normalisé le signal du sodium par rapport à celui du silicium (voir figures IV-3-2 et IV-3-3). Le profil du sodium du verre Na17 présente une variation bien distincte entre la couche désalcanisée et le substrat où le signal est constant. Le matériau analysé comporte, en effet, au moins deux couches. La première couche correspond aux défauts de surface (accumulation effective d'alcalins, irrégularités de surface, défauts de profils dus au régime transitoire en début de bombardement). Cette couche est relativement fine : jusqu'à 100nm. La seconde couche est caractérisée par un rapport Na/Si faible mais pratiquement constant. C'est réellement la couche de corrosion. On observe une légère accumulation (point A sur la figure IV-3-2) jusqu'à 200nm de profondeur et qui disparaît dans les échantillons plus corrodés. Enfin, avant d'entrer dans le verre sain caractérisée par un signal stable on observe une surconcentration de sodium (point S sur la figure IV-3-2) qui présente une épaisseur de 100 à 200 nm et placée pour nos trois échantillons corrodés entre 800 et 1200 nm de profondeur. Ce phénomène existe dans le verre non attaqué (courbe notée « référence ») et se retrouve pour les différents échantillons, à 20°C et à 60°C.

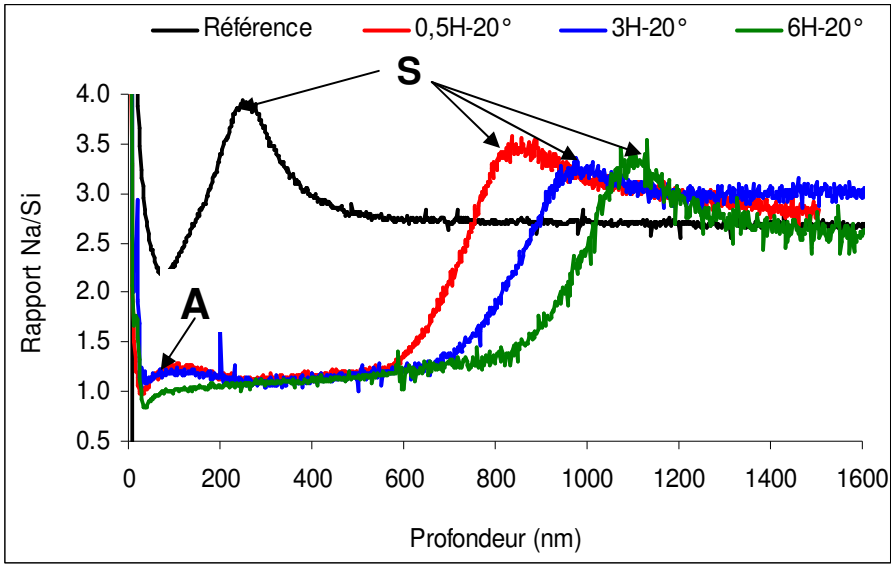


Figure IV-3-2 : profils normalisés du sodium dans des verres Na17(1) corrodés à 20°C.

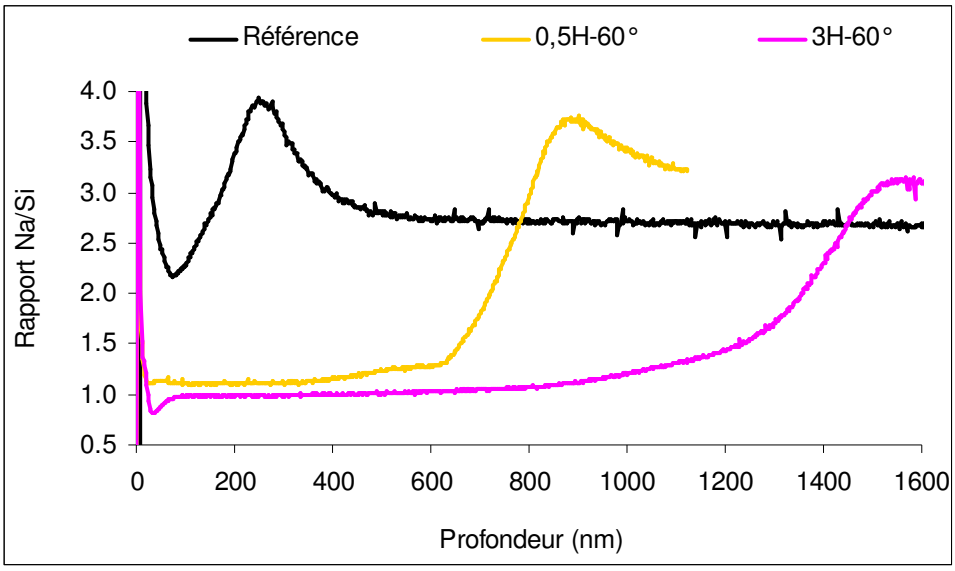


Figure IV-3-3 : profils normalisés du sodium dans des verres Na17(1) corrodés à 60°C

Nous avons évalué la position de la limite la plus profonde de la couche de corrosion pour les profils normalisés par rapport au silicium et pour les profils non normalisés. Les deux méthodes ont leurs avantages et leurs inconvénients. La mesure sur profils non normalisés est plus rigoureuse puisqu'elle ne tient compte que du sodium. La difficulté de cette mesure provient de ce que certains profils montrent une concentration de sodium non stabilisée. L'avantage des évaluations sur les profils normalisés est la meilleure lisibilité des figures. L'inconvénient est que l'on tient compte également de la variation de concentration du silicium. Ces différences d'évaluation expliquent pourquoi l'épaisseur déterminée sur les profils non normalisés est légèrement supérieure à celle déterminée sur les profils normalisés, de 10 à 30nm environ.

On a cherché la profondeur qui correspond à 50% de la variation du signal du sodium entre le fond de la couche corrodée et le verre encore sain (signal stabilisé). La figure IV-3-4 précise graphiquement ce choix pour évaluer la profondeur de la couche désalcalinisée. Les données obtenues sont rassemblées dans le tableau IV-3-5.

Rappelons que la « profondeur retenue » correspond pour l'ellipsométrie par exemple à la somme : épaisseur couche1 + épaisseur couche 2. Il ne faudra pas l'oublier lors des comparaisons entre les résultats fournis par les différentes techniques utilisées.

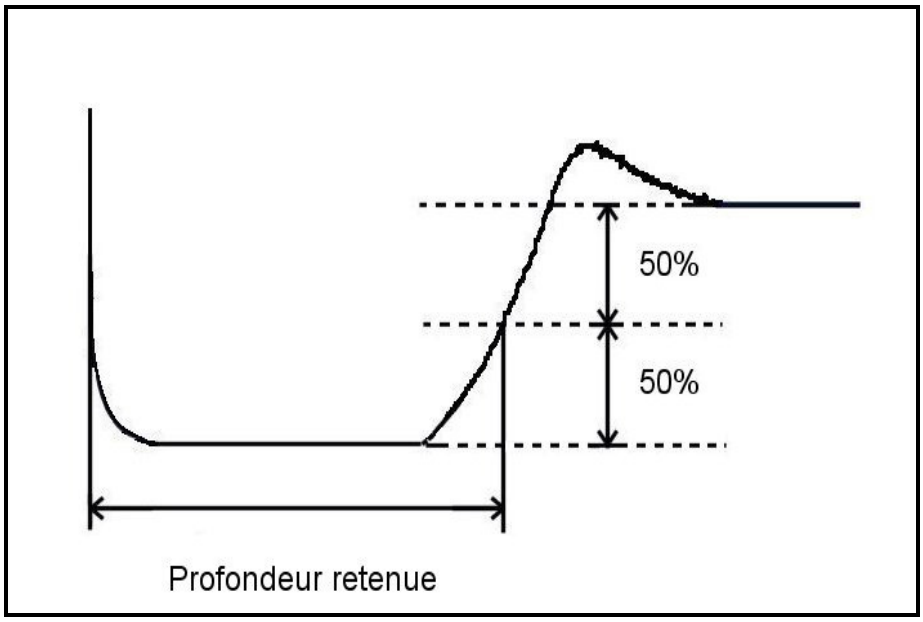


Figure IV-3-4 : principe d'évaluation de la profondeur de la couche de corrosion

Température (°C)	Non corrodé	20°			60°	
Corrosion (heure)	0	0,5	3	6	0,5	3
Epaisseur (nm) Non normalisé	100	700	830	960	740	1370
Epaisseur (nm) Normalisé		688	808	949	720	1340

Tableau IV-3-5 : épaisseur de la couche de corrosion.

On remarque qu'il y a peu de différence entre l'épaisseur de la couche corrodée d'un verre traité 0,5 heure à 20°C et celle d'un verre traité pendant la même durée à 60°C. En revanche, les résultats ne sont plus comparables pour une durée de lixiviation de 3H : une augmentation de 40°C contribue à doubler l'épaisseur de la couche corrodée.

La « composition » de la couche, du moins pour les espèces Na et Si, ne semble pas beaucoup varier pour les différentes durées de lixiviation. En effet, le rapport Na sur Si est comparable d'un verre à l'autre.

On peut considérer que l'épaisseur de matière correspondant à la surconcentration de sodium peut agir comme une troisième couche. Nous avons constaté que l'origine de ce maximum doit être attribuée, non seulement, à une concentration effective en sodium mais aussi à un phénomène de normalisation. En effet, ce maximum semble moins accentué dans les profils non normalisés. Rappelons que cette surconcentration est déjà visible dans le verre

non corrodé. Remarquons enfin que la valeur du rapport Na/Si pour le maximum diminue avec la durée de la corrosion.

Plusieurs hypothèses peuvent être faites sur la raison d'une telle zone de surconcentration de sodium. Nous avons d'abord pensé à un effet du séchage, mais il n'y a aucune raison que le verre non attaqué présente également ce phénomène. La seule hypothèse en dehors d'un comportement naturel de ce type de verre est que cela pourrait être un effet du bombardement : les atomes de sodium étant repoussés sous l'impact énergétique des ions.

Signalons enfin que des tentatives de simulation en ellipsométrie faisant intervenir cette couche supplémentaire n'ont pas donné de résultats valables.

2-4-2 – Verre K15

Le verre de silicate de potassium étudié, a été corrodé à une température de 20°C. Il a un comportement à la lixiviation différent de celui du verre Na17 (figure IV-3-5).

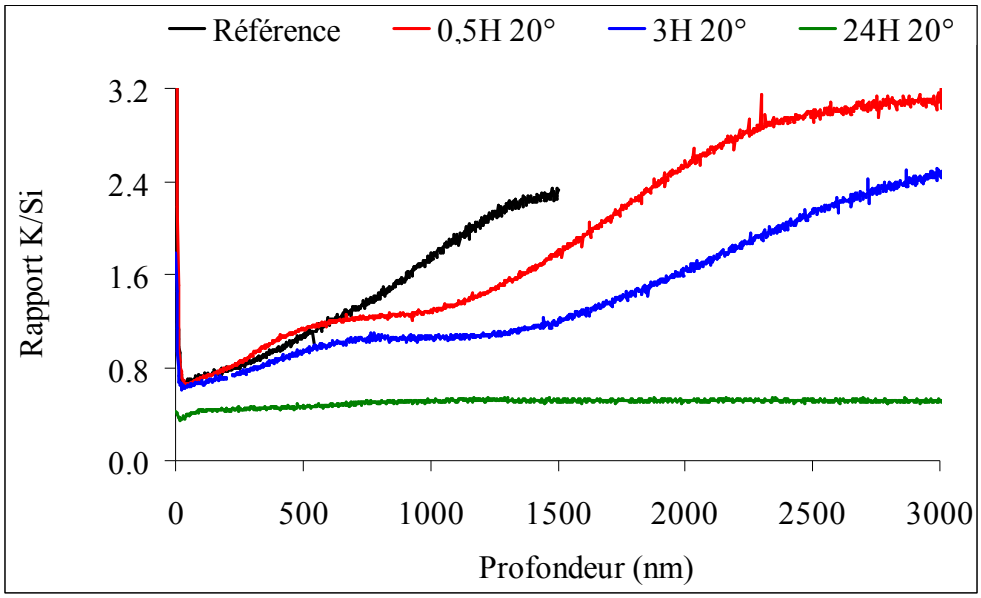


Figure IV-3-5 : profil du potassium normalisé dans le verre K15

On observe, en effet, une évolution croissante du signal du potassium même pour le verre non attaqué. A une certaine profondeur qui est différente suivant la durée du traitement de corrosion, le signal devient constant. L'interface entre la couche corrodée et le substrat n'est donc pas abrupte comme dans le cas du verre Na17. La couche corrodée peut donc être représentée par un gradient de concentration en potassium.

Le tableau IV-3-6 regroupe les données d'épaisseur estimées avec beaucoup de difficultés compte tenu de la forme des profils obtenus.

Température (°C)	Non corrodé	20°		
Corrosion (heure)	0	0,5	3	24
Epaisseur (nm)	1400	2500	>3000	30µm (MEB)

Tableau IV-3-6 : position de l'interface dans les verres K15

L'interface se situe certainement au-delà de 3000nm pour les verres corrodés pendant 3H. Le verre lixivié 24 heures, enfin, a été bombardé pendant plus de 9H, ce qui correspond à un cratère d'environ 5,5µm. Aucune variation notable du signal du potassium n'a pu être décelée. La couche existe certainement car après normalisation, on remarque que le signal du potassium est encore très faible et inférieur à celui observé dans les couches corrodées des autres échantillons de K15. La couche visible en MEB mesure environ 30µm d'épaisseur. Cette donnée a été ajoutée dans le tableau IV-3-6.

2-5 – Quantification des intensités secondaires (verre Na17(1))

La composition du verre sain déterminée par E.D.S. permet d'évaluer les facteurs RSF de chacun des éléments Na, Al, Si et K (voir partie bibliographique). On utilise les résultats correspondant à l'analyse d'une fracture fraîche de l'échantillon. Les données sont normalisées à 100 après soustraction de l'oxygène. On obtient alors une série de facteurs RSF rassemblés dans le tableau IV-3-7.

	Composition	RSF
^{23}Na	26,90	0,33
^{27}Al	1,40	1,69
^{29}Si	70,80	1,00
^{39}K	1,00	0,43

Tableau IV-3-7 : facteurs RSF

La figure IV-3-6 présente la concentration molaire en Na_2O corrigée du facteur RSF.

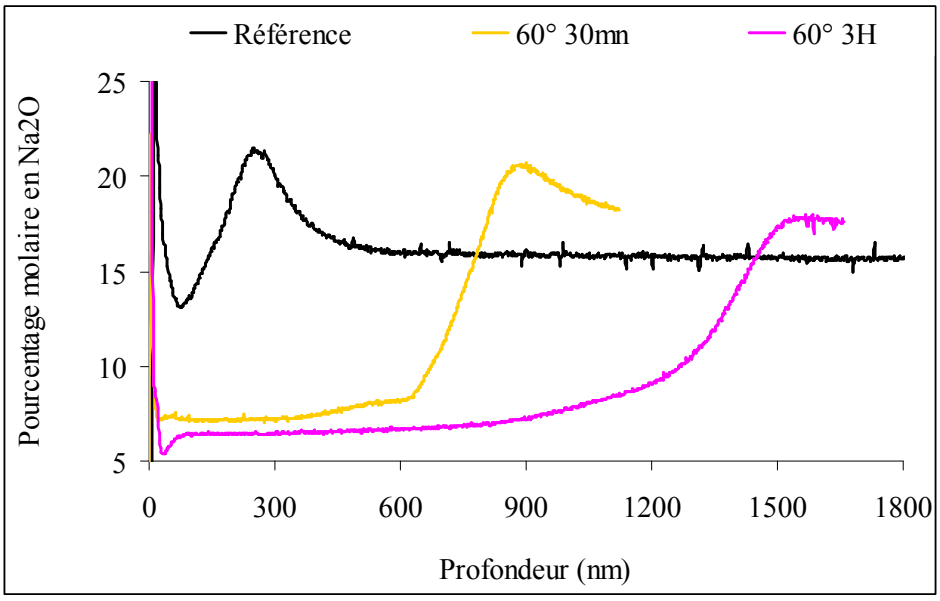


Figure IV-3-6 : résultat de la quantification (d'après la composition d'une fracture fraîche)

Les couches montrent des concentrations résiduelles en Na_2O (pourcentage molaire) de 6 à 7,6% tandis que le verre sain en contient 15,7%. Ces résultats confirment que le sodium n'a pas été totalement extrait de ces couches. On remarque une légère diminution de la concentration en Na_2O dans la couche lorsque l'on passe de 30 minutes à 3 heures de corrosion. On observe enfin l'apparition d'un gradient de concentration entre 800 et 1600nm environ pour la couche obtenue en 3 heures.

CHAPITRE 4

ANALYSE DES ELEMENTS PASSES EN SOLUTION

Le dosage des alcalins relâchés dans la solution est réalisé par spectrométrie d'absorption atomique. On effectue simultanément, à des temps préalablement choisis, le retrait d'une lame du bain et le prélèvement d'une quantité constante de solution.

1 – Influence de la composition

Les figures IV-4-1 et IV-4-2 montrent la variation de la quantité de sodium en mg/l relâché en fonction du temps et de la température pour les différents verres.

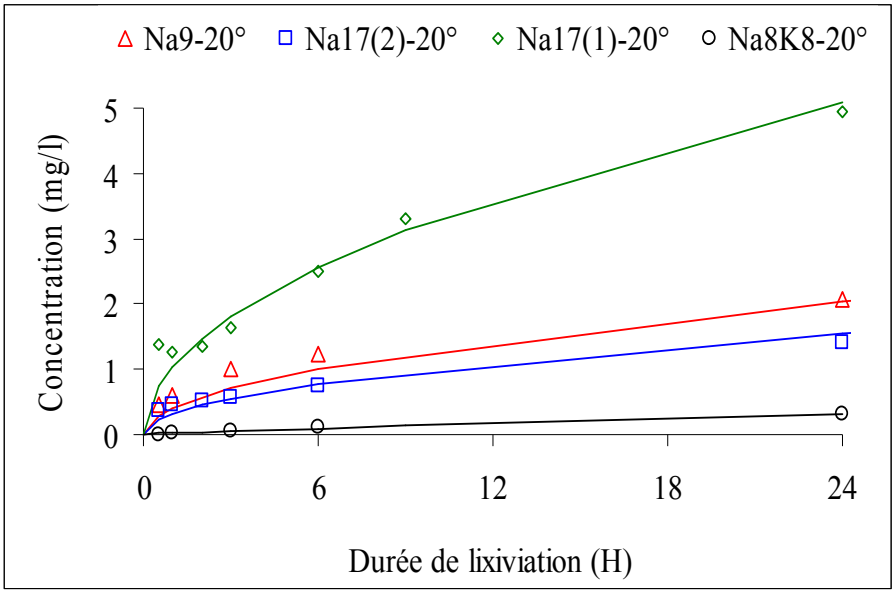


Figure IV-4-1: évolution de la concentration en sodium dans les verres lixiviés à 20°C

On peut remarquer que :

- le verre Na8K8 contient une quantité d'alcalins (Na + K) plus importante que le verre Na17(1) (qui ne contient que du Na). Néanmoins il est plus résistant. Ce comportement est sans doute lié à la présence simultanée des deux alcalins dont l'effet est bien connu sur la diffusion des éléments mobiles du verre [ISARD, 1969];

- les verres Na9 et Na17(2) contiennent une quantité pratiquement identique de Na_20, pourtant le verre Na17(2) est moins corrodé que le verre Na9. Le verre Na17(2) présente, en

effet, une quantité non-négligeable de K_2O et de Al_2O_3. Ce dernier élément est réputé pour augmenter la résistance à la corrosion des verres.

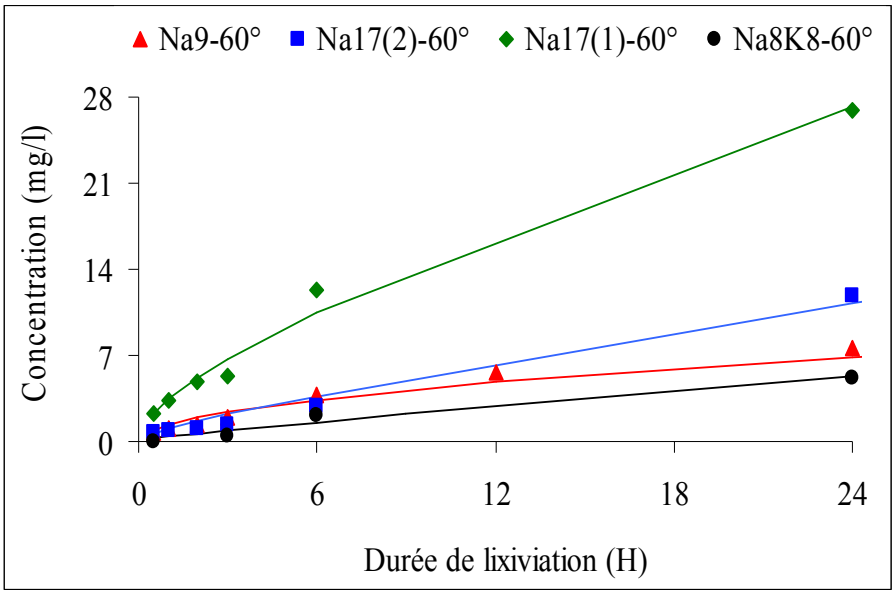


Figure IV-4-2: évolution de la concentration en sodium dans les verres lixiviés à 60°C

- le verre Na17(1) contient plus de sodium et moins d'alumine que le verre Na17(2). C'est pourquoi le verre Na17(1) se corrode plus que le verre Na17(2).

Dans le cas du potassium nous n'avons que deux verres à analyser : le Na8K8 et le K15. Les résultats sont représentés sur les figures IV-4-3 et IV-4-4.

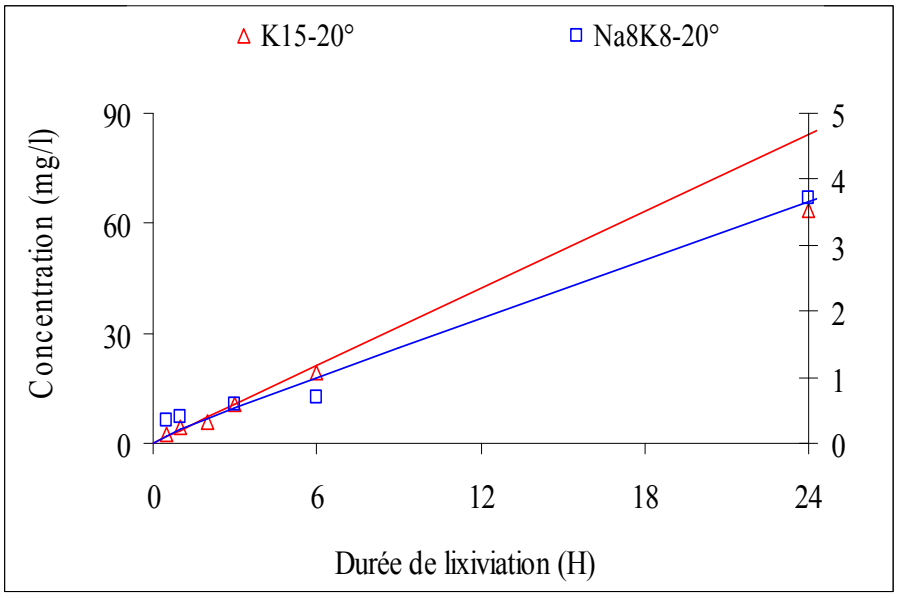


Figure IV-4-3 : concentration en potassium dans les verres K15 (échelle gauche) et Na8K8 (échelle droite) lixiviés à 20°C

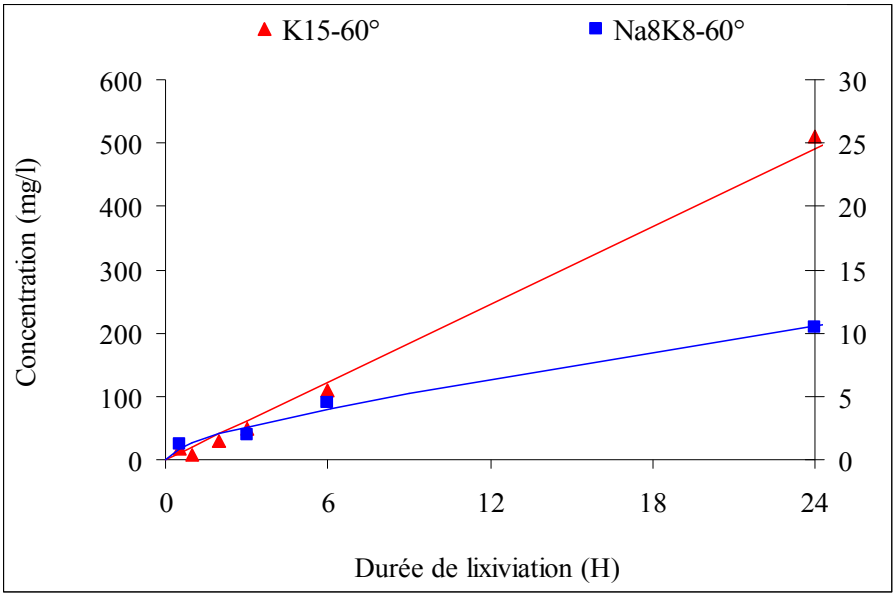


Figure IV-4-4 concentration en potassium dans les verres K15 (échelle gauche) et Na8K8 (échelle droite) lixiviés à 60°C

Le verre K15 se corrode beaucoup plus que le verre Na8K8. Ce résultat est non seulement dû à une différence de concentration en alcalin mais aussi à l'effet de mixité des alcalins que nous avons déjà évoqué.

2 - Cinétique de corrosion

L'équation mathématique qui régit l'évolution des concentrations en solution est déterminée par application des lois de diffusion et de dissolution énoncées dans la partie « étude bibliographique ». On choisit alors le modèle pour lequel l'erreur standard entre le modèle et les résultats expérimentaux est la plus faible (tableau IV-4-1).

20°	Na9	Na17(1)	Na17(2)	Na8K8
Equation	Q=a*t^0,5	Q=a*t^0,5	Q=a*t^0,5	Q=a*t^0,5+b*t
Paramètre a	0,4158	1,0394	0,3165	0,0146
Paramètre b				0,0099

60°	Na9	Na17(1)	Na17(2)	Na8K8
Equation	Q=a*t^0,5	Q=a*t^0,5+b*t	Q=a*t^0,5+b*t	Q=a*t^0,5+b*t
Paramètre a	1,3969	2,9604	0,7296	0,2100
Paramètre b		0,5305	0,3174	0,1765

Tableau IV-4-1 : détermination de l'équation de lixiviation du sodium à partir du dosage de la solution

D’après ces considérations, le verre Na9 est le seul à posséder un comportement de type diffusionnel pur à 20° et à 60°C. Pour les autres verres, c’est-à-dire Na17(1) et Na17(2), un changement de comportement se produit entre 20 et 60°C.

Les équations de lixiviation du sodium pour le verre Na8K8 montrent un comportement mixte de diffusion-dissolution. Il est surprenant que, vu les faibles quantités décelées dans le bain du verre Na8K8, on puisse avoir déjà un régime de dissolution. La part d’erreur étant relativement élevée, on peut considérer que ce résultat est très certainement erroné et que le mécanisme prépondérant est le mécanisme de diffusion.

On détermine, comme précédemment le meilleur modèle mathématique dans le cas de la lixiviation de l'élément potassium (tableau IV-4-2).

20°	Na8K8	K15
Equation	Q=a*t^0,5+b*t	Q=a*t
Paramètre a	0,0634	3,5075
Paramètre b	0,1395	

60°	Na8K8	K15
Equation	Q=a*t^0,5+b*t	Q=a*t
Paramètre a	1,1285	20,4017
Paramètre b	0,2082	

Tableau IV-4-2 : détermination de l’équation de la concentration du potassium relâché à partir du dosage de la solution

Le verre Na8K8 se corrode suivant un mécanisme de diffusion-dissolution à 20 et à 60°C. La concentration anormalement élevée pour 6H de lixiviation provient d’une erreur d'analyse.

L’évolution de la concentration du K pour le verre K15 est quasiment linéaire à 20 et à 60°C. Ce verre subirait donc un mécanisme de dissolution plutôt qu'un mécanisme de diffusion.

Dans le verre Na8K8, il y a deux fois plus de potassium que de sodium. Pourtant, il y a environ dix fois plus de potassium relâché dans la solution pour une température de corrosion de 20°C. Cela confirme le fait que lors d’une lixiviation, l'extraction du potassium est bien plus facile que celle du sodium.

3 - Influence de la température

Le rapport du sodium relâché à 60° et à 20°C croît au fur et à mesure de la lixiviation (figure IV-4-5). Au début, l'influence de la température est peu visible. Puis pour des échéances plus longues, à partir de 24H notamment (non représenté ici), cette quantité se stabilise. Le rapport est ainsi plus grand pour le verre Na17(2); il est plus faible pour le verre Na9. Le verre Na17(2) serait donc plus sensible à une élévation de température de 40°C que le verre Na17(1). Le verre Na9 est le moins sensible des trois verres binaires.

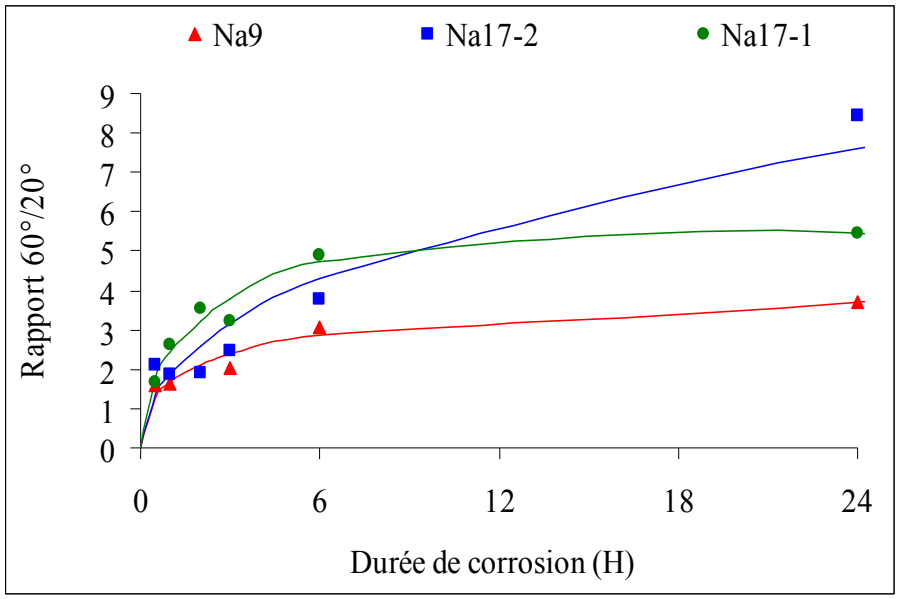


Figure IV-4-5: rapport des quantités de sodium respectivement relâchées à 60° et à 20°C par chaque verre

Sur la figure IV-4-6 on observe que le rapport des quantités de potassium relâché entre 60° et 20°C croît pendant les 24 premières heures. Ensuite ce rapport se stabilise. On observe enfin pour 72 heures de corrosion une diminution. La raison de cet effet est que la quantité lixiviée à 60°C reste quasiment constante alors que celle mesurée à 20°C est encore en évolution croissante.

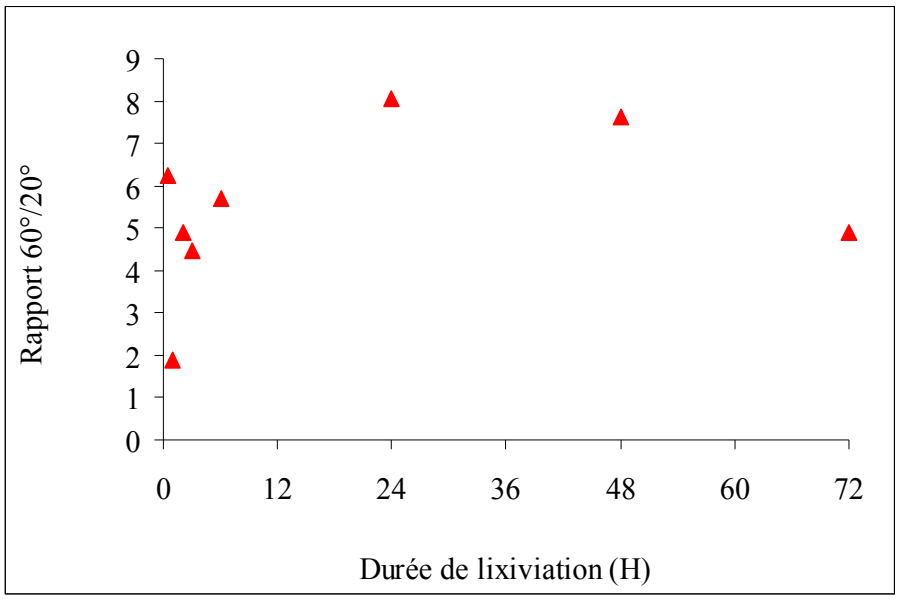


Figure IV-4-6: rapport des quantités de potassium relâchées à 60° et à 20°C par le verre K15

4 – Détermination de l'épaisseur de la couche corrodée

On peut déterminer l'épaisseur de couche équivalente créée par le départ des ions sodium à partir de la connaissance de la concentration en sodium dans le bain. Le calcul est basé sur l'hypothèse que la couche est complètement déalcalinisée. La figure IV-4-7 illustre l'évolution de cette épaisseur pour les quatre verres contenant du sodium.

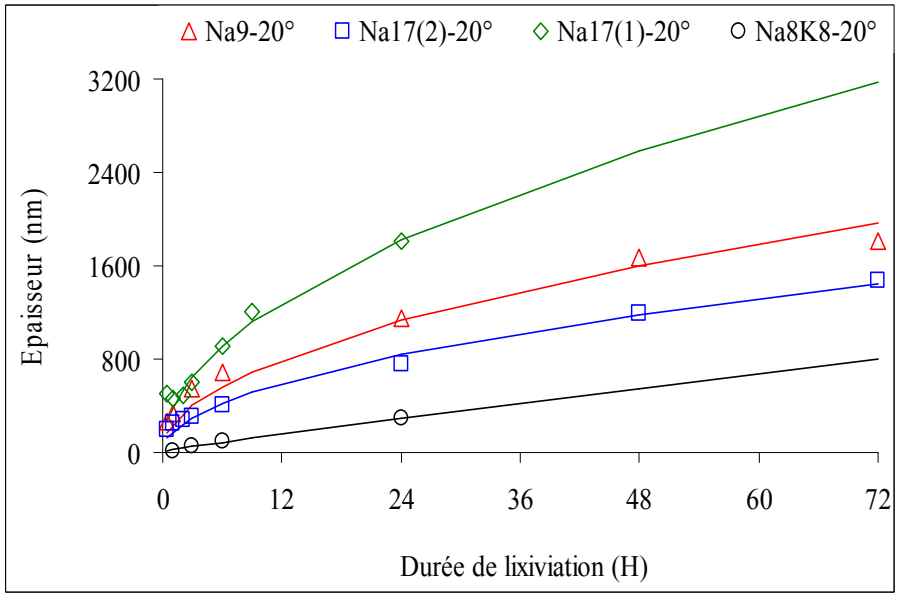


Figure IV-4-7: évolution de l'épaisseur de la couche corrodée dans les verres déterminée à partir de la concentration en sodium dans le bain de lixiviation (corrosion à 20°C)

C'est une méthode intéressante qui peut compléter les informations apportées par les mesures ellipsométriques et les mesures par sonde ionique.

Sur la figure IV-4-8 nous avons rassemblé les épaisseurs obtenues pour les deux verres étudiés qui contiennent du potassium.

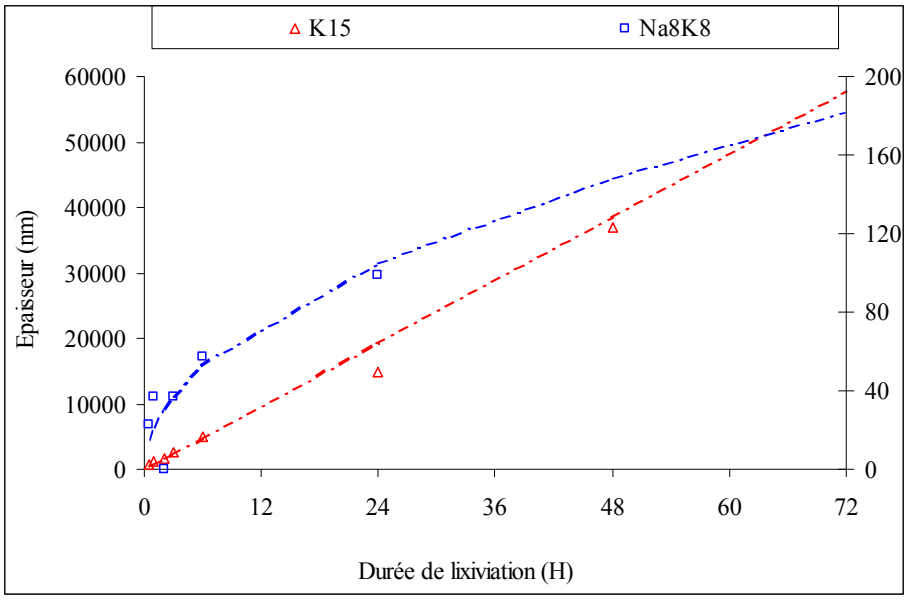


Figure IV-4-8: évolution de l'épaisseur de la couche corrodée dans les verres déterminée à partir de la concentration en potassium dans le bain de lixiviation (corrosion à 20°C) pour le K15 (échelle gauche) et le Na8K8 (échelle droite).

On remarque, en particulier, que l'épaisseur de la couche d'altération dépend de la nature de l'alcalin considéré. Ainsi, la couche formée sur le verre Na8K8 corrodé 24 heures à 20°C a une épaisseur de 291nm d'après la concentration du sodium dans le bain et une épaisseur de 98nm d'après la concentration du potassium dans le bain.

CHAPITRE 5
ANALYSE DE LA TEXTURE DU VERRE PAR ADSORPTION-DESORPTION D'AZOTE

Nous avons effectué des mesures d'adsorption-désorption d'azote (mais aussi quelques mesures utilisant le krypton) sur des poudres de verres corrodés de type Na17(2). Nous avons ensuite appliqué les méthodes BET et BJH pour l'interprétation des mesures. Les mesures sont réalisées à l'aide d'un appareil MICROMERITICS ASAP2000.

1 - Influence du traitement thermique de dégazage

Rappelons que nous utilisons des lots de poudre de verre issus de tamisage et dont le diamètre du grain est compris entre 80 et 100 micromètres. La surface spécifique de notre poudre non attaquée a été mesurée en utilisant du krypton à 77,3K. En utilisant 7 grammes de poudre, un domaine de pression relative compris entre 0,05 et 0,3 et une valeur de surface de contact de 0,21nm^2 pour le krypton, on obtient une surface spécifique de 0,066m^2/g. Cette valeur est 2,5 fois plus importante que la surface calculée en assimilant les grains à des sphères de diamètre moyen 90µm.

Pour les poudres corrodées dont la surface spécifique est environ dix fois supérieure, nous avons utilisé de l'azote à 77,3K. On procède avant toute analyse, à un dégazage de la poudre de verre afin d'éliminer les molécules adsorbées en surface. Un traitement thermique à 200°C est habituellement utilisé pour activer le processus de dégazage sous vide primaire. Ce traitement peut détériorer la texture de nos couches qui sont extrêmement fragiles. Nous avons donc testé l'influence de la température de dégazage sur la texture de la couche corrodée. Nous avons ainsi pu constater, au cours de trois expériences successives, que la valeur de la surface spécifique pour un échantillon de Na17(2) corrodé 24 heures est décroissante lorsque la température de traitement augmente (voir tableau IV-5-1).

Température de dégazage (°C)	20	100	200
S_{spe} (m^2/g)	0,63	0,41	0,37

Tableau IV-5-1: influence du traitement thermique sur la valeur de la surface spécifique

Ceci indique que la couche de corrosion comporte probablement des pores de petite taille qui se ferment pour des traitements à relative basse température. Nous avons essayé par la suite des traitements à 50° mais avec des résultats variables. Nous avons alors décidé de n'utiliser que le dégazage simple, sous vide primaire, sans traitement thermique pour perturber le moins possible la couche de corrosion présente à la surface du matériau.

Ce comportement vient apporter la preuve de la dégradation du matériau au cours des évacuations hypercritiques à l'alcool et au CO_2. Avec des températures moyennes de traitement de l'ordre de 300°C et de 45°C respectivement, ces évacuations ne sont pas sans conséquence sur la texture des couches formées. L'évacuation hypercritique au CO_2 est naturellement celle qui modifie le moins la couche étudiée.

2 - Surface spécifique et volume poreux

Les mesures ont été effectuées sur quatre lots de poudre de verre Na17(2) ayant subi des corrosions de 6, 24, 48 et 72 heures respectivement. Les résultats obtenus par adsorption-désorption d'azote sont rassemblés dans le tableau IV-5-2.

Durée corrosion (h)	S_{spe} (m^2/g))	V_{poreux} (cm^3/g)
6	0,59	0,0008
24	0,63	0,0026
48	0,67	0,0032
72	0,78	0,0033

Tableau IV-5-2: évolution de la surface spécifique et du volume poreux en fonction de la durée de la corrosion

Ces poudres corrodées sont caractérisées par des surface spécifiques et des volumes poreux qui nous ont surpris par leurs faibles valeurs. Les expériences ont été reproduites, elles donnent toujours des résultats comparables. On doit cependant noter la reproductibilité assez moyenne de ces mesures. Cela n'a rien de surprenant compte tenu de la faible aire totale de poudre mise en œuvre à chaque expérience : de l'ordre du gramme. C'est encore plus normal si l'on considère que la surface spécifique et le volume poreux proviennent de la partie corrodée de chaque grain. Nous tiendrons d'ailleurs compte de cet effet pour effectuer des corrections exposées dans le paragraphe suivant. On trouvera dans l'annexe 13 des exemples de courbes d'adsorption-désorption d'azote conduisant aux résultats exposés ici.

3 - Corrections apportées

On peut grossièrement apprécier ces valeurs de surface spécifiques par rapport à la masse de la couche de corrosion. Assimilons les grains à des sphères (ce que nous savons être faux puisque la surface spécifique mesurée est 2,5 fois plus grande que celle calculée avec ce modèle simpliste) et utilisons les épaisseurs obtenues par une autre technique (dosage de la solution). Les pourcentages de verre corrodé ou sain sont donnés dans le tableau IV-5-3.

Temps de corrosion (heures)	Epaisseur couche (µm)	Volume de verre sain (µm3)	% vol. couche par rapport au vol. grain	% vol. verre sain par rapport au vol. grain
6	1,1	$3,5.10^5$	7,4	92,6
24	4,7	$2,7.10^5$	28,4	71,6
48	8,8	$2,0.10^5$	47,9	52,1
72	11,2	$1,6.10^5$	57,5	42,5

Tableau IV-5-3: volume corrodé calculé à partir de l'épaisseur de couche équivalente estimée par dosage de la solution

Les différentes valeurs du pourcentage en volume de la couche permettent de corriger la surface spécifique qui prend en compte la totalité du volume donc de la masse du verre.
Les données corrigées sont rassemblées dans le tableau IV-5-4.

Durée corrosion (h)	Sspé brute (m2/g)	Sspé corrigée (m2/g)
6	0,59	7,9
24	0,63	2,2
48	0,67	1,4
72	0,78	1,4

Tableau IV-5-4: correction de la surface spécifique développée par la couche corrodée

On constate que la surface spécifique corrigée décroît lorsque le temps de corrosion augmente. Ce résultat est apparemment paradoxal.

4 - Evaluation du diamètre poreux moyen

La figure IV-5-1 montre la valeur de la dérivée numérique du volume poreux par rapport au diamètre de pore dV/dd pour le domaine 2,4-5nm et ceci pour les trois durées 24, 48 et 72h. Ces courbes montrent de quelle manière le volume poreux total augmente avec l'avancement de la corrosion. D'une part, la distribution s'étend du côté des grands pores

lorsque le temps de corrosion augmente. D'autre part, les valeurs de la dérivée sont plus élevées lorsque le temps de corrosion devient plus important. Avec de telles courbes, il est normal d'obtenir un accroissement de la valeur moyenne de la taille du pore.

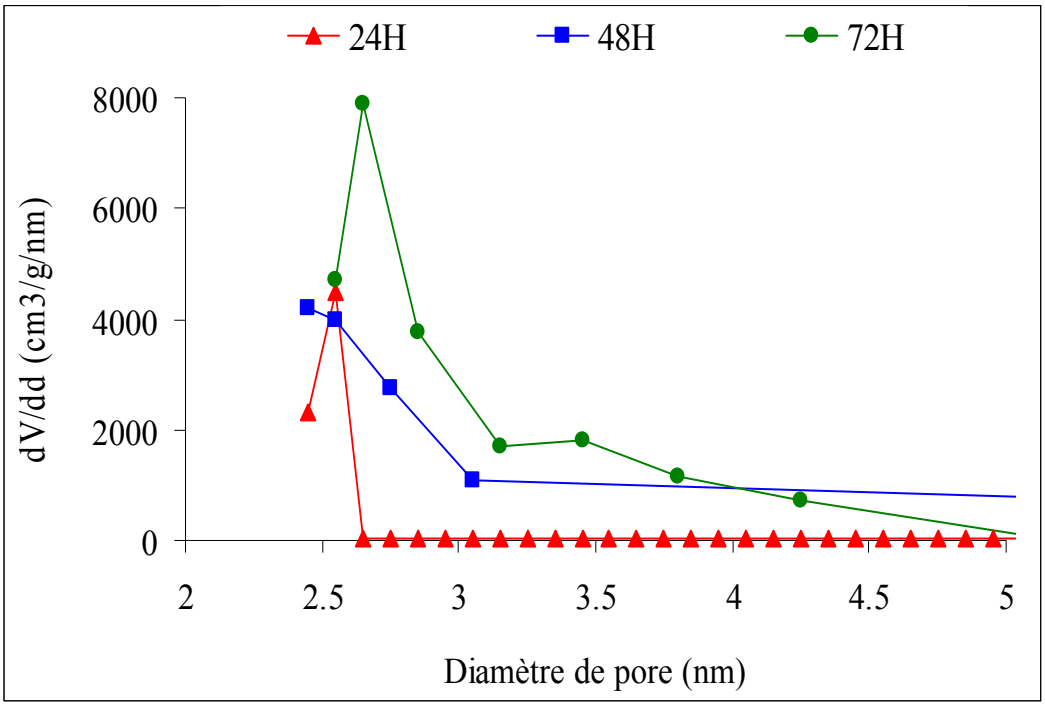


Figure IV-5-1: évolution des diamètres de pores dans l'intervalle 2-5nm

Si l'on calcule les intégrales numériques de ces courbes entre 2,5 et 50nm (domaine mésoporeux), 2,5 et 100nm (on a donc ajouté les petits macropores) et enfin 2,5 et 300nm (encore plus de macropores), on obtient les volumes poreux et les pourcentages du volume poreux total mesuré rassemblés dans le tableau IV-5-5.

	2,5-50nm		2,5-100nm		2,5-300nm	
Durée corrosion (heure)	V_{poreux} (cm^3/g)	% du vol. poreux total mesuré	V_{poreux} (cm^3/g)	% du vol. poreux total mesuré	V_{poreux} (cm^3/g)	% du vol. poreux total mesuré
24	0,000135	5%	0,000135	5%	0,001901	72,5%
48	0,000223	7%	0,000276	8,5%	0,001476	46%
72	0,000509	15,5%	0,000589	18%	0,001365	42%

Tableau IV-5-5: évolution du volume poreux en fonction du temps de corrosion pour différentes classes de pores

Le domaine d'application théorique du modèle BJH se situe entre 1,7 et 300nm. Expérimentalement, pour les expériences faites à 48 et 72h, on constate qu'il existe un

volume poreux non comptabilisé du côté des plus gros macropores. Pour les trois expériences, il manque probablement une petite part de volume du côté des petits mésopores. Cela est de l'ordre de quelques pour cent.

Malgré ces différentes méconnaissances concernant la totalité de la distribution poreuse nous pouvons essayer de d'évaluer un diamètre moyen. A priori l'expression la plus simple est celle qui donne la valeur au premier ordre :

$$\overline{d} = \frac{\int n_i d_i dd_i}{\int n_i dd_i}$$

où n_i est la population de pores de diamètre d_i.

Ce calcul n'a pas de sens car la distribution fournie par le modèle BJH est obtenue en assimilant la porosité à un ensemble de cylindres. La courbe de distribution donne donc une « **population** » de cylindres qui est donc assimilable à la **longueur totale** de ces cylindres d'un diamètre donné. La meilleure représentation de la « *population* » est peut être de *dénombrer des petits cylindres* de diamètre d_i et de hauteur identique à ce diamètre d_i. En calculant à partir des données expérimentales des populations de sphères d'un diamètre donné, nous avons calculé grossièrement le *nombre de sphères* de volume total équivalent au cylindre du même diamètre donné. Le calcul de la moyenne au second ordre qui utilise le carré du diamètre est donc de ce fait plus cohérent.

Les valeurs rassemblées dans le tableau IV-5-6 ont donc été calculées en utilisant le carré du diamètre :

$$\overline{d} = \sqrt{\frac{\int n_i d_i^2 dd_i}{\int n_i dd_i}}$$

Temps de corrosion (H)	$\overline{d}$ (nm) 2,5-50nm	$\overline{d}$ (nm) 2,5-100nm	$\overline{d}$ (nm) 2,5-300nm
24h	2,53	2,66	2,89
48h	2,73	2,84	2,97
72h	2,99	3,00	3,04

Tableau IV-5-6: valeurs du diamètre moyen de pore suivant la classe de pores considérée (moyenne au second ordre)

On constate que l'évolution est plus sensible surtout lorsque l'on se limite au domaine mésoporeux. Le diamètre moyen du pore augmente effectivement lorsque la durée de

corrosion augmente. Le fait d'élargir la classe des pores pris en compte dans le calcul accroît aussi tout naturellement la valeur de « d » moyen si les populations ajoutées ne sont pas nulles.

Cette augmentation du diamètre moyen est à rapprocher de l'évolution de la surface spécifique qui nous a paru surprenante. La surface spécifique décroît au cours de la corrosion or nous savons que la relation entre les deux quantités est :

$$S_{spé} \approx \frac{1}{\overline{d}^2}$$

Cela signifie qu'il y a effectivement cohérence entre la diminution de la surface spécifique et l'augmentation du diamètre de pore moyen. C'est cette dernière évolution que nous ferons intervenir dans la partie V pour tenter d'interpréter la cinétique de corrosion observée.

5 - Porosité de la couche

Un autre calcul de pourcentage de volume poreux est également intéressant : celui de la porosité de la couche en se limitant au domaine : 2,5 –300nm. On obtient les valeurs suivantes (tableau IV-5-7) :

Temps de corrosion (H)	24	48	72
P_{max} (%)	1,53	0,71	0,54
P_{min} (%)	0,61	0,25	0,19

Tableau IV-5-7: variation de la porosité en fonction de la durée de la corrosion (classe de pores 2,5-300nm)

P_{max} est calculé en utilisant la sphère comme modèle de grain pour calculer le volume de la couche corrodée. P_{min} est calculé en utilisant Sspé=0,066m^2/g (la valeur expérimentale mesurée sur la poudre de verre non attaquée).

La décroissance de porosité globale de la couche est un peu surprenante mais ces résultats doivent être corrigés des volumes non-pris en compte. On obtient en tenant compte du volume total les pourcentages donnés dans le tableau IV-5-8.

Temps de corrosion (H)	24	48	72
$P_{max}^{Vol.\ total}$ (%)	2,12	1,54	1,30
$P_{min}^{Vol.\ total}$ (%)	0,84	0,55	0,44

Tableau IV-5-8: variation de la porosité en fonction de la durée de la corrosion (volume poreux total)

On obtient par contre une évolution plutôt à la hausse lorsqu'on calcule la porosité uniquement dans le domaine mésoporeux (tableau IV-5-9).

Temps de corrosion (H)	24	48	72
P_{max} (%)	0,11	0,11	0,20
P_{min} (%)	0,04	0,04	0,07

Tableau IV-5-9: variation de la porosité en fonction de la durée de la corrosion (mésopores : 2,5-50nm)

CHAPITRE 6
MESURES DANS LE BAIN

Les expériences précédentes montrent une différence entre l'évaluation de l'épaisseur de la couche par dosage et la valeur obtenue par ellipsométrie. Au-delà des incertitudes des techniques employées et des défauts d'interprétation, nous avons voulu savoir si l'étape de séchage n'était pas responsable de ces discordances. Nous avons vu, en effet que la structure et la texture de la couche sont très sensibles à une augmentation de température (PartieIII chapitre2 et PartieIV chapitre5).

Nous avons donc décidé de nous affranchir de cette étape et de réaliser des mesures « in situ », c'est-à-dire dans le bain de lixiviation. Nous avons donc utilisé le montage décrit dans le chapitre 2 de la partie II. Les expériences ont été effectuées sur des lames à température ambiante (22°C)

1 – Evolution du bain

1-1 – Indice de réfraction

Des mesures ellipsométriques à la surface de la solution acide ont été réalisées dans le but de déterminer les indices des bains de corrosion de nos trois verres avant et après la corrosion. Le modèle choisi pour le calcul est le modèle 1 (Annexe 11). Dans ce cas le substrat est le liquide et le milieu supérieur est l'air.

Comme la précision n'était pas suffisante, nous avons également effectué la mesure des indices de tous ces bains par réfractométrie en fonction de la longueur d'onde.

La figure IV-6-1 présente les courbes des indices des différentes solutions avant corrosion (notée HCl) et en fin d'expérience (notées HCl Na17, HCl K15, HCl Na8K8), mesurées par réfractométrie. Nous avons ajouté la courbe des indices de l'eau (notée H2O) en fonction de la longueur d'onde à titre indicatif.

Le tableau IV-6-1 présente les valeurs d'indice pour les mêmes bains à la longueur d'onde de la raie jaune (D) du sodium. La dernière ligne du tableau donne la variation de l'indice en fonction du temps, ce qui est plus commode pour comparer les « vitesses de corrosion » de ces verres qui ont subi des durées de lixiviation différentes.

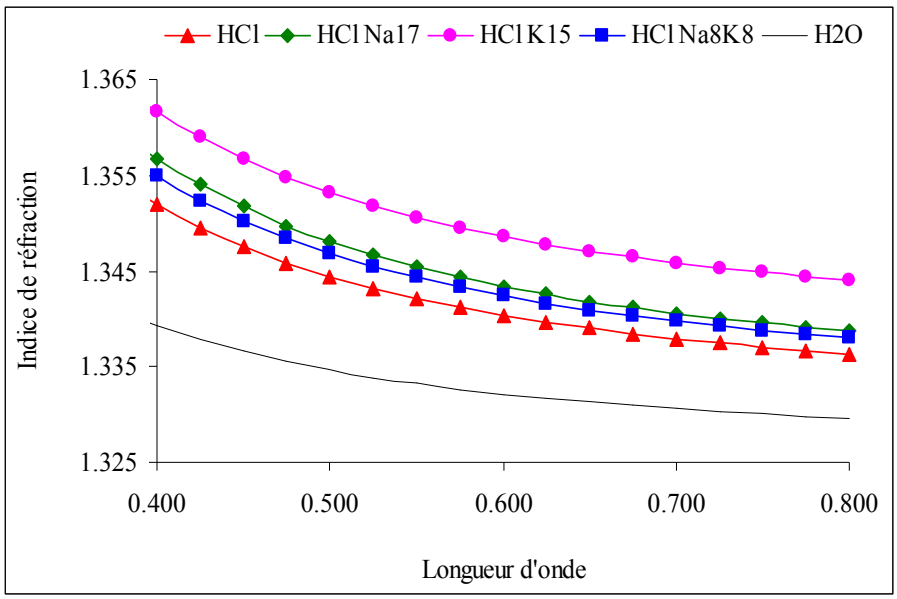


Figure IV-6-1 : indice de réfraction de la solution lixiviante au début et à la fin du traitement, pour chaque verre

Verre (durée)	Na8K8 (59H10)	Na17(2) (54H30)	K15 (31H20)
Avant corrosion	$n_{\lambda D}$=1,3407	$n_{\lambda D}$=1,3407	$n_{\lambda D}$=1,3407
Après corrosion	$n_{\lambda D}$=1,3427	$n_{\lambda D}$=1,3437	$n_{\lambda D}$=1,3489
$\Delta n/\Delta t$	$3{,}46.10^{-5}$	$5{,}63.10^{-5}$	$26{,}4.10^{-5}$

Tableau IV-6-1: indice de réfraction du bain avant et après corrosion des différents verres

On constate que la variation d'indice la plus forte correspond à la lixiviation du verre K15. Ce résultat confirme la faible durabilité de ce verre en solution acide. Le verre Na8K8 est plus résistant que le verre Na17(2), comme on l'a vu précédemment.

1-2 - Composition chimique (concentration en sodium et potassium)

Nous avons effectué la mesure de la concentration en alcalins dans les solutions ayant permis de réaliser la lixiviation lors du suivi ellipsométrique de la corrosion. Cette analyse nous a paru nécessaire car dans ce cas, en raison de la mesure ellipsométrique, le bain n'est pas agité.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV-6-2. Nous avons reporté la concentration en sodium ou en potassium issue de ces expériences. A titre de comparaison, nous avons ajouté les données du chapitre 4 pour un bain constamment agité.

Elément	Na		K	
Type de verre	Na17(2)	Na8K8	K15	Na8K8
Durée de lixiviation (heure)	54,5	59	31,3	59
Concentration (mg/l)	4,5	0,9	126,2	4,4
D'après lissage des données du chapitre 4 (mg/l)	2,3	0,7	110,8	8,7

Tableau IV-6-2: concentration en alcalin dans les bains de lixiviation des différents verres

La concentration en sodium dans le bain de lixiviation du verre Na17(2) est anormalement élevée. Par ailleurs la concentration en potassium dans le bain du verre Na8K8 est deux fois plus faible que celle qu'on attendait. Pour les autres verres, on trouve une valeur qui s'inscrit dans le comportement de lixiviation déterminé précédemment pour ces verres.

Il faut préciser que les équations de lixiviation du sodium et du potassium ont été déterminées à partir des expériences réalisées avec agitation du bain. On pense notamment que le fait de ne pas agiter la solution dans les analyses in-situ a une conséquence importante sur la diffusion des espèces à proximité de la surface et donc sur la cinétique de corrosion.

1-3 – Evaluation de l'épaisseur de la couche corrodée équivalente à partir du dosage

Le calcul de l'épaisseur de la couche corrodée équivalente dans le verre (tableau IV-6-3), montre que l'on atteint plusieurs microns (verre Na17(2)) voire plusieurs dizaines de microns (verre K15). Le calcul de l'épaisseur équivalente du verre Na8K8 est délicat. En effet, suivant la nature de l'alcalin choisi, l'épaisseur prendrait une valeur différente.

Elément	Na		K	
Type de verre	Na17(2)	Na8K8	K15	Na8K8
Durée de lixiviation (heure)	54,5	59	31,3	59
Epaisseur (nm)	2460	894	28660	1928
Vitesse (nm/h)	45,1	15,1	915	32,6

Tableau IV-6-3: évaluation de l'épaisseur de la couche corrodée à partir de la concentration en alcalin dans le bain

2 - Mesure « in situ »

2-1 – Résultats obtenus par ellipsométrie

Les valeurs et les variations de tanΨ et de cosΔ à une longueur d'onde de 600nm sont données dans le tableau IV-6-4. Les courbes tanΨ et cosΔ sont données sur les figures IV-6-2-A et IV-6-2-B. Dans les colonnes « Taux (%) » sont mentionnés les accroissements de TanΨ et CosΔ relatifs à la première valeur mesurée.

Durée lixiviation (H)	TanΨ	Taux (%)	CosΔ	Taux (%)
1,5	4,88E-02	0,0	0,498	0,0
3,0	5,04E-02	3,2	0,514	3,2
4,5	5,23E-02	7,3	0,517	3,8
6,0	5,34E-02	9,5	0,531	6,5
7,5	5,40E-02	10,7	0,532	6,8
9,0	5,43E-02	11,2	0,535	7,4
25,0	5,66E-02	16,0	0,536	7,5
27,0	5,60E-02	14,7	0,538	7,9
29,0	5,62E-02	15,2	0,535	7,4
31,0	5,61E-02	14,9	0,534	7,2
33,0	5,62E-02	15,2	0,532	6,7
49,0	5,62E-02	15,2	0,538	7,9

Tableau IV-6-4: variation de tan Ψ et de cosΔ à la longueur d'onde de 600nm (verre Na17(2))

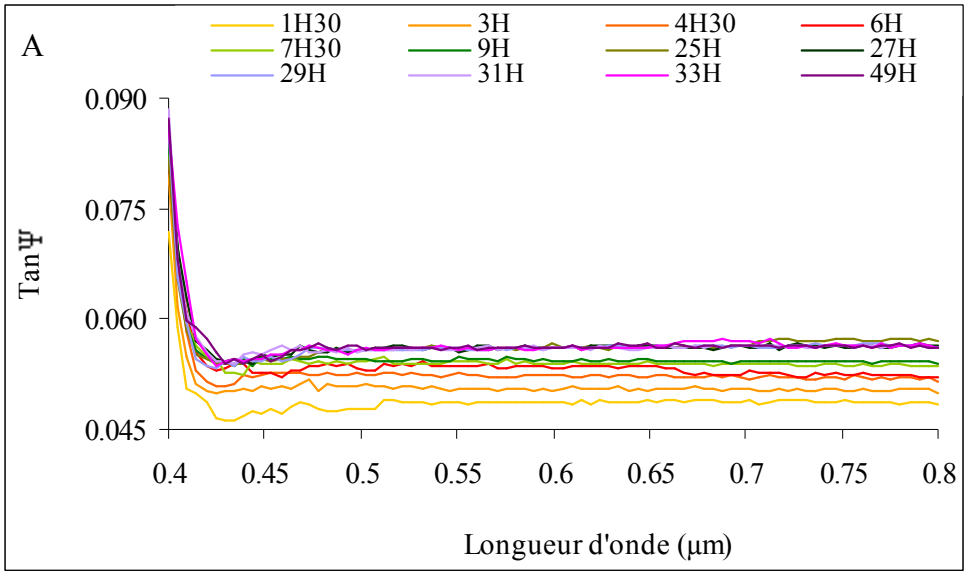


Figure IV-6-2-A: tan Ψ du verre Na17(2) dans le bain

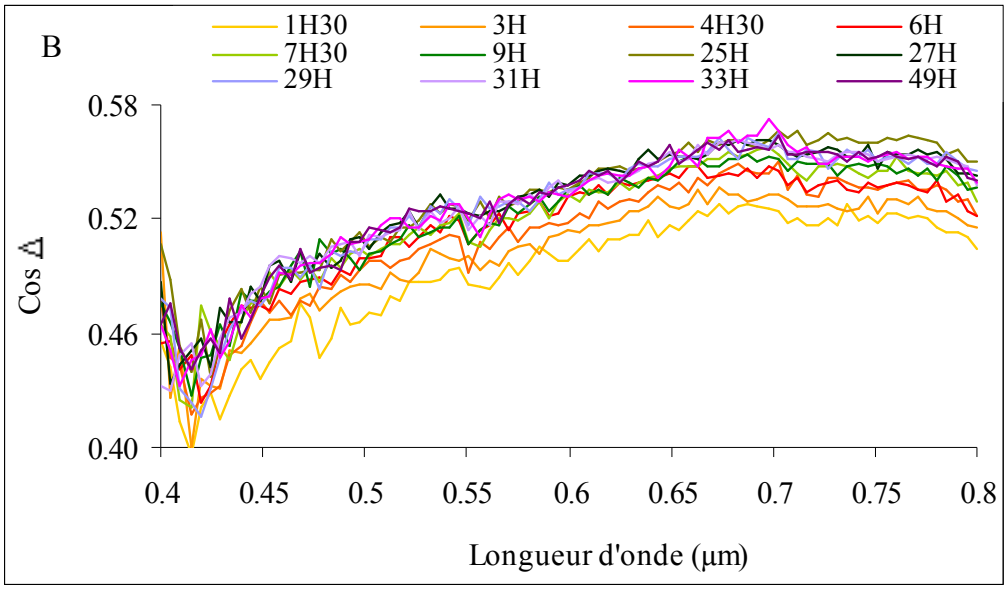


Figure IV-6-2-B: cosΔ du verre Na17(2) dans le bain

La mesure dans le bain montre un glissement des paramètres ellipsométriques vers des valeurs élevées avec l'avancée de la corrosion. Cette évolution est très significative pour le verre Na17. L'évolution est beaucoup moins perceptible pour K15 et Na8K8 (tableaux IV-6-5 et IV-6-6).

Durée lixiviation (H)	TanΨ	Taux (%)	CosΔ	Taux (%)
2,0	0,0524	0,0	0,545	0,0
4,0	0,0538	2,6	0,557	2,2
6,0	0,0539	2,8	0,560	2,7
8,0	0,0537	2,4	0,558	2,4
10,0	0,0540	3,0	0,560	2,8
25,3	0,0544	3,8	0,562	3,1
27,3	0,0541	3,3	0,561	2,9
29,3	0,0545	3,9	0,559	2,5
31,3	0,0543	3,5	0,544	-0,1

Tableau IV-6-5: variation de tanΨ et de cosΔ à la longueur d'onde de 600nm (verre K15)

La valeur de tanΨ à 600nm augmente seulement de 0.00182 pour plus de 30 heures de lixiviation pour le verre K15. Quant au verre Na8K8, la variation de tanΨ à 600nm est de

0.0016 pour une durée de corrosion d'environ 50 heures. Pour les trois types de verre, la variation de tanΨ, cependant, ralentit au cours de la lixiviation. Cette variation (figure IV-6-3) sera discutée plus loin.

Durée lixiviation (H)	TanΨ	Taux (%)	CosΔ	Taux (%)
1,5	0,029	0,0	0,510	0,0
4,5	0,029	1,9	0,517	1,5
6,0	0,029	1,4	0,546	7,1
7,5	0,030	2,1	0,544	6,7
9,0	0,030	2,4	0,537	5,3
24,7	0,030	3,6	0,545	7,0
26,2	0,030	3,5	0,543	6,6
27,7	0,030	4,0	0,545	7,0
29,2	0,030	3,5	0,549	7,8
30,7	0,030	4,3	0,545	7,0
32,2	0,030	5,0	0,521	2,3
49,7	0,031	5,7	0,548	7,6

Tableau IV-6-6: variations de tan Ψ et de cosΔ à la longueur d'onde de 600nm (verre Na8K8)

La figure IV-6-3 montre la variation de la dérivée de tanΨ par rapport au temps. Cela permet de constater que cette évolution ralentit fortement au cours de la lixiviation.

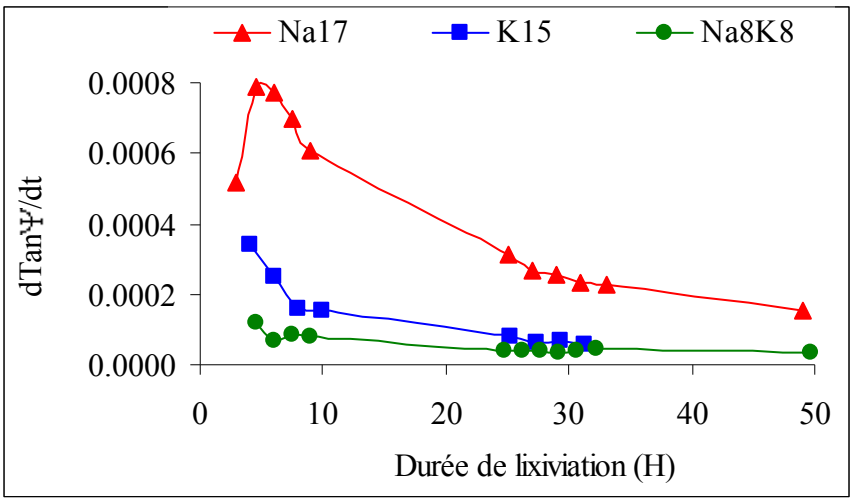


Figure IV-6-3 : variation par heure de la valeur de tan Ψ à la longueur d'onde de 600nm

L'interprétation des mesures ellipsométriques est délicate car les courbes tanΨ et cosΔ ne présentent pas des oscillations bien définies. Nous pouvons formuler quelques hypothèses à partir de cette constatation: soit la couche de corrosion est très fine soit elle présente un gradient de concentration.

Nos modèles devront également tenir compte de la variation d'indice induite par la modification de composition du liquide. En effet l'indice de la solution varie également par rejet des ions sodium et potassium provenant du verre comme nous l'avons vu au début de ce chapitre.

2-2 – Modélisation

Nous avons choisi le modèle 1 (Annexe 11). Le milieu ambiant est une solution d'acide chlorhydrique à 1N (fichier d'indice HCl). La couche est composée du matériau verre (fichier d'indice Na17(2), K15 ou Na8K8) et d'eau (fichier d'indice H_2O). Enfin, le substrat est constitué du seul matériau verre. La fraction d'eau dans la couche est successivement comprise entre 5 et 15%. L'épaisseur de la couche est balayée de 10nm en 10nm de 0 à 200nm. L'angle d'incidence est évidemment égal à 49°.

2-2-1 – Verre Na17(2)

La figure IV-6-4 illustre la variation de tanΨ pour la longueur d'onde 600nm calculée pour différentes fractions d'eau.

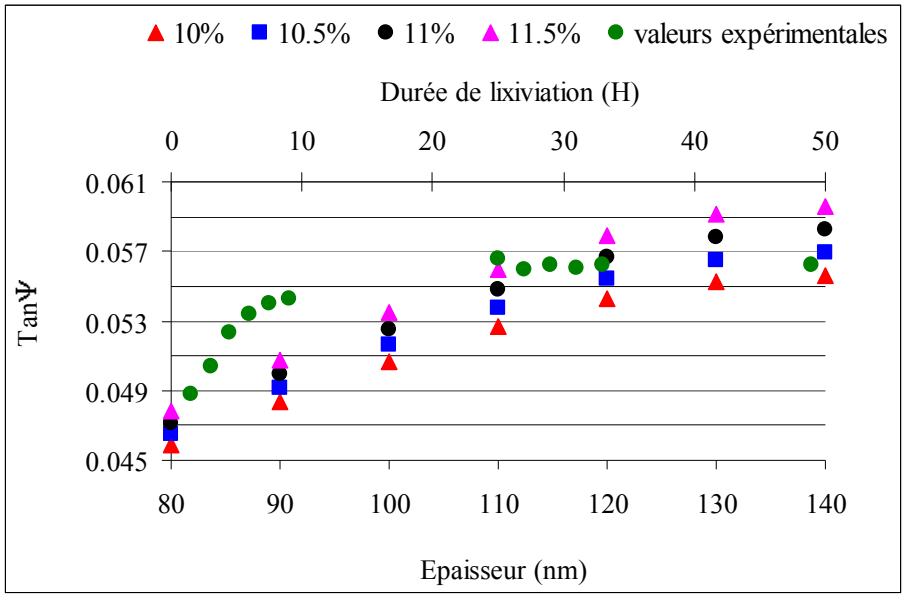


Figure IV-6-4: comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées de tanΨ pour différentes fractions d'eau dans la couche (verre Na17(2))

Les calculs avec 5% d'eau donnent des valeurs de tanΨ inférieures au valeurs expérimentales. Le tableau IV-6-7 fournit les valeurs de l'épaisseur en fonction de la durée de lixiviation et ceci pour des fractions d'eau de 10, 10.5, 11, 11.5% .

Durée de lixiviation (H)	10,0%	10,5%	11%	11,5%
1,5	100			90
3,0	110		100	
4,5	120		110	
6,0	130	120	110	110
7,5		130		
9,0		130	120	
25,0				140
27,0			140	120
29,0			140	120
31,0			140	120
33,0			140	120
49,0			140	130

Tableau IV-6-7 : détermination de l'épaisseur (nm) de la couche corrodée (verre Na17(2))

L'utilisation de l'indice du bain mesuré en fin de lixiviation dans une autre simulation n'a pas donné de résultats plus significatifs. Nous observons seulement une diminution du résultats pour l'épaisseur de la couche de corrosion.

2-2-2 – Verre K15

Le modèle utilisé est le même ci-dessous dans le cas du verre K15 (figure IV-6-5 et tableau IV-6-8).

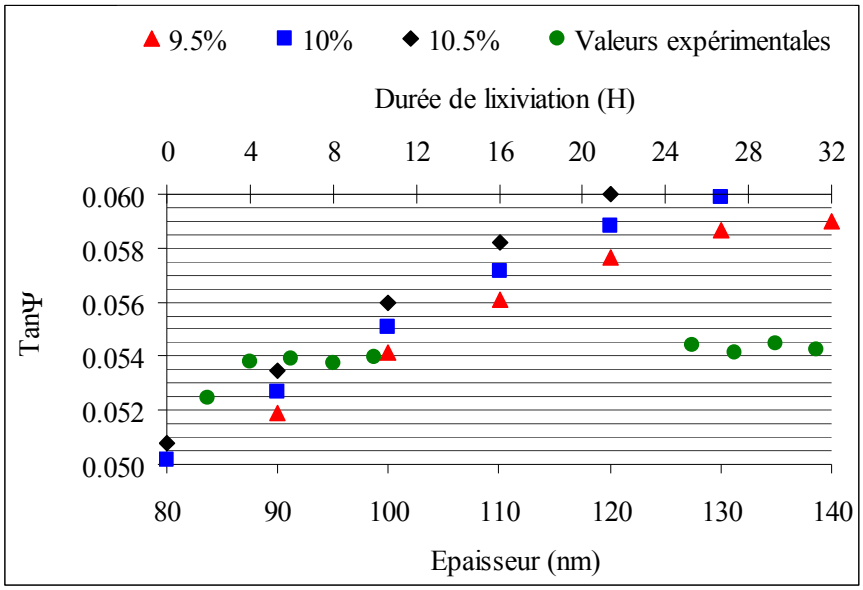


Figure IV-6-5: comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées de tan Ψ pour différentes fractions d'eau dans la couche (verre K15)

Durée de lixiviation (H)	9,50%	10%	10,50%	11,5%
2,0	130		110	
4,0		130	120	
6,0		130	120	110
8,0		130	120	
10,0		130	120	
25,3		140		140
27,3		140		120
29,3		140		120
31,3		140		120

Tableau IV-6-8 : détermination de l'épaisseur (nm) de la couche corrodée (verre K15)

2-3 - Discussion

Il est difficile d'interpréter les mesures ellipsométriques. Les conditions d'analyse empêchent l'agitation de la solution à l'aide d'un agitateur magnétique. Les espèces extraites du verre risquent donc de créer un gradient de concentration au dessus de la surface de l'échantillon. La première conséquence possible est une modification des conditions de lixiviation : un accroissement local en espèces NaOH peut accélérer le mécanisme de dissolution du verre au détriment de la diffusion des ions sodium. La couche que l'on veut créer est donc détruite progressivement. La deuxième conséquence est une perturbation des conditions d'analyse : un dépôt de produits de la réaction sur la surface du verre diminue les qualités optiques de l'échantillon.

PARTIE V : DISCUSSION GENERALE

CHAPITRE 1

SYNTHESE DES RESULTATS

1 – Evolution de l'épaisseur des couches

1-1 – Comparaison entre les techniques employées

Dans la partie IV, nous avons vu que plusieurs des techniques employées nous ont permis de déterminer l'épaisseur de la couche corrodée. Le tableau ci dessous (tableau V-1-1) rassemble les valeurs obtenues par l'ellipsométrie, la sonde ionique et par calcul de l'épaisseur équivalente obtenue à partir de la concentration en solution dans le cas du verre Na17(1).

En ce qui concerne la sonde ionique, on remarquera que l'on a évalué l'épaisseur de la couche de corrosion pour les profils de concentration du sodium normalisés par rapport au silicium et pour les profils non normalisés.

Température 5°C)	20			60	
Durée H	0,5	3	6	0,5	3
SIMS Profils non normalisés	702	829	962	740	1370
SIMS Profils normalisés	688	808	949	720	1340
Ellipsométrie	730	712,5	860	790	1350
Dosage	499	599	917	839,5	1927

Tableau V-1-1 : comparaison de l'épaisseur obtenue (nm)
par les différentes techniques pour le verre Na17(1)

Rappelons que seule l'ellipsométrie permet de distinguer la couche de surface et la couche de corrosion. Le SIMS montre qu'il y a une zone superficielle perturbée mais ne permet pas l'évaluation de l'épaisseur de cette couche de surface.

Notons que la valeur moyenne de la couche 1 donnée par ellipsométrie est de 35 nm à 20°C mais également à 60°C. Les valeurs déterminées par ellipsométrie et qui sont présentées dans ce tableau concernent la deuxième couche uniquement. Cette couche est en effet produite par corrosion alors que la première couche que nous avons appelée « couche de surface » est une couche préexistante au traitement de corrosion.

En tenant compte de la somme couche 1 + couche 2, la différence d'épaisseur déterminée par l'ellipsométrie et la sonde ionique est comprise entre 20 et 80nm. Cet écart est

lié en ce qui concerne les résultats de S.I.M.S. à la forme du cratère qui est légèrement incurvé. Certains cratères sont en effet mal définis probablement à cause des effets de recomposition et de mélange dans l'échantillon sous l'effet du bombardement ionique (voir partie I). La profondeur du cratère varie suivant l'endroit sondé et cela produit inévitablement des erreurs d'appréciation sur la vitesse de pulvérisation et donc sur l'épaisseur de la couche.

En ce qui concerne l'ellipsométrie, les sources d'erreur proviennent d'abord de la mesure : l'inhomogénéité de la surface de l'échantillon peut provoquer un effet de moyenne car la surface analysée, définie par la taille du spot est assez large. Le choix du modèle peut s'avérer inadapté : l'analyse des données ellipsométrique nous a amené à utiliser une première couche dite « couche de surface », de faible épaisseur et d'indice inférieur à la couche de corrosion sous-jacente. Cette couche de surface détermine la position des courbes tanΨ et cosΔ et modifie très peu la pseudo-période et l'amplitude des oscillations qui sont fonctions des propriétés de la couche de corrosion.

Dans le cas du dosage, l'épaisseur équivalente à 20°C en début de corrosion est largement inférieure aux résultats ellipsométriques et de sonde ionique. Elle devient du même ordre au bout de six heures de corrosion. En revanche, l'épaisseur équivalente à 60°C est supérieure de 100 à 600nm aux valeurs déterminées par les autres techniques, ce qui est considérable. Ces différences sont sans doute liées aux hypothèses choisies pour calculer l'épaisseur de la couche équivalente. Nous avons en effet supposé que tout le sodium de la couche était passé en solution, ce qui est contredit par le profil du sodium déterminé par sonde ionique (Partie IV Chapitre 4). Cet écart est d'autant plus grand que la couche est plus épaisse, c'est justement le cas à 60°C. Un autre effet ne peut pas être quantifié, c'est la possibilité pour le cœur du verre de jouer le rôle d'une source de sodium, la couche n'étant qu'une zone de transfert.

1-2 – Mécanisme de corrosion

La figure V-1-1 illustre les valeurs correspondant à la somme des épaisseurs des couches 1 et 2 dans le cas du verre Na17(1) à 20°C en fonction des techniques employées. Les courbes nommées M_1 et M_2 représentent respectivement des lissages en $a\sqrt{t}$ et en a.t + b, des moyennes de toutes les valeurs expérimentales déterminées. On voit que le mécanisme $a\sqrt{t}$ convient assez mal pour les courtes durées quelle que soit la technique employée. La couche de corrosion a déjà une valeur de 400 à 800 nm à l'instant initial. Le verre est donc déjà précorrodé au moment même où on l'immerge dans la solution corrosive. La formation de

cette couche provient sans doute de l'étape de mise en forme des échantillons (Partie II chapitre 1). Tout ceci se traduit par un meilleur accord pour la courbe en a.t + b qui introduit la couche initiale par le facteur « b ». Les valeurs obtenues pour les lissages sont a = 367 pour $a\sqrt{t}$ et a = 43 et b = 613 pour a t + b.

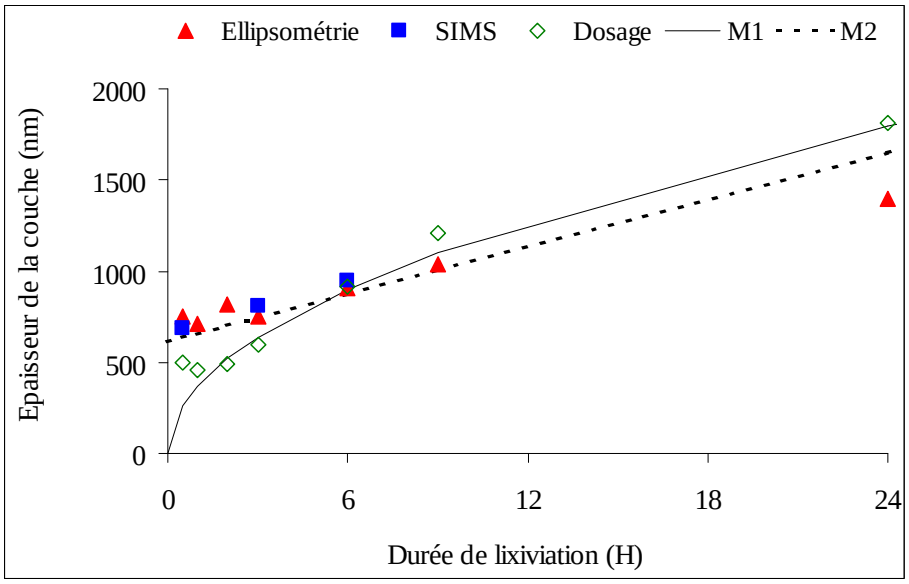


Figure V-1-1 : comparaison entre les épaisseurs des couches 1 + 2 déterminées par les différentes techniques (verre Na17(1) à 20°C)

Rappelons que le polissage a été réalisé sous eau, préparation qui n'est pas très bien adaptée à la finalité de notre étude mais qui a l'avantage de ne pas faire intervenir de produits subsidiaires susceptibles de modifier l'attaque (oxyde de cérium…).

Sur la figure V-1-2 sont rassemblées les données de la somme des épaisseurs des couches 1 et 2 dans le cas du verre Na17(1) à 60°C.

Pour cette température, la moyenne lissée suivant $a\sqrt{t}+bt$ est vraiment la meilleure courbe moyenne de tous les points expérimentaux. Cette température permet certainement de ne pas tenir compte des défauts de surface (verre précorrodé) qui masquent les effets véritables de la corrosion à une température de 20°C.

Les valeurs obtenues pour le lissage en $a\sqrt{t}+bt$ sont a = 784 et b = 192.

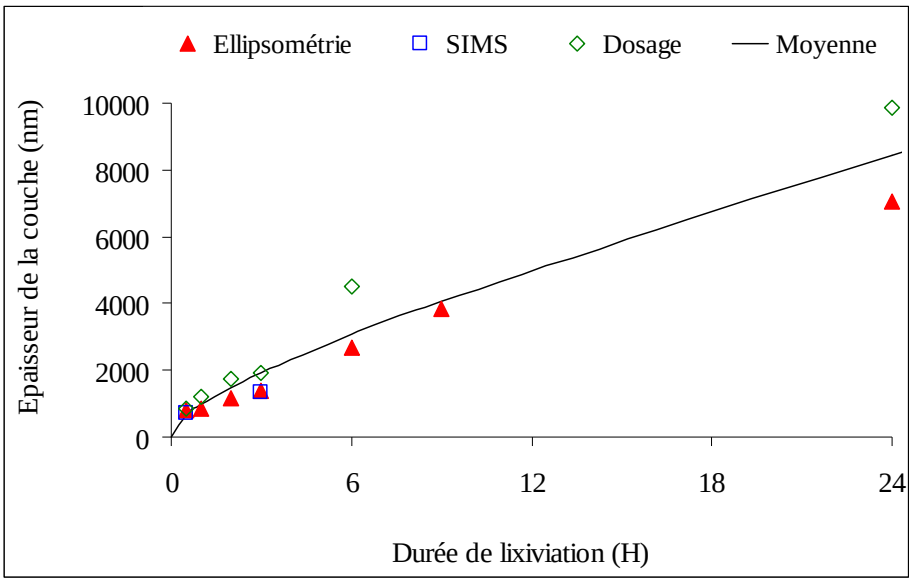


Figure V-1-2 : comparaison entre les épaisseurs des couches 1+ 2 déterminées par les différentes techniques (verre Na17(1) à 60°C)

La figure V-1-3 rassemble les valeurs de la somme des épaisseurs des couches 1 et 2 dans le cas du verre Na9 à 60°C.

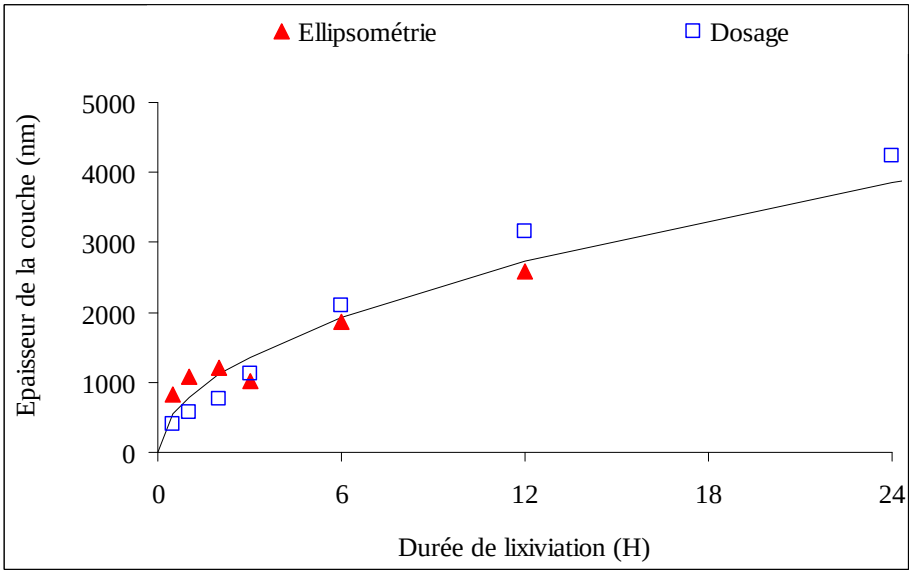


Figure V-1-3 : évolution des épaisseurs des couches 1 + 2 déterminées par dosage et par ellipsométrie (verre Na9 à 60°C)

On observe une assez bonne concordance entre les épaisseurs mesurées par les deux techniques dans le cas du verre Na9 corrodé à 60°. La valeur obtenue pour le lissage en $a\sqrt{t}$ est a = 788.

Le calcul de l'épaisseur de la couche équivalente repose sur l'hypothèse de la disparition complète du sodium dans la couche. Cet assez bon accord montrerait que la couche serait effectivement très appauvrie en sodium dans le cas du verre Na9. La différence avec le verre Na17(1) qui présente encore du sodium dans la couche après 3 heures de corrosion, provient peut-être de l'absence totale d'aluminium dans le verre Na9. Nous avons vu en effet que la présence de Al_2O_3 renforce les verres de silicate vis à vis des phénomènes de corrosion.

2 – Evolution de la composition de la couche

2-1 - Fraction en Na_2O restant dans la couche

La quantification des résultats de SIMS permet d'évaluer la quantité de Na_2O qui est restée dans la couche. Nous avons représenté sur la figure V-1-4, les concentrations résiduelles dans la couche de corrosion pour le verre Na17(1) à 20 et 60°C. Un lissage linéaire convient particulièrement bien aux concentrations de Na_2O à 20°C. On constate que l'évolution serait assez faible pour 12 heures de corrosion. Si ce comportement reste linéaire à 60°C, alors la concentration de Na_2O devrait diminuer rapidement. La couche serait ainsi constituée uniquement de silice poreuse, au bout de 21 heures environ.

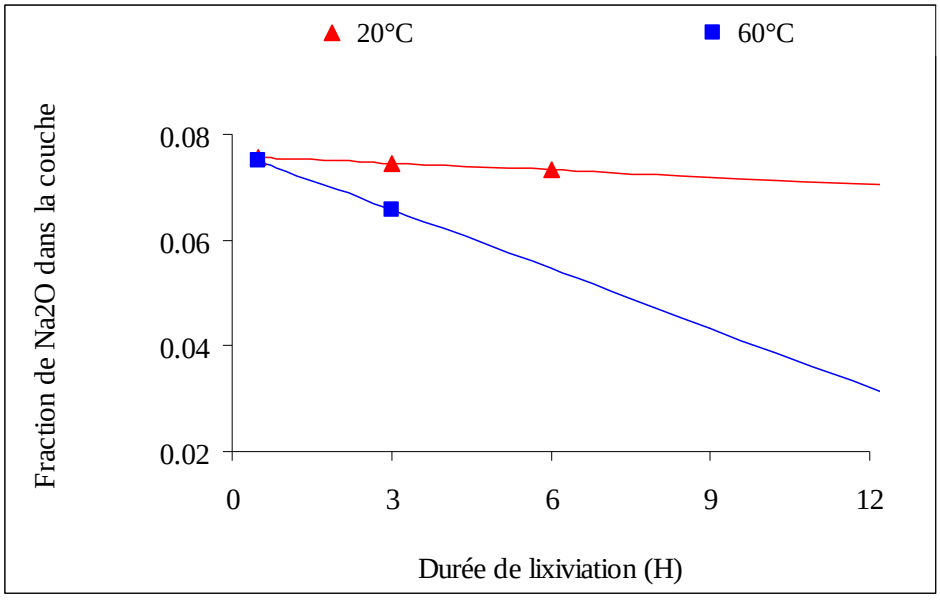


Figure V-1-4 : évolution de la fraction massique de Na_2O dans la couche corrodée du verre Na17(1)

2-2 – Quantité de Na_2O extrait de la couche et trouvé dans le bain

A partir de la variation d'épaisseur moyenne (toutes techniques) et de la concentration en sodium resté dans la couche (sonde ionique) nous avons calculé, par soustraction, la quantité de sodium extrait de la couche. Nous avons alors comparé (figure V-1-5 et figure V-1-6) cette valeur pour chaque durée de corrosion à la quantité de sodium retrouvé dans la solution corrosive (spectrométrie d'absorption atomique). Nous avons exprimé les quantités de sodium en grammes de Na_2O pour faciliter la comparaison.

A une température de corrosion de 20°C, la correspondance est bonne pour de courtes durées mais l'écart devient vite important lorsque la durée de la corrosion augmente. La quantité de sodium retrouvé dans le bain est toujours supérieure à la quantité de sodium extrait de la couche. Pour les courbes lissées on peut choisir des équations de type $a\sqrt{t}$ ou at+b. Nous avons choisi le premier type. Les valeurs des coefficients « a » sont $2{,}9.10^{-5}$ pour Na_2O(bain) et $1{,}6.10^{-5}$ pour Na_2O(couche).

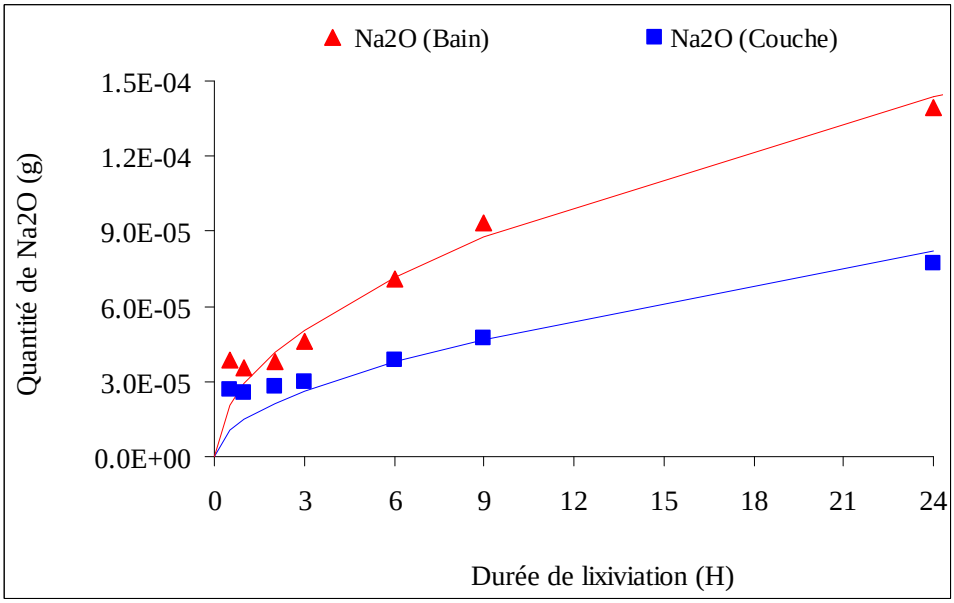


Figure V-1-5 : quantité de sodium retrouvé dans le bain (Na_2O (Bain)) et provenant de la couche (Na_2O (Couche)) – (verre Na17(1) à 20°C)

Dans le cas du verre Na17(1) à 60°C, le lissage pour la quantité trouvée dans le bain reste de la forme $a\sqrt{t}+bt$. Nous avons pris le même type de lissage pour la quantité extraite de la couche. L'écart semble constant sur une partie importante de la corrosion. Les équations de lissage ont des paramètres a = $8{,}3.10^{-5}$ et b = $1{,}5.10^{-5}$ pour Na_2O(bain) et a = $2{,}5.10^{-6}$ et b = $2{,}7.10^{-5}$ pour Na_2O(couche).

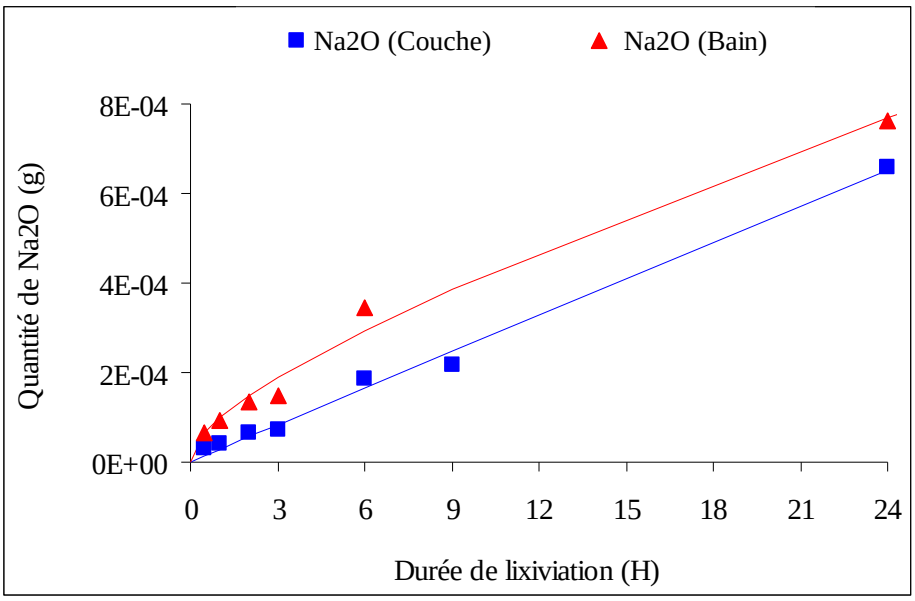


Figure V-1-6 : quantité de sodium retrouvé dans le bain (Na_2O (Bain)) et provenant de la couche (Na_2O (Couche)) – (verre Na17(1) à 60°C)

Dans les deux cas (20 et 60°C) le surcroît de sodium retrouvé dans le bain ne peut provenir que du verre dit « sain ».

2-3 - Porosité

On va comparer la porosité totale déterminée par adsorption-désorption d'azote pour le verre Na17(2) et les valeurs données par l'ellipsométrie pour la fraction d'air dans la couche 2 du verre Na17(1). Cette fraction d'air englobe la porosité réelle de la couche et une porosité fictive qui sert à simuler la perte en sodium de la couche corrodée. Rappelons que les deux verres successivement coulés, Na17(1) et Na17(2), diffèrent peu en composition. Remarquons d'autre part, qu'une étude de Na17(1) a donné le même comportement que le verre Na17(2) (voir chapitre 5 partie IV) avec des valeurs de porosité du même ordre de grandeur. Les résultats pour Na17(2) sont cependant plus complets, c'est pourquoi nous avons préféré les présenter ici (figure V-1-7).

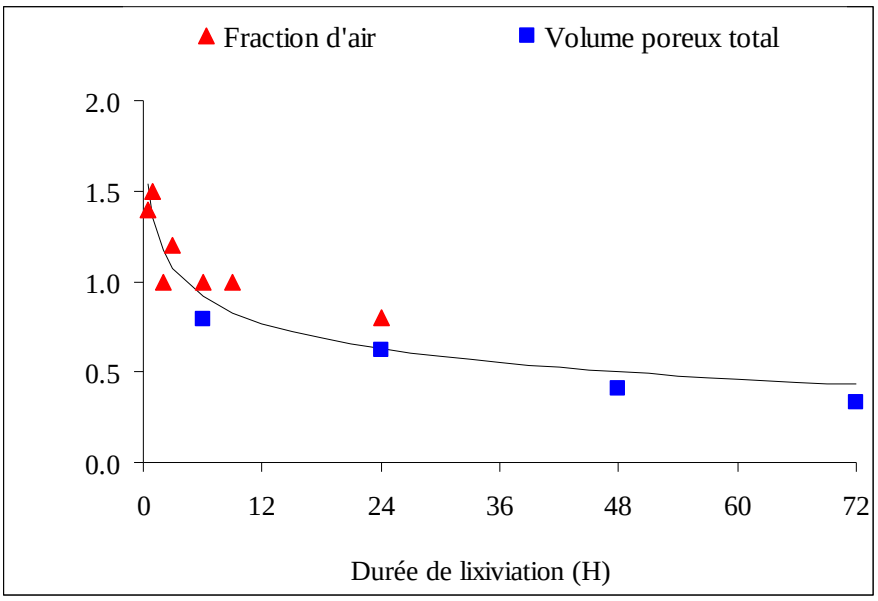


Figure V-1-7 : évolution de la porosité déterminée par ellipsométrie et adsorption-désorption d'azote pour le verre Na17 à 60°C

Afin d'effectuer une comparaison rigoureuse, il faudrait bien sûr soustraire de la fraction d'air introduite dans les calculs ellipsométriques la partie fictive relative à l'appauvrissement en sodium de la couche. Cependant on peut observer que la porosité et la fraction d'air sont du même ordre de grandeur. D'autre part, et c'est un résultat qui nous a surpris, les deux quantités sont globalement décroissantes en fonction du temps. Cette tendance avait été initialement attribuée à un défaut d'analyse, en ce qui concerne la technique BJH. Une partie du volume poreux ne serait pas comptabilisée, en effet, et sa proportion augmenterait au cours de la lixiviation. La décroissance de la fraction d'air caractérisée par ellipsométrie au cours du temps vient cependant confirmer cette tendance.

La diminution de la porosité s'accompagne de manière paradoxale de l'augmentation du diamètre moyen des pores. La figure V-1-8 illustre ce fait pour les trois classes de pores déjà utilisées (2,5 – 50nm, 2,5 – 100nm et 2,5 – 300nm). Nous avons ajouté sur la figure les courbes de lissage en a+bt. Notons que nous considérons l'évaluation effectuée sur la classe la plus importante (2,5 – 300nm) comme la plus significative.

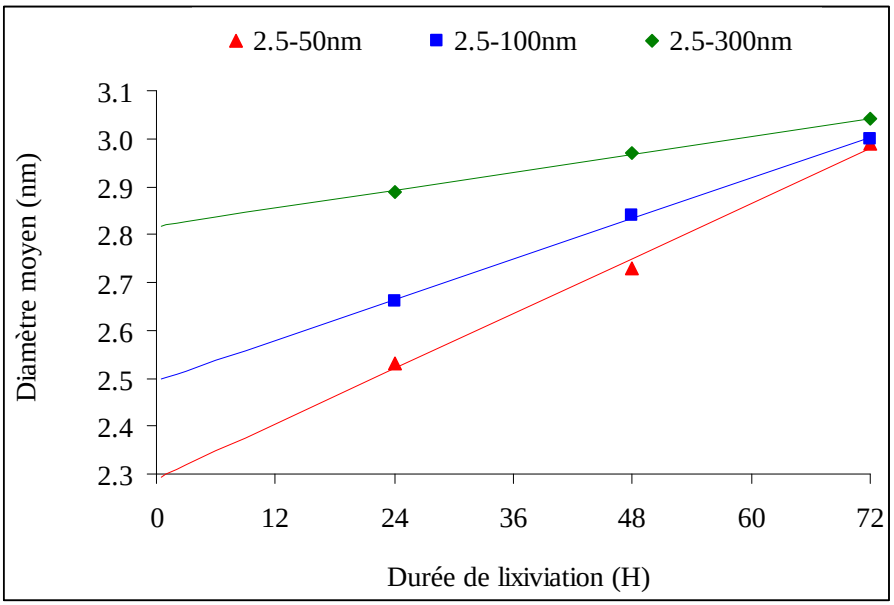


Figure V-1-8 : évolution du diamètre des pores dans le verre Na17(2) corrodé à 60°C

La polymérisation des groupements Si-OH au sein de la couche lixiviée permettrait d'expliquer l'évolution de la porosité et du diamètre moyen des pores au cours du temps. Nous avons vu, en effet, dans la partie I, que la création de clusters de silice se produit en même temps que la nucléation de gouttelettes d'eau. La formation des clusters, par expulsion d'eau, conduit à une diminution de la porosité. La nucléation des gouttelettes d'eau produit alors une augmentation de la taille des cavités emplies d'eau, donc une augmentation du diamètre moyen des pores.

On remarquera que l'augmentation du diamètre moyen des pores permettrait d'expliquer l'accélération de l'appauvrissement en sodium dans la couche, que nous avons constatée dans le paragraphe précédent. L'accroissement de la taille des pores facilite en effet la diffusion des ions sodium vers l'extérieur, dans le bain.

2-4 – Indice de réfraction de la couche

La figure V-1-9 illustre l'évolution de l'indice de réfraction (λ=600nm) de la couche de corrosion obtenue pour le verre Na17(1) à 60°C dans les cas suivants :

- la variation de l'indice est due uniquement à la lixiviation du sodium : notée « Défaut de Na_2O » sur le graphique ;
- la variation de l'indice est liée à l'apparition de pores uniquement dans la matrice Na17(1) : notée « Pores »;
- la couche est poreuse et entièrement lixiviée en sodium : notée « SiO_2+Pores ».

Les valeurs de l'indice de réfraction de la couche de corrosion déduites des expériences ellipsométriques sont placées sur la figure et notées « mesure ellipsométrique ».

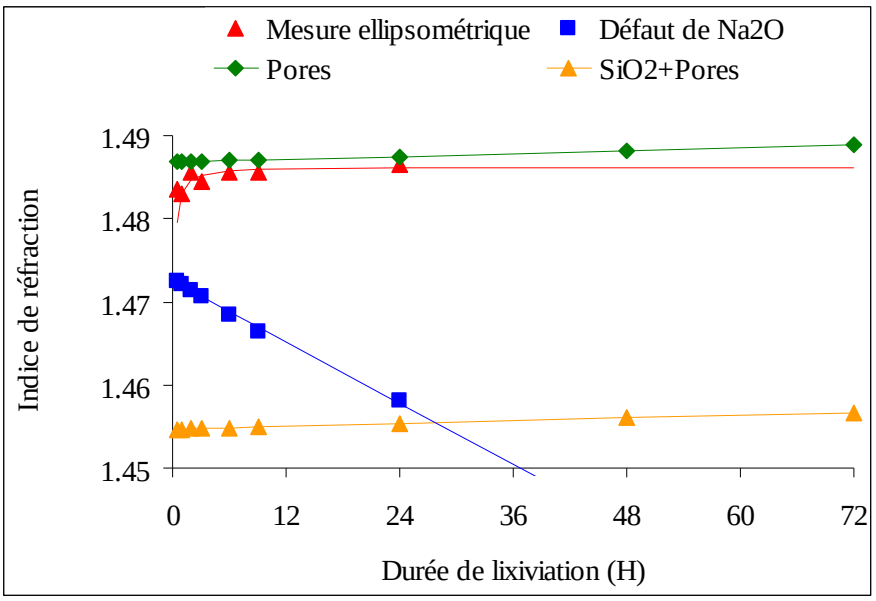


Figure V-1-9 : différents modèles pour l'indice de réfraction de la couche de corrosion obtenue pour un verre Na17(1) à 60°C

Rappelons que l'indice du verre Na17 non attaqué vaut 1,4912 (Na17(1)) et 1,4903 (Na17(2)) pour une longueur d'onde (589,3nm) voisine de 600nm (Annexe 1). Lorsque l'on introduit uniquement la porosité (valeur moyenne déduite de la figure V-1-7), on obtient pour l'indice des valeurs trop élevées par rapport aux valeurs expérimentales. Lorsque l'on introduit la perte de sodium (valeurs lissées déduites de la figure V-1-4), on obtient des valeurs très faibles pour l'indice de la couche et qui décroissent de façon anormale. On doit retrouver la valeur de la silice (1,4585) au bout de 21 heures. L'introduction d'une porosité équivalente dans de la silice pure est la solution la plus éloignée de la réalité.

La difficulté de simuler l'indice de réfraction de la couche provient d'un phénomène paradoxal : la porosité diminue en même temps que la quantité de Na_2O présente dans la couche. L'indice de la couche est alors plus proche de l'évolution de la porosité. La formation de pores par extraction de sodium aurait donc plus d'influence sur l'indice de la couche que l'appauvrissement en sodium de la matrice. Il y a probablement une autre explication. Lorsque nous calculons l'indice du verre appauvri en sodium, nous utilisons des modèles basés sur des verres ayant la même composition en sodium, mais des verres parfaitement sains. Ce n'est absolument pas le cas ici où le départ du sodium s'accompagne de modifications de structure,

par exemple l'existence de SiO^- ou plutôt de SiOH. Ces structures se caractérisent par des polarisabilités beaucoup plus importantes que celles des Si-O-Si, donc des indices plus élevés.

3 – Analyses ellipsométriques « in situ »

La figure V-1-10 présente les variations de tanΨ en fonction du temps pour l'ensemble des mesures ellipsométriques « in situ » du verre silicosodocalcique et des verres binaires et ternaires Na17(2), Na8K8 et K15. On peut observer :

- que la variation de tanΨ est la plus importante pour le verre Na17(2) ;
- que l'augmentation de tanΨ est plus faible et plus régulière pour le silicosodo-calcique, Na8K8 et K15 ;
- que la variation de tanΨ s'effectue avec une pente moyenne constante pour ces mêmes verres ;
- comme le verre silicosodocalcique et le verre Na8K8 se corrodent faiblement alors la variation de tanΨ est faible ;
- comme le verre K15, au contraire, se corrode très vite, d'une part l'indice du bain augmente alors rapidement et d'autre part on atteint rapidement les conditions de saturation, alors la variation de tanΨ est également faible mais pour une raison diamétralement opposée.

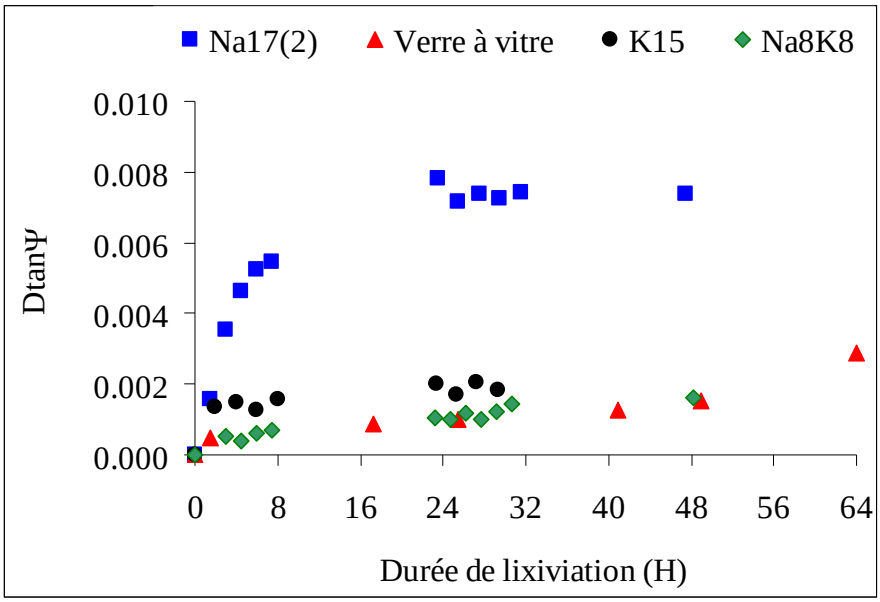


Figure V-1-10 : variation de tanΨ pour tous les verres étudiés lors des expériences « in situ »

Lorsque l'on analyse les variations de tanΨ en fonction de la longueur d'onde on observe une pente moyenne nulle dans le cas du verre silicosodocalcique et du Na17(2), et une pente moyenne positive dans le cas de Na8K8 et K15.

L'absence d'oscillations bien définies prouve que la couche possède soit une épaisseur faible inférieure à 0,5µm, soit est caractérisée par un gradient de concentration. Ce résultat contredit l'évolution observée sur les mesures ellipsométriques réalisées après séchage de l'échantillon. Nous avons obtenu en effet des épaisseurs de couches variant entre 500nm et 7µm pour une corrosion effectuée à une température de 20°C sur le verre Na17(1). L'absence d'agitation empêche les produits de la corrosion de diffuser de manière uniforme dans le bain.

L'accumulation des produits de la corrosion au-dessus de la surface de l'échantillon conduit à une élévation locale du pH de la solution, ce qui entraîne suivant le verre, soit l'atteinte des conditions de saturation et le système n'évolue plus (K15), soit favorise la dissolution du verre et alors la couche corrodée est détruite progressivement (verre Na17(2), Na8K8). Dans les deux cas, l'épaisseur de la couche est nécessairement faible en comparaison des résultats observés sur les expériences conduites après séchage de l'échantillon.

CHAPITRE 2

INFLUENCE DE LA TEXTURE DU MATERIAU SUR LA CINETIQUE DE LIXIVIATION

Dans le cas du verre Na17(2) à 60°C, la lixiviation correspond à un mécanisme mixte de diffusion-dissolution. On peut représenter la quantité de sodium passé en solution (ou l'épaisseur de la couche) par l'équation :

$$Q(t) = a\sqrt{t} + bt \qquad \text{I-2-1}$$

Les durées de corrosion que nous avons explorées et les conditions de corrosion choisies ne sont pas extrêmes ou de nature à rendre la dissolution du verre rapidement prépondérante par rapport à la diffusion. Pourtant une loi où seul intervient le premier terme de l'équation ($a\sqrt{t}$), signe d'un mécanisme de diffusion pure, n'est en général pas valable à une température de corrosion de 60°.

Nous pensons que le processus de lixiviation du sodium est alors plutôt régi par la texture du matériau, texture qui est elle-même en évolution . Les résultats d'adsorption-désorption d'azote et de distribution de la taille des pores le prouvent : on observe une augmentation du diamètre moyen des pores au cours du temps. L'équation d'extraction du sodium (ou l'épaisseur de la couche corrodée) serait donc plutôt de la forme :

$$Q(t) = a(t)\sqrt{t} \qquad \text{V-2-1}$$

avec un paramètre « a » qui serait fonction du temps par l'intermédiaire de la variation de la taille des pores au cours du temps.

1 – Evolution du paramètre « a »

A partir de l'épaisseur de la couche en fonction du temps, nous avons essayé, pour chaque point, de déterminer la valeur que prend le paramètre a, quand t augmente.

Le paramètre « a » est déterminé en supposant que l'épaisseur de la couche obéit à l'équation V-2-1. On voit que ce paramètre n'est pas constant comme dans le cas d'un mécanisme de diffusion simple, mais augmente avec la durée de la lixiviation (figure V-2-1). Comme nous allons analyser plus loin la variation de la diffusion entre 24 et 72 heures, donnons ici le taux d'accroissement de « a » entre ces deux durées : 38%.

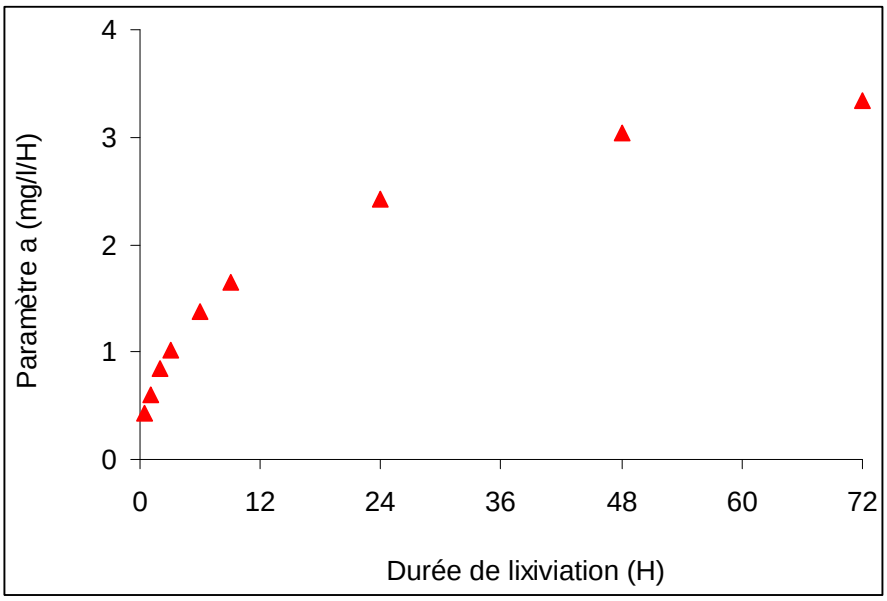


Figure V-2-1 : évolution du paramètre « a » pour le verre Na17(2) à 60°C

2 – Evolution du coefficient de diffusion

La relation de Mitzithras et Strange relie le coefficient de diffusion de la solution, à l'intérieur des pores, à leur diamètre d (voir chapitre3 PartieI):

$$\frac{D_{Pore}}{D_{Bulk}} = \exp\left(-71.3 \times d^{-1.02}\right) \qquad \text{V-2-2}$$

où - D_{Pore} est le coefficient de diffusion dans les pores ;

- D_{Bulk} est le coefficient de self -diffusion du liquide. Pour l'eau, $D_{Bulk} = 2{,}2.10^{-9} m^2/s$

- d est le diamètre du pore en Å

On utilise comme valeur de « d » la valeur du diamètre moyen de pore déterminé au chapitre 5 de la partie IV. Nous avons choisi d'illustrer l'évolution du coefficient de diffusion en utilisant les diamètres de pores moyens déterminés pour les trois classes de pores (voir tableau IV-5-6). Les valeurs de D_{pore}/D_{bulk} sont rassemblées dans le tableau suivant (V-2-1).

Temps de corrosion (H)	D_{pore}/D_{bulk} Classe 2,5-50nm	D_{pore}/D_{bulk} Classe 2,5-100nm	D_{pore}/D_{bulk} Classe 2,5-300nm
24	0,071	0,081	0,100
48	0,087	0,096	0,106
72	0,108	0,109	0,112
Taux de croissance (%)	52	35	12

Tableau V-2-1 : évolution du rapport des coefficients de diffusion en fonction du temps

Le rapport des coefficients de diffusion n'est pas constant comme dans un régime de diffusion pur mais augmente lui aussi avec la durée de lixiviation.

Nous avons choisi de comparer les paramètres a^2 et de D_{Pore}. En effet, à partir des deux équations de Fick, et en se plaçant dans le cas de la diffusion à partir d'une concentration C_0 constante localisée au point x = 0, on obtient par intégration en fonction du temps la quantité totale de matière ayant diffusé :

$$Q(t) \approx \frac{C_0}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D.t} \qquad \text{V-2-3}$$

où C_0 est la concentration initiale au point d'abscisse 0.

Cette relation est à rapprocher de l'équation V-2-1 et montre l'identification possible entre « a » et $\sqrt{D}$. Malheureusement l'évolution de D, entre 24 et 72 heures de corrosion, est beaucoup plus faible (tableau V-2-1) que l'évolution du paramètre « a^2 » qui elle est de l'ordre de 90%.

3 – Conclusion

Nous avons montré que le paramètre « a » n'est pas constant mais évolue bien avec la durée de lixiviation. Comme il a été observé que la taille moyenne des pores croît avec la durée de lixiviation, on peut en déduire que le coefficient de diffusion de la solution dans les pores du matériau, D_{pore} croît lui aussi. Les deux évolutions sont bien dans le même sens mais pas du même ordre.

On peut donc penser que le paramètre « a » évolue avec le diamètre moyen $\bar{d}$ des pores et réécrire l'équation (V-2-1) de lixiviation du sodium (ou l'épaisseur de la couche) en remplaçant a(t) par $a(\bar{d})$:

$$Q(t) = a(\bar{d})\sqrt{t} \qquad \text{V-2-4}$$

Cette équation signifie que la diffusion du sodium est contrôlée par la taille des pores, laquelle évolue au cours du temps.

CONCLUSION

La cinétique de lixiviation de verres, au tout début du processus de corrosion, a été étudiée à l'aide de différentes techniques de caractérisation. L'ellipsométrie spectroscopique constitue la technique principale d'analyse des couches lixiviées. Cette technique n'étant pas directe, nous avons complété l'analyse du verre corrodé par des mesures de MEB-EDS, de sonde ionique, et de dosage de la solution.

L'augmentation de l'épaisseur de la couche est bien détectée par les différentes techniques lorsque le verre est séché. En revanche, la mesure de l'évolution de la couche dans le bain de lixiviation par ellipsométrie est plus ardue. Cette étude a donc révélé combien il est difficile de caractériser le début de la corrosion de verres simples ou complexes. Certains résultats sont en accord avec la littérature. D'autres sont complètement surprenants.

Les difficultés d'analyse sont liées principalement aux conditions de lixiviation et de préparation des verres. Le polissage des verres sous eau, notamment, a amorcé la création d'une couche de corrosion. De ce fait le verre est déjà corrodé lorsque le véritable traitement de corrosion débute. Ce phénomène vient perturber le mécanisme de corrosion lorsqu'on procède à des expériences à 20°C. Une équation linéaire de type a+bt est alors nécessaire pour décrire le processus de lixiviation quand d'habitude, on utilise un mécanisme de type $a\sqrt{t} + bt$.

Nous avons également remarqué que l'agitation de la solution est très importante: elle permet d'homogénéiser la solution et d'évacuer les produits de la corrosion qui se forment à la surface du verre corrodé. Lorsqu'on procède à la corrosion du verre sans agitation de la solution (expériences réalisées « in situ »), on ne peut observer l'évolution de la couche corrodée car elle est masquée par les produits de la corrosion. De plus une accumulation locale de ces produits élève ponctuellement le pH de la solution, qui a pour effet de favoriser la dissolution du réseau de formateurs par rapport à la diffusion des ions modificateurs. La couche de corrosion est donc détruite au fur et à mesure qu'elle se forme.

Cette étude a mis aussi en évidence les conséquences du type de séchage employé sur les caractéristiques de la couche. Après un séchage hypercritique, l'épaisseur de la couche est inférieure à celle constatée sur les échantillons séchés de manière classique. En revanche, le

séchage classique conduit à une couche plus dense. Ces résultats confirment que ces deux types de séchage modifient la couche du point de vue structural et textural. Le séchage classique produit en effet des contraintes capillaires qui provoquent le retrait dimensionnel de la couche, d'où une diminution de la porosité et de l'épaisseur de la couche constatées par ellipsométrie. Une pression et une température élevées altèrent profondément le profil de concentration de la couche par migration du sodium vers l'extérieur du matériau. C'est pourquoi, un verre séché par voie hypercritique à l'alcool présente une couche dont les caractéristiques structurales suivent une évolution illogique. L'effet du séchage peut devenir alors prépondérant par rapport à l'effet de la lixiviation du verre.

Enfin, nous avons constaté que la couche corrodée qui est poreuse, est très sensible au traitement thermique comme l'ont montré les expériences d'adsorption-désorption d'azote. Un dégazage simple, sans chauffage, est nécessaire si l'on ne veut pas modifier la couche de corrosion.

Les conditions de préparation du verre et de conservation de la couche, ainsi que les conditions de lixiviation sont primordiales pour la compréhension du mécanisme de lixiviation. En réalité, il faut tenir compte aussi des techniques d'analyse.

Nous avons constaté qu'on peut détecter rapidement une couche de contamination sur un verre à vitre par ellipsométrie, et donc déterminer le mode de fabrication du verre, en particulier si le verre a été fabriqué par procédé "float". D'autre part, l'évolution de tanΨ et de cosΔ apporte une information directe sur les caractéristiques du verre corrodé: la position des courbes tanΨ et cosΔ indique la présence d'une couche de surface; la couche de corrosion a une épaisseur qui est fournie par le nombre de pseudo-périodes; l'écart d'indice par rapport au verre sain influe sur l'amplitude des oscillations.

Dans les expériences réalisées in situ, la translation des courbes tanΨ vers les grandes valeurs signifient principalement que l'indice de la solution augmente. Dans le cas du bain seul, l'évaporation de l'eau serait donc plus importante que l'évaporation du gaz HCl. Dans le cas du bain avec lame, on détecte le passage dans la solution du sodium provenant du verre.

Les analyses EDS que nous avons réalisées, montrent une diminution de l'écart entre la quantité de Na_2O détectée à 12KeV et 20KeV lorsque la durée de lixiviation augmente. Cela signifie que l'épaisseur de la couche de corrosion augmente réellement de sorte que la partie

sondée contient une plus grande proportion de couche corrodée par rapport au verre sain (notion de « poire d'analyse »).

Nous avons cependant remarqué que chaque technique a ses limites:

- dans le cas de l'analyse ellipsométrique « in situ », nous constatons qu'il est difficile de distinguer l'augmentation de l'épaisseur de la couche de corrosion, de l'augmentation de l'épaisseur de la couche formée par les produits de la corrosion. De plus, la couche de surface (couche 1) que nous observons par ellipsométrie a un effet non négligeable lorsque la variation de l'indice de la couche de corrosion (couche 2) par rapport au verre sain, est faible.

- dans certains cas, la sonde ionique ou le dosage de la solution apportent plus d'informations que l'ellipsométrie. C'est le cas pour les verres qui ont subi un séchage classique ou hypercritique.

- le croisement des données EDS à 12 et 20KeV ne permet pas d'établir un profil de composition de la couche. Lorsque l'écart d'indice de réfraction lié à l'écart de densité de matière entre la couche et le verre sain est faible, l'imagerie M.E.B. est inutile pour déterminer l'épaisseur de la couche de corrosion.

- dans le cas de l'analyse par sonde ionique, les phénomènes de charges sont impossibles à éliminer lorsqu'on étudie un matériau isolant caractérisé par une couche de surface poreuse. Il est impossible de comparer des matériaux de densité différente à partir des données brutes de sonde ionique (courant primaire).

Nous constatons enfin, que les couches à gradient rendent l'interprétation des résultats de sonde ionique et d'ellipsométrie très difficile. Il est impossible, par S.I.M.S. de localiser avec précision l'interface entre la le verre sain et la couche corrodée lorsque celle-ci présente un gradient de concentration. De même en ellipsométrie, la présence d'une couche de corrosion à gradient d'indice est masquée par la présence d'une couche de surface. Certains problèmes n'ont pu être résolus comme l'évolution irrégulière de la couche de surface observée en ellipsométrie ou la signification de la troisième couche correspondant à la zone de surconcentration, visible sur les profils du sodium déterminés par sonde ionique.

Malgré les problèmes expérimentaux, les différentes techniques utilisées donnent sur de nombreux points, des résultats concordants. Cela permet de connaître les caractéristiques physiques des échantillons étudiés et donc de comprendre le mécanisme de corrosion des différents types de verre choisis.

Les résultats EDS et ellipsométriques concernant les caractéristiques de la couche de contamination à l'étain se complètent assez bien.

L'analyse de verre à vitre corrodé par la technique EDS montre un défaut de sodium important à une certaine profondeur lorsque celui-ci est séché par voie classique. La sonde ionique indique également un défaut de sodium. De même, dans le cas du séchage hypercritique, la sonde électronique (EDS) détecte une variation linéaire de la concentration en sodium et la sonde ionique, un profil linéaire, avec une faible diminution de Na.

Les différentes techniques d'analyse fournissent des épaisseurs de couche pour une durée de corrosion donnée qui sont très voisines. Les différentes équations qui régissent l'extraction ou l'évolution de l'épaisseur de la couche corrodée sont identiques pour un verre donné à une température donnée quelle que soit la technique utilisée.

La couche n'est pas totalement appauvrie en sodium comme le montre le profil de l'élément sodium obtenu par sonde ionique. Le verre Na17(1) présente ainsi une couche de corrosion contenant 7% en masse de Na_2O. On remarque que, malgré son imprécision, l'analyse EDS à 12KeV fournit une valeur qui oscille aussi autour de 7%.

Concernant la texture de la couche, les trois techniques (ellipsométrie, sonde ionique et BET-BJH) indique une même tendance:

- d'après les modèles ellipsométriques, l'indice de la couche de corrosion augmente au cours de la lixiviation. Il est nécessaire en effet d'introduire une fraction d'air toujours plus faible lorsque la durée de la lixiviation augmente pour rendre compte de la diminution de l'amplitude des oscillations;

- on observe par sonde ionique une diminution de la vitesse de pulvérisation dans un premier temps puis une augmentation de celle-ci dans un deuxième temps. La relation entre la vitesse de pulvérisation et la densité du matériau permet d'affirmer que la première tendance correspond à une diminution de la densité de la couche, ce qui est normal puisque une certaine quantité de sodium est extrait du verre. La seconde tendance correspond véritablement à une densification de la couche;

- l'analyse par adsorption-désorption d'azote montre une diminution de la porosité avec un effet paradoxal d'agrandissement de la taille des pores dans le domaine mésoporeux.

Tous ces résultats prouvent la densification de la couche au cours de la lixiviation.

Cette étude montre donc un phénomène inattendu: la diminution de la porosité dans la couche au cours des premiers instants de la lixiviation. Nous avons expliqué que ce phénomène est lié à une restructuration de la couche après le départ des ions alcalins. La diminution de la porosité est provoquée par formation de clusters de silice, l'agrandissement des mésopores est la conséquence du regroupement des cavités.

L'évolution de la distribution poreuse laisse supposer que le mécanisme de lixiviation est plus complexe que ce qu'il est décrit dans la littérature car il est entretenu par la modification de la matrice au cours du temps. L'équation $a\sqrt{t}+bt$ utilisée en général pour décrire la corrosion des verres ne met pas en évidence ce phénomène. Nous avons donc tenté de décrire la corrosion par une équation du type $a(t)\sqrt{t}$. Cette équation est, bien entendu, valable pour de courtes durées. Pour des durées plus longues, les phénomènes que nous avons mis en évidence sont minimes par rapport à la dissolution du verre et alors l'équation générale $a\sqrt{t}+bt$ convient le mieux.

Ce travail nous a permis de voir que le polissage participe à la corrosion du verre de sorte que l'on ne peut pas mettre en évidence le stade initial de la lixiviation lorsqu'on se place à une température de 20°C. L'incidence du polissage sur la corrosion du verre est négligeable lorsque la température de lixiviation est de 60°C.

L'analyse des verres binaires au sodium et au potassium a confirmé le mécanisme de lixiviation différent selon le type de cation: Na ou K. Le sodium présente un profil en "S" alors que le potassium possède un gradient de concentration dans la couche.

Les analyses dans le bain de lixiviation ne sont pas convaincantes à cause des phénomènes de redéposition et de saturation du bain qui ont altéré les conditions de lixiviation. Il faudra concevoir à l'avenir un montage avec recyclage de la solution. Une agitation du bain sans perturbation de la mesure doit également être prévue afin d'éviter la formation d'une couche au dessus de la surface de l'échantillon. D'autre part, l'utilisation de verres binaires ou ternaires n'a pas permis d'améliorer le contraste entre le verre et la solution lixiviante. Des verres ternaires à base de plomb ou de baryum, qui ont un indice élevé permettrait d'accroître le contraste, donc la qualité de la mesure sans trop perturber le mécanisme de lixiviation. Nous envisageons également de mieux exploiter les mesures ellipsométriques réalisées après échange de solvant. Ces mesures permettent en effet d'augmenter le nombre d'informations ellipsométriques. L'analyse de la solution lixiviante

sera complétée par un suivi de la concentration en silicium. Ce paramètre est, en effet, un indice de l'apparition de la dissolution du verre. Le verre ternaire Na8K8 manifeste une corrosion particulière que nous n'avons pas pu mettre en évidence par sonde ionique pour des contraintes de temps. Les mesures d'adsorption-désorption d'azote ont souffert du manque d’échantillon. En effet les verres ont été préparés au laboratoire avec de petits moyens. Une quantité plus importante de verre permettrait d'obtenir une distribution poreuse mieux définie. Des mesures par diffusion de neutrons et de rayons X viendront compléter les informations sur les mesures de caractérisation poreuse.

ANNEXES

ANNEXE 1

CARACTERISTIQUES DES VERRES ETUDIES

Le verre à vitre étudié n'a pas été fabriqué au laboratoire . C'est en réalité un verre que l'on utilise en microscopie sous forme de lames porte-objet. Nous en possédons deux séries, de composition différente.

Excepté le verre Na9, tous les verres binaires et ternaire ont donc été fondus au laboratoire. La température de fusion était de 1600°, celle du recuit de 700°. Les verres Na17(1), Na17(2) et Na8K8 ont subi plusieurs fusions dans des creusets en alumine. Il n'est donc pas anormal de retrouver dans leur composition, une quantité non négligeable d'alumine de contamination.

1 - Indice de réfraction des verres

Les données en fonction de la longueur d'onde sont rassemblées dans le tableau A1-1.

Longueur d'onde	Na9	Na17(1)	Na17(2)	Na8K8	K15	Verre à vitre vert	Verre à vitre incolore
435,8	1,4908	1,5058	1,5048	1,5024	1,5031	1,5337	1,5248
520	1,4800				1,4940	1,5249	1,5150
546,1		1,4940	1,4929	1,4891	1,4924		
577,7		1,4914	1,4911	1,4868	1,4898		
589,3	1,4758	1,4912	1,4903	1,4855	1,4885	1,5199	1,5107
632,8	1,4742	1,4892	1,4891	1,4838	1,4868	1,5181	1,5091

Tableau A1-1 : mesure de l'indice pour différentes longueurs d'onde

Les valeurs de l'indice pour chaque verre, sont lissées par la relation de Cauchy:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} \qquad \text{(A1-1)}$$

Les paramètres A et B de la relation de Cauchy sont rassemblés dans le tableau A1-2:

	Na9	Na17(1)	Na17(2)	Na8K8	K15	Vincol	Vvert
A	1,4584382	1,4734113	1,4737301	1,4662442	1,4719376	1,4943294	1,5035303
B	6070,0632	6130,2874	5858,7226	6849,1742	5943,688	5737,7939	5693,3832

Tableau A1-2 : paramètres A et B des différents verres

2 – Densité des verres

Une estimation de la densité pour des verres de composition voisine est fournie par le Handbook of glass properties [BANSAL and DOREMUS 1986] (tableau A1-3).

	Na9	Na17(1)	Na17(2)	Na8K8	K15	Vitre
Densité Handbook	2,29	2,35	2,29	2,36	2,36	2,46*

Tableau A1-3 : densité des différents verres

*La densité d'un verre à vitre est déterminée expérimentalement par pesée des lames de verre. Le volume est atteint par la forme parallélipipédique idéale de l'échantillon.

3 – Composition des verres

3-1 – Protocole opératoire

La composition des verres est déterminée par spectrométrie par dispersion d'énergie (E.D.S.). Les analyses sont effectuées sur les faces polies des différents verres. Plusieurs mesures sont effectuées sur chaque lame afin d'éliminer les erreurs d'analyse. Nous ne présentons que celles qui ont un total proche de 100%.

Les différents pics d'émission X sont identifiés. Ils correspondent aux éléments suivants : Si, Na, K, Al dans les verres binaires et ternaire. Le verre à vitre contient les éléments supplémentaires suivants : Ca, Mg, et Sn. L'énergie incidente des électrons est de 12keV ou de 20keV. Elle correspond d'après la formule de Castaing à une profondeur d'atténuation z qui est calculée pour les différents éléments (tableaux A1-4 et A1-5).

Le programme de correction ZAF est répété trois fois. On choisit d'utiliser le mode de correction « un élément dosé par stoechiométrie » car il convient particulièrement bien pour le calcul de la teneur en oxyde d'un échantillon. On analyse tous les éléments sauf l'oxygène qui est calculé par stoechiométrie avec les formules chimiques des oxydes.

				Na9	Na17(1)	Na17(2)	Na8K8	K15	Vitre
Elément	A/Z	E_0	Ec	ρ=2,29	ρ=2,35	ρ=2,29	ρ=2,36	ρ=2,36	ρ=2,46
Si	2,1	20,0	1,7	5,1	5,0	5,1	4,9	4,9	4,7
Na	2,1	20,0	1,0	5,1	5,0	5,1	5	5	4,8
K	2,1	20,0	3,3	5,1	5,0	5,1	5	5	4,8
Al	2,1	20,0	1,5	5,1	5,0	5,1	5	5	4,7

Tableau A1-4: profondeur atteinte par E. D. S. à 20KeV

				Na9	Na17(1)	Na17(2)	Na8K8	K15	Vitre
Elément	A/Z	E0	Ec	ρ=2,29	ρ=2,35	ρ=2,29	ρ=2,36	ρ=2,36	ρ=2,46
Si	2,1	12,0	1,7	2,1	2,0	2,1	2,0	2,0	1,9
Na	2,1	12,0	1,0	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,0
K	2,1	12,0	3,3	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,9
Al	2,1	12,0	1,5	2,0	1,9	2,0	1,9	1,9	1,8

Tableau A1-5: profondeur atteinte par E. D. S. à 12KeV

3-2 - Résultats

Les tableaux A1-6 et A1-7 affichent les résultats en pourcentage molaire. Les données sont normalisées mais la dernière ligne présente le total avant normalisation.

Oxydes	Na9	Na17(1)	Na17(2)	Na8K8	K15	Lame verte		incolore
SiO_2	89,7	86,0	87,4	85,2	86,8	71,6	71,0	72,7
Na_2O	10,3	12,5	10,7	6,2	0,0	11,6	11,6	13,3
K_2O	0,0	0,6	0,6	7,8	13,2	0,3	0,3	0,6
Al_2O_3	0,0	0,9	1,2	0,8	0,0	0,3	0,3	0,7
MgO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,9	5,7	5,6
CaO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,2	10,2	7,0
SnO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	1,1	0,2
TOTAL	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Validité	91,9	90,6	90,3	97,5	94,4	99,2	99	96,6

Tableau A1-6: composition des verres (pourcentage molaire)

Verres binaires et ternaires : On remarque que les analyses sur les verres binaires au sodium sont de moins bonne qualité que sur les autres verres. Le verre Na17(2) a subi une fusion supplémentaire par rapport au verre Na17(1), ce qui explique une augmentation de la teneur en alumine et une diminution de la teneur en oxyde de sodium, très volatil.

Une fracture fraîche sur les verres Na17(1) et K15 a été analysée à 20KeV, également (tableau A1-7). On remarque que le pourcentage d'oxyde de sodium et de potassium est plus élevé que sur une surface polie. Cette différence est liée à une lixiviation des ions sodium lors du polissage sous eau.

Oxydes	Na17(1)	K15
SiO_2	82,9	84,1
Na_2O	15,7	0,3
K_2O	0,6	15,6
Al_2O_3	0,8	0,0
TOTAL	100,0	100,0
Validité	90,571	99,5

TableauA1-7 : analyse fracture (pourcentage molaire)

Verre à vitre : afin de déterminer avec certitude que les lames n'ont pas la même composition, nous avons analysé trois lames de chaque série. Les deux faces sont considérées. Celles-ci sont découpées dans la même lame mais l'une des deux est retournée et placée contre l'autre sur le même plot d'analyse Le verre à vitre de type « lame verte » possède deux compositions différentes. Elles correspondent aux deux faces de la lame. La quantité d'étain varie beaucoup d'une face à l'autre. En considérant l'erreur expérimentale, on peut dire que l'une des deux faces contient de l'étain, l'autre non. La répétition de la mesure sur une même lame et l'analyse de plusieurs lames exclut toute possibilité d'erreur. La présence d'étain dans la série des lames vertes, sur une face seulement, signifie que ce verre a été fabriqué par procédé « float ».

ANNEXE 2

MEB-EDS

1 - But et principe de la microanalyse par rayon X

Elle permet de déterminer la composition d'un échantillon. En effet un échantillon bombardé par un faisceau d'électrons va réémettre des photons X caractéristiques des éléments chimiques qu'il contient. L'analyse quantitative procède par comptage des photons émis par rapport à la même émission d'un témoin et dans les mêmes conditions expérimentales. Les témoins sont des éléments purs ou des composés homogènes de composition connue.

2 - Mécanisme de l'émission X

Dans un échantillon, un atome à l'équilibre peut passer à un état excité par un apport d'énergie extérieure. Lors du bombardement de l'échantillon par des électrons d'énergie E_0 supérieure à E_k, énergie de liaison d'un électron de la couche K, un électron incident chasse un électron de la couche K. Il y a création d'une lacune sur le niveau K et éjection d'un électron d'énergie E_0-E_k.

L'atome ionisé passe à l'état excité c'est à dire à un état d'énergie supérieure à l'énergie minimale. Pour revenir à l'état d'équilibre, le processus de désexcitation est amorcé par la chute d'un électron d'un niveau moins profond vers le niveau K. Il se produit alors une perte d'énergie. Deux processus sont alors possibles :

- ou bien l'énergie libérée permet d'éjecter un électron appartenant à un niveau externe : c'est un électron Auger d'énergie bien définie ;
- ou bien un photon X est émis dont l'énergie est égale à la différence des deux états excités initial et final.

Le photon X a une énergie bien définie, caractéristique de l'atome dont il est issu. Si on arrive à séparer et à reconnaître les rayons X caractéristiques émis par un échantillon, on peut alors identifier les atomes donc les éléments constituant cet échantillon.

3- Profondeur d'ionisation

C'est la profondeur à laquelle l'énergie moyenne des électrons est supérieure ou égale à l'énergie de liaison du niveau électronique que l'on veut ioniser. Dans les cibles légères, le

volume ionisé a plutôt une forme de poire et pour les éléments moyens ou lourds le volume ionisé à plutôt la forme d'une sphère décalottée.

Il existe une formule pratique permettant de calculer rapidement la profondeur utile maximum d'ionisation d'un niveau électronique donné d'un élément donné, pour une incidence normale du faisceau d'électrons.

$$z = 0{,}033 \times \frac{\overline{A}}{\overline{Z}} \times \frac{1}{\rho}\left(E_0^{1,7} - E_c^{1,7}\right) \qquad \text{(A2-1)}$$

- z : profondeur en micromètres
- ρ : masse volumique de l'échantillon en g/cm^3
- E_0 : énergie des électrons incidents en KeV
- E_c : énergie de liaison du niveau électronique considéré en KeV

$$\overline{A} = \sum_i C_i A_i \qquad \text{(A2-2)} \qquad \overline{Z} = \sum_i C_i Z_i \qquad \text{(A2-3)}$$

où C_i est la fraction massique de l'élément i dans l'échantillon et où A_i et Z_i sont respectivement la masse atomique et le numéro atomique de l'élément i.

Les concentrations C_i sont justement inconnues, puisqu'on cherche à les connaître. Mais on sait que le rapport $\frac{\overline{A}}{\overline{Z}}$ est environ égal à 2,2 lorsque le numéro atomique Z est compris entre 21 et 30, et à 2,3, lorsque Z est compris entre 31 et 49.

Pour avoir une mesure approximative du volume analysé et donc de la résolution spatiale de la technique, on peut approcher le volume analysé à une sphère dont le diamètre serait z.

4 - Corrections-quantification (ZAF)

Concentration apparente : si I_A est la mesure de l'intensité de l'émission $Xk_{\alpha 1}$, de l'élément A dans la cible et I_{Aref} la mesure de l'intensite de la même émission dans un témoin pur A. Alors en première approximation, on a :

$$C_A = \frac{I_A}{I_{Aref}} \qquad \text{(A2-4)}$$

Ce qui est assez proche de la réalité pour des éléments moyens mais s'écarte trop des vraies concentrations pour les éléments légers et lourds. Le problème est alors de relier les concentrations mesurées aux concentrations vraies moyennant des calculs dits de corrections.

On doit apporter des corrections aux mesures afin d'accéder aux concentrations vraies, car il y a une différence entre création de photons X dans le volume analysé et mesure de ces mêmes photons X au niveau du détecteur et une différence de nature entre échantillon et témoin, vis-à-vis des phénomènes électrons-matière et vis-à-vis des phénomènes inhérents aux rayons X.

- Ralentissement des électrons incidents : les collisions inélastiques répétées des électrons incidents dans la cible leur font perdre de l'énergie. Le ralentissement croît surtout avec ρ, densité de la cible.

- Rétrodiffusion : les électrons rétrodiffusés sont des électrons du faisceau incident qui par suite des collisions élastiques, subissent des déviations successives telles qu'ils arrivent à ressortir de la cible.

- Absorption : l'absorption des photons X s'explique en majorité par l'ionisation des niveaux profonds des atomes de l'absorbeur. En effet, un photon X de grande énergie est capable d'ioniser un niveau profond d'un atome.

- Fluorescence : certains photons X sont assez énergétiques pour ioniser un autre atome. Le processus de désexcitation produit un autre photon X (ou un électron Auger).

- Emission de fond continu : les électrons incidents interagissent avec les champs des noyaux des atomes de l'échantillon et perdent donc de l'énergie, ce qui se traduit par une émission radiative. La perte d'énergie s'effectuant par fractions aléatoires, le rayonnement est composé de toutes les longueurs d'onde et forme un spectre continu.

Pour retrouver $I_{0A,}$ l'intensité X d'une raie caractéristique de l'élément A effectivement créée au cœur de la cible, à partir de I_A, l'intensité mesurée au détecteur, il faut appliquer :

$$I_{0A} = I_A \times ZAF_A \qquad \text{(A2-5)} \qquad ZAF_A = F_s \times F_r \times F_a \times F_f \times F_{fc} \qquad \text{(A2-6)}$$

où :
- F_s : facteur de correction de ralentissement
- F_r : facteur de correction de rétrodiffusion
- F_a : facteur de correction d'absorption
- F_f : facteur de correction de fluorescence
- F_{fc} : facteur de correction de fond continu

5 - Calcul itératif

Le procédé itératif est nécessaire parce que tous les facteurs de corrections font intervenir les fractions massiques de chaque élément de l'échantillon. Or ces fractions sont justement inconnues. En première approximation, on utilise les concentrations apparentes des éléments, qui sont les seules informations directement accessibles. Ces données sont introduites dans les différentes formules de corrections. Le calcul donne une nouvelle valeur pour les concentrations, qui sera ainsi de suite plus affinée. On boucle le calcul jusqu'à un critère de précision qui est :

$$\left|C_A^n - C^{n-1}\right| \leq 0{,}001 \qquad \text{(A2-7)}$$

Lorsque ce critère est atteint, le calcule s'arrête au bout de n itérations, on dit que le programme de correction ZAF est répété n fois. C_A^n est alors appelée concentration vraie

6 - Précision des mesures

La précision des mesures dépend essentiellement de la teneur de chaque élément (tableau A2-1).

Pourcentage en masse	<1%	2,5 à 10%	15 à 30%	50 à 80%
Erreur relative	10 à 50%	8,5%	6,5%	2,5%

Tableau A2-1 : précision des mesures

On peut diminuer les erreurs statistiques en augmentant le nombre d'impulsions dans le spectre. Par conséquent, si on recherche la mesure de la concentration d'un élément à faible teneur dans l'échantillon, il faudra alors augmenter le temps d'acquisition pour avoir ce pic particulier assez bien défini pour une meilleure précision.

7 - Conditions d'analyse

- Vide : dans la colonne d'un microscope électronique, on maintient un vide de 10^{-5} à 10^{-7} Torr . Tout échantillon contenant des produits volatils susceptibles de s'évaporer à basse pression et à température ambiante est à éliminer

- Conduction : les charges reçues par l'échantillon devront s'écouler à la masse. S'il est isolant, on doit le rendre conducteur en surface par évaporation d'une fine couche de carbone (une dizaine de nm) sous vide. Cet élément a été choisi car il est très léger et donc transparent aux électrons et rayons X.

- Contrainte de planéité et polissage : l'échantillon doit être poli et plan car la condition de planéité et de polissage est très importante car elle entre en compte lors du calcul du facteur de correction d'absorption. De nombreuses couches minces sur substrat présentent une surface imparfaite (grains, fissures…). Comme il n'est pas possible de les polir sans faire disparaître la couche, il faut s'attendre à ce que la précision de la mesure ne soit pas respectée.

- Homogénéité dans le volume analysé : l'échantillon doit être homogène dans le volume de création des photons X, lequel peut varier d'un diamètre de 1 à plusieurs microns. Dans le cas de couches minces sur substrat, le volume analysé peut d'englober couche et substrat, si l'épaisseur de la couche est inférieure au micron. Il faut s'attendre à un résultat qui représente une moyenne de la présence des éléments dans le volume analysé. Le problème est compliqué par les risques de rétrodiffusion des électrons par le substrat et aussi le risque de fluorescence X d'un ou plusieurs éléments de la couche par les raies X caractéristiques du substrat. Dans le cas où l'épaisseur de la couche est supérieure au micron, on pourra en ajustant E_0 avoir le volume ionisé tout entier dans la couche.

- Analyse des éléments légers : les rayonnements X issus des éléments légers sont très absorbés par la matrice de l'échantillon. Vu du détecteur, tout ce passe comme si le rayonnement en question venait de la surface car celui créé en profondeur est absorbé et ne parvient pas à émerger. Les éléments des deux premières lignes du tableau de Mendeleiev ne sont donc pas détectés.

- Seuil de détection

En-dessous d'un certain pourcentage en masse, les éléments ne sont plus détectés. Ce seuil est de 0,1% dans le meilleur des cas et 0,3% en moyenne.

- Dommages causés à l'échantillon

Il est difficile de connaître la température de l'échantillon au point d'impact. On sait simplement que certains matériaux réagissent très mal sous le bombardement électronique. Dans les verres, on a déjà noté une migration des ions Na^+ et K^+. Pour limiter l'échauffement de l'échantillon, on travaille par déplacement ou en balayage ou encore en sonde défocalisée.

ANNEXE 3

MESURE D'INDICE DE REFRACTION EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE

L'indice du verre sain en fonction de la longueur d'onde est déterminé par réfractométrie et non par ellipsométrie car cette technique est trop sensible à l'existence de couches superficielles.

Nous utilisons le réfractomètre Hilger et Watts en position « prismes ouverts ». Cette configuration est adaptée à la mesure d'indice de solides. L'échantillon est un parallèlipipède de verre possédant au moins deux faces perpendiculaires polies. Il est placé sur le prisme inférieur, avec, pour adapter optiquement le contact, une goutte de bromonaphtalène d'indice élevé. Nous utilisons alternativement deux lampes (mercure et sodium) et un laser He-Ne.

- Source bleue : on a sélectionné la raie 435,8 nm du mercure à l'aide d'un filtre interférentiel.

- Sources vertes : le spectre de la lampe à vapeur de mercure présente une raie verte à 546,1nm. On peut sélectionner cette raie à l'aide de filtres interférentiels. Suivant le choix de filtre effectué on obtient parfois un phénomène supplémentaire dont on doit tenir compte : il s'agit de la présence d'une raie du second ordre vers 518nm. Cette raie correspond bien entendu à une raie du mercure dans le domaine UV (259nm). On considère donc que la mesure donne l'indice pour λ = 520nm, longueur d'onde moyenne du milieu de l'intégrale du signal.

- Sources jaunes : le doublet du spectre de la lampe à vapeur de sodium n'est pas résolu compte tenu de la résolution choisie pour le spectromètre. On utilisera donc la valeur λ = 589,3nm comme valeur de longueur d'onde moyenne. Certains filtres permettent également la mesure à partir d'une lampe à vapeur de mercure à 577,7 nm.

- Source rouge : la raie d'un laser He-Ne est à 632,8nm. Il est nécessaire de transformer le mince rayon produit en un halo de plusieurs centimètres de large. Nous avons utilisé pour cela plusieurs lames de verre dépoli. A cause de la propriété de granularité de la lumière laser, la mesure reste moins facile que dans le cas d'une source classique.

ANNEXE 4

EQUATION FONDAMENTALE DE L'ELLIPSOMETRIE

1 - Système milieu ambiant - substrat

On considère une onde électromagnétique plane, tombant sous un certain angle d'incidence sur l'interface qui sépare deux milieux semi-infinis d'indices différents. On va étudier la réfraction et la réflexion de cette onde. Rappelons que :

- il y a continuité de la composante tangentielle de **E** à la séparation de deux milieux ;
- il y a conservation de la composante tangentielle de **H**

1-1 - Cas 1: le champ électrique E est dans le plan d'incidence du système à étudier (figure A4-1)

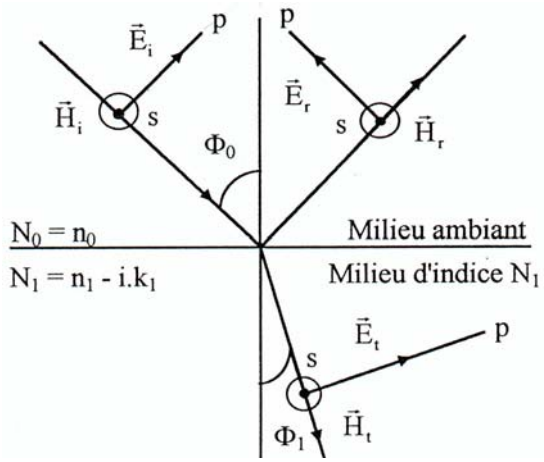


Figure A4-1: E dans le plan d'incidence

Le champ **E** reste toujours dans le plan d'incidence. Le champ **H** reste toujours perpendiculaire au plan d'incidence. En respectant les conditions à l'interface, on projette le champ électrique et le champ magnétique sur la surface à analyser suivant les directions p et s

$$E_i\cos\Phi_0 - E_r\cos\Phi_0 = E_t\cos\Phi_1 \qquad \text{(A4-1)}$$

$$H_i + H_r = H_t \qquad \text{(A4-2)}$$

1-2 - Cas 2: le champ électrique E n'est pas dans le plan d'incidence du système à étudier (figure A4-2).

$$E_i + E_r = E_t$$

$$-H_i\cos\Phi_0 + H_r\cos\Phi_0 = -H_t\cos\Phi_1 \qquad \text{(A4-3)}$$

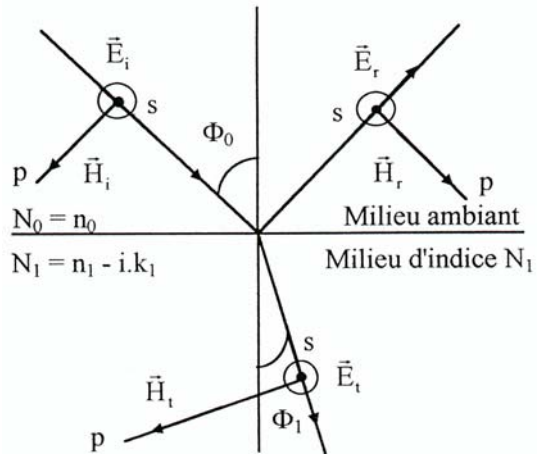


Figure A4-2: E n'est pas dans le plan d'incidence

Les relations (A4-1) et (A4-3) sont appelées relation de Fresnel. Elles permettent d'exprimer $\mathbf{E}_r$ et $\mathbf{E}_t$ en fonction de $\mathbf{E}_i$ ainsi que $\mathbf{H}_r$ et $\mathbf{H}_t$ en fonction de $\mathbf{H}_i$.

La relation de Maxwell qui lie E à H:

$$\mathbf{rot}\mathbf{E}=-\mu d\mathbf{H}/dt \qquad \text{(A4-4)}$$

permet d'écrire dans le cas d'onde plane sinusoïdale:

$$k\times\mathbf{E}=\omega\mu\mathbf{H} \qquad (\text{car} \quad \mathbf{E}=\mathbf{E_0}e^{i(\mathbf{kr}-\omega t)}) \qquad \text{(A4-5)}$$

soit $$H_0=NE_0/c\mu \qquad \text{(A4-6)}$$

avec H_0 et E_0 amplitudes de **H** et **E**

1-3 - Résolution des systèmes d'équation (A4-1) et (A4-3)

Cas 1: on élimine la composante transmise Et car elle ne nous intéresse pas ici. On a alors:

$$E_i\cos\Phi_0-E_r\cos\Phi_0=E_t\cos\Phi_1 \qquad \text{(A4-7)}$$

$$N_0E_i+N_0E_r=N_1E_t$$

D'où: $$\frac{E_i\cos\Phi_0-E_r\cos\Phi_0}{N_0E_i+N_0E_r}=\frac{\cos\Phi_1}{N_1} \qquad \text{(A4-8)}$$

Soit: $$r=\frac{E_r}{E_i}=\frac{N_1\cos\Phi_0-N_0\cos\Phi_1}{N_1\cos\Phi_0+N_0\cos\Phi_1} \qquad \text{(A4-9)}$$

Le champ électrique étant dans le plan d'incidence de la surface à analyser donc parallèle à la direction p, cela implique que:

$$r=r_p=\frac{E_{rp}}{E_{ip}}=\frac{N_1\cos\Phi_0-N_0\cos\Phi_1}{N_1\cos\Phi_0+N_0\cos\Phi_1} \qquad \text{(A4-10)}$$

Cas 2: on élimine la composante transmise H_t. On a alors:

$$E_i+E_r=E_t \quad \text{(A4-11)}$$

$$N_0E_i\cos\Phi_0-N_0E_r\cos\Phi_0=N_1E_t\cos\Phi_1 \quad \text{(A4-12)}$$

D'où: $$N_1\cos\Phi_1 = N_0\cos\Phi_0\left(\frac{E_i - E_r}{E_i + E_r}\right) \quad \text{(A4-13)}$$

Soit: $$r = \frac{E_r}{E_i} = \frac{N_0\cos\Phi_0 - N_1\cos\Phi_1}{N_0\cos\Phi_0 + N_1\cos\Phi_1} \quad \text{(A4-14)}$$

Le champ électrique étant perpendiculaire au plan d'incidence de la surface à analyser, il est donc parallèle à la direction s ce qui implique que:

$$r = r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{N_0\cos\Phi_0 - N_1\cos\Phi_1}{N_0\cos\Phi_0 + N_1\cos\Phi_1} \quad \text{(A4-15)}$$

L'indice de réfraction N_1 du milieu à analyser étant complexe, il s'ensuit que les facteurs de réflexion de Fresnel r_p et r_s sont complexes. Ils peuvent donc se mettre sous la forme:

$$r_p = |r_p|e^{i\delta_{rp}} \quad \text{(A4-16)}$$

$$r_s = |r_s|e^{i\delta_{rs}} \quad \text{(A4-17)}$$

avec δr_p et δr_s, les retards de l'onde suivant les directions p et s respectivement. Il apparaît donc d'après les équations de Fresnel que les deux composantes se réfléchissent différemment, leur recomposition donnera une vibration réfléchie elliptique si l'onde incidente est polarisée de manière rectiligne. L'orientation des axes de l'ellipse va dépendre du rapport $\left|\frac{r_p}{r_s}\right|$, de même que l'ellipticité dépendra de la différence de phases δr_p-δr_s. On définit la grandeur complexe ρ suivante:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left|\frac{r_p}{r_s}\right| \cdot e^{i(\delta r_p - \delta r_s)} = \tan\Psi \cdot e^{i\Delta} \quad \text{(A4-18)}$$

avec Ψ le module de ρ défini par: $$\Psi = Arc\tan\left|\frac{R_p}{R_s}\right| \quad \text{(A4-19)}$$

et Δ la phase de ρ telle que: $$\Delta = \delta r_p - \delta r_s \quad \text{(A4-20)}$$

2 - Système milieu ambiant - couche - substrat

Le film a une épaisseur homogène d_1 et est compris entre le milieu ambiant semi-infini et le milieu représenté par le substrat. On considère que le milieu ambiant (milieu0), le film

(milieu 1) et le substrat (milieu 2) sont tous homogènes et optiquement isotropes, d'indice de réfraction complexe N_0, N_1 et N_2 respectivement. En général, le milieu ambiant est transparent et N_0 est réel.

Une onde incidente dans le milieu 0, arrivant sous un angle Φ_0 donne naissance à une onde résultante réfléchie dans le même milieu et à une onde résultante transmise dans le milieu 2 (le substrat).

Notre objectif est de relier l'amplitude complexe de l'onde réfléchie à l'amplitude de l'onde incidente, quand celle-ci est polarisée parallèlement au plan d'incidence et perpendiculairement à ce plan. On suppose que l'onde incidente rencontre en premier l'interface 0-1, une partie de celle-ci est réfléchie dans le milieu 0, une autre est réfractée dans la couche. L'onde réfractée dans la couche subit de multiples réflexions internes au niveau des interfaces 1-2 et 1-0. Celles-ci étant en général très peu réfléchissantes, une partie de l'onde est réfractée dans le milieu ambiant et dans le substrat.

Si les coefficients de réflexion et de transmission de Fresnel aux interfaces 0-1 (1-0) et (1-2) sont notés r_{01}, t_{01} (r_{10}, t_{10}) et r_{12}, t_{12} respectivement, alors les amplitudes complexes des ondes planes successives partielles qui constituent l'onde réfléchie résultante dans le milieu 0 sont données par r_{01}, $t_{01}t_{10}r_{12}e^{-j2\beta}$, $t_{01}t_{10}r_{12}{}^2e^{-j4\beta}$, $t_{01}t_{10}r_{10}{}^2r_{12}{}^3e^{-j6\beta}$,…. Où β représente le changement de phase de l'onde au cours des multiples réflexions sur les deux faces internes du film :

$$\beta=2\pi\left(\frac{d_1}{\lambda}\right)N_1\cos\Phi_1 \qquad \text{(A4-21)}$$

Dans le cas présenté ici, l'onde incidente est supposée être d'amplitude unité.
L'addition des ondes partielles conduit à une série géométrique infinie pour l'expression de l'amplitude réfléchie R:

$$R=r_{01}+t_{01}t_{10}r_{12}e^{-i2\beta}+t_{01}t_{10}r_{10}r_{12}^2e^{-i4\beta}+t_{01}t_{10}r_{10}^2r_{12}^3e^{-i6\beta}+... \qquad \text{(A4-22)}$$

La somme donne : $$R=r_{01}+\frac{t_{01}t_{10}r_{12}e^{-i2\beta}}{1-r_{10}r_{12}e^{-i2\beta}} \qquad \text{(A4-23)}$$

où si l'on substitue r_{10} par $-r_{01}$ et $t_{01}t_{10}$ par $1-r^2_{01}$

$$R=\frac{r_{01}+r_{12}e^{-i2\beta}}{1+r_{01}r_{12}e^{-i2\beta}} \qquad \text{(A4-24)}$$

Cette équation est encore valable quand l'onde incidente est polarisée soit parallèlement, soit perpendiculairement au plan d'incidence. On peut apporter alors plus d'information sur l'état de polarisation en ajoutant un indice p ou s à l'expression de R.

$$R_p=\frac{r_{01}^p+r_{12}^p e^{-i2\beta}}{1+r_{01}^p r_{12}^p e^{-i2\beta}}=\left|R_p\right|e^{i\Delta rp} \qquad \text{(A4-25)} \qquad R_s=\frac{r_{01}^s+r_{12}^s e^{-i2\beta}}{1+r_{01}^s r_{12}^s e^{-i2\beta}}=\left|R_s\right|e^{i\Delta rs} \qquad \text{(A4-26)}$$

$\left|R_p\right|$ et Δ_{rp} sont l'atténuation en amplitude et le déphasage respectivement lorsque la lumière polarisée p est réfléchie par le système. La signification est identique pour $\left|R_s\right|$ et Δ_{rs} dans le cas de la polarisation s.

β est identique quelle que soit la direction de polarisation p ou s. Les coefficients de Fresnel en réflexion aux interfaces 0-1 et 1-2 sont donnés par :

$$r_{01}^p=\frac{N_1\cos\Phi_0-N_0\cos\Phi_1}{N_1\cos\Phi_0+N_0\cos\Phi_1} \qquad \text{(A4-27)} \qquad r_{01}^s=\frac{N_0\cos\Phi_0-N_1\cos\Phi_1}{N_0\cos\Phi_0+N_1\cos\Phi_1} \qquad \text{(A4-28)}$$

$$r_{12}^p=\frac{N_2\cos\Phi_1-N_1\cos\Phi_2}{N_2\cos\Phi_1+N_1\cos\Phi_2} \qquad \text{(A4-29)} \qquad r_{12}^s=\frac{N_1\cos\Phi_1-N_2\cos\Phi_2}{N_1\cos\Phi_1+N_2\cos\Phi_2} \qquad \text{(A4-30)}$$

A partir des équations précédentes, les coefficients de Fresnel étant différents dans le cas de la polarisation p et s, on voit bien que les coefficients de réflexion totale pour ces deux directions seront différents . Ce phénomène est à la base de l'ellipsométrie en réflexion. Après réflexion sur un système, une différence d'atténuation d'amplitude et une variation de phase modifient de l'état de polarisation de l'onde réfléchie.

$$\rho=\frac{r_{01}^p+r_{12}^p e^{-i2\beta}}{1+r_{01}^p r_{12}^p e^{-i2\beta}}\times\frac{+r_{01}^s r_{12}^s e^{-i2\beta}}{r_{01}^s+r_{12}^s e^{-i2\beta}} \qquad \text{(A4-31)}$$

ANNEXE 5 :

RESOLUTION DE L'EQUATION FONDAMENTALE DE L'ELLIPSOMETRIE

1 - Système « milieu ambiant-substrat »

Pour un système milieu ambiant/substrat, ρ n'est fonction que de N_0, de ϕ_0 et de λ qui sont connus, et de $N_1=n_1+k_1$ qui est la seule inconnue. L'inversion de l'équation donne :

$$N_1 = N_0 \sin\Phi_0 \left[1 + \left(\frac{1-\rho}{1+\rho} \right)^2 \tan^2 \Phi_0 \right]^{1/2} \qquad \text{(A5-1)}$$

Cette équation est facile à résoudre dans le cas de matériaux transparents. Dans le cas de matériaux absorbants, N_1 est complexe du fait de la contribution de k1. Il faudra alors établir l'expression littérale de N_1 complexe en fonction de ses parties réelles et imaginaires.

2 - Système « milieu ambiant-couche-substrat »

La seule inconnue est l'épaisseur d de la couche qui peut être déterminée en posant:

$$\rho = \frac{(a+bX)(1+cdX)}{(1+abX)(c+dX)} \qquad \text{(A5-2)}$$

où a=r^p_{01}, b=r^p_{12}, c=r^s_{01}, d=r^s_{12}, et X=$e^{-i2\beta}$

La solution est

$$X = \frac{-(B-\rho E) \pm \left[(B-\rho E)^2 - 4(C-\rho F)(A-\rho D) \right]^{1/2}}{2(C-\rho F)} \qquad \text{(A5-3)}$$

où A=a, B=b+acd, C=bcd, D=c, E=d+abc, F=abd

L'épaisseur d_1 est donnée par :

$$d_1 = \left| j(4\pi)^{-1} \left(N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \Phi_0 \right)^{-1/2} \log X \right| \lambda \qquad \text{(A5-4)}$$

où X=X_1 ou X_2

En l'absence d'erreurs expérimentales ou d'erreurs de modélisation, l'équation de d_1 doit conduire à une valeur positive et réelle pour l'épaisseur d_1. Quand le milieu ambiant et la couche sont tout deux transparents, et que d^0_1 est solution de l'équation de d_1 alors :

$$d_1^m = d_1^0 + mD_\Phi = d_1^0 + \left\lfloor \frac{1}{2}\left(N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \Phi_0\right)^{-1/2} \right\rfloor m\lambda \qquad \text{(A5-5)}$$

est aussi solution (D_ϕ est la période de l'épaisseur de la couche et m=0, ±1, ± 2,…) L'indétermination sur l'épaisseur de la couche peut être levée par des mesures non ellipsométriques complémentaires.

3 - Cas de multicouches

La méthode d'addition des réflexions multiples devient difficile à appliquer lorsque l'on commence à aborder des systèmes de plus en plus complexes, de type multicouches (figure A5-1). Une manière plus élégante d'aborder ce problème consiste à employer des matrices 2×2. Cette méthode repose sur les deux faits suivants:

- les équations qui gouvernent la propagation de la lumière sont linéaires;
- la continuité des champs tangentiels à travers l'interface entre deux milieux isotropes peut être représentée par une transformation de matrice linéaire 2×2.

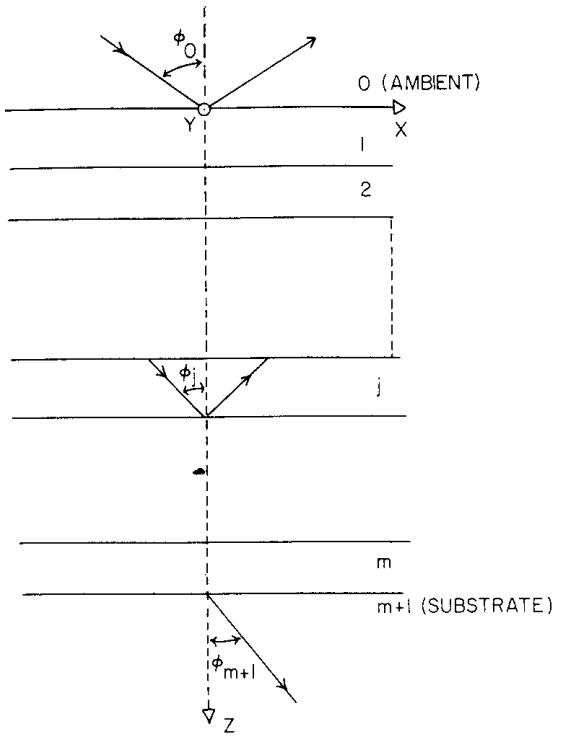


Figure A5-1 : réflexion et transmission d'une onde plane par une structure multicouche (couche 1, 2, …m) située entre le milieu ambiant (0) et le substrat (m+1).

La structure stratifiée consiste en un empilement de couches parallèles : 1,2,…j,…m, comprises entre deux milieux semi-infinis, le milieu ambiant, caractérisé par l'indice 0 et le

substrat, par l'indice m+1 (figure A5-1). On suppose tous les milieux isotropes, homogènes et linéaires;

Le champ électrique total E(z) est décrit comme un vecteur colonne dont les composantes sont les amplitudes complexes du champ transmis $E^+(z)$ et du champ réfléchi $E^-(z)$.

$$E(z) = \begin{pmatrix} E^+(z) \\ E^-(z) \end{pmatrix} \qquad \text{(A5-6)}$$

Si on introduit la matrice S qui tient compte de toutes les réflexions et transmissions du système, on a :

$$E(z') = SE(z'') \qquad \text{(A5-7)}$$

$$\begin{pmatrix} E^+(z') \\ E^-(z') \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E^+(z'') \\ E^-(z'') \end{pmatrix} \qquad \text{(A5-8)}$$

3-1 - Cas d'une interface ab (figure A5-2)

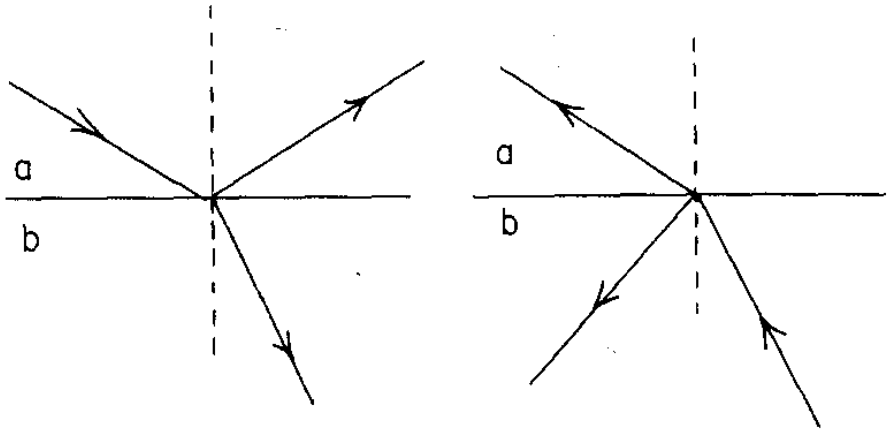


Figure A5-2 : réflexion et transmission d'une onde plane au niveau de l'interface séparant les milieux a et b (gauche). La direction de propagation de l'onde transmise ou réfléchie est supposée renversée.

z est alors situé entre deux couches j-1 et j:

$$E(z_j - 0) = I_{(j-1)j} E(z_j + 0) \qquad \text{(A5-9)}$$

où I est la matrice 2×2 caractéristique de l'interface (j-1)j

Elle est définie par:

$$Ea = I\,Eb \qquad \text{(A5-10)}$$

$$\begin{pmatrix} E^+a \\ E^-a \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} I_{11} & I_{12} \\ I_{21} & I_{22} \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E^+b \\ E^-b \end{pmatrix} \qquad \text{(A5-11)}$$

- E^+a et E^-a sont les amplitudes complexes des ondes planes incidentes et réfléchies respectivement, dans le milieu A.

- E^+b et E^-b sont les amplitudes complexes des ondes planes incidentes et réfléchies respectivement, dans le milieu B.

Pour calculer I_{11}, I_{12}, I_{21} et I_{22}, on considère deux cas particuliers.

3-1-1 - Cas 1: propagation de l'onde de a vers b (figure A5-2-gauche)

On écrit les équations de transmissions et de réflexion du champ électrique **E**:

$$E^+b = t_{ab} \times E^+a \quad \text{(A5-12)}$$

$$E^-a = r_{ab} \times E^+a \quad \text{(A5-13)}$$

$$E^-b = 0 \quad \text{(A5-14)}$$

Or $E^+a = I_{11} \times E^+b$ (A5-15) et $E^-a = I_{21} \times E^+b$ (A5-16)

Soit $I_{11}=1 / t_{ab}$ (A5-17) et $I_{21}= r_{ab} / t_{ab}$ (A5-18)

3-1-2 - Cas 2: propagation de l'onde de b vers a (figure A5-2-droite)

On a:

$$E^+b = r_{ba} \times E^-b \quad \text{(A5-19)}$$

$$E^-a = t_{ba} \times E^-b \quad \text{(A5-20)}$$

$$E^+a = 0 \quad \text{(A5-21)}$$

Or $0 = I_{11} \times E^+b + I_{12} \times E^-b$ (A5-22) $E^-a = I_{21} \times E^+b + I_{22} \times E^-b$ (A5-23)

D'où, grâce aux expressions de I_{11} et I_{21} trouvées précédemment:

$E^+b= -I_{12} \times t_{ba} \times E^-b$ (A5-24) $E^-a = ((r_{ba} \times r_{ab} / t_{ab})+ I_{22}) E^-b$ (A5-25)

soit en identifiant les relations (A5-12) et (A5-17) et (A5-13) et (A5-18), on arrive à:

$I_{12}=-r_{ba} / t_{ab}$ (A5-26) et $I_{22}= (t_{ba} \times t_{ab} - r_{ba} \times r_{ab})/ t_{ab}$ (A5-27)

Comme $r_{ba} = -r_{ab}$ (A5-28) et $t_{ba} = (1 - r^2_{ab}) / tab$ (A5-29)

Alors $I_{12}= r_{ab} / t_{ab}$ (A5-30) et $I_{22}= 1 / t_{ab}$ (A5-31)

La matrice I s'écrit alors:

$$I_{ab(p,s)} = \frac{1}{t_{ab(p,s)}} \begin{bmatrix} 1 & r_{ab(p,s)} \\ r_{ab(p,s)} & 1 \end{bmatrix} \quad \text{(A5-32)}$$

Il existe deux matrices I_p et I_s différentes suivant la direction de polarisation de l'onde p ou s.

3-2 - Cas d'une multicouche (figure A5-1)

En prenant z' dans le milieu ambiant et z" dans le substrat, on a:

$$E(z_1\text{-}0)=SE(z_{m+1}+0) \quad \text{(A5-33)}$$

où S est la matrice de diffraction caractéristique de la structure stratifiée.

$$S=I_{01}L_1I_{12}L_2\ldots I_{(j-1)}Lj\ldots L_mI_{m(m+1)} \quad \text{(A5-34)}$$

$$\begin{pmatrix} E_a^+ \\ E_a^- \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_s^+ \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{(A5-35)}$$

Il existe deux matrices S qui sont S_p et S_s suivant la direction de polarisation p et suivant la direction de polarisation s, respectivement.

On obtient alors les coefficients de réflexion du modèle multicouches par:

$$R_{(p,s)} = \frac{E_{a(p,s)}^-}{E_{a(p,s)}^+} = \frac{S_{21(p,s)}}{S_{11(p,s)}} \quad \text{(A5-36)}$$

et les coefficients de transmission par:

$$T_{p,s} = \frac{E_{s(p,s)}^+}{E_{a(p,s)}^+} = \frac{1}{S_{11(p,s)}} \quad \text{(A5-37)}$$

et par suite, Δ et Ψ grâce à:

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \frac{S_{21,p}}{S_{11,p}} \times \frac{S_{11,s}}{S_{21,s}} = \tan\Psi \cdot e^{i\Delta} \quad \text{(A5-38)}$$

ANNEXE 6

ANGLE DE BREWSTER

1 - Détermination de Φ_b

On considère une onde électromagnétique arrivant sous l'angle d'incidence Φ_o sur l'interface séparant deux milieux d'indice N_0 et N_1. Cette onde va subir une réflexion à la surface du milieu 1et une réfraction dans ce même milieu, sous l'angle Φ_1.

L'angle de Brewster est l'angle d'incidence Φo défini par la relation suivante :

$$\Phi_o + \Phi_1 = \pi/2 \qquad \text{(A6-1)}$$

Alors $\cos \Phi_o = \sin \Phi_1$ (A6-2) et $\cos \Phi_1 = \sin \Phi_o$ (A6-3)

Appliquons la loi de Descartes, à l'interface entre les deux milieux:

$$N_0 \sin \Phi_o = N_1 \sin \Phi_1 \qquad \text{(A6-4)}$$

Dans ce cas $$\frac{N_1}{N_0} = \frac{\sin \Phi_0}{\sin \Phi_1} = \frac{\sin \Phi_0}{\cos \Phi_0} = \frac{\cos \Phi_1}{\cos \Phi_0} = \tan \Phi_0 \qquad \text{(A6-5)}$$

Soit $$N_1 \cos \Phi o = N_0 \cos \Phi_1 \qquad \text{(A6-6)}$$

Ce qui donne $$r_p = \frac{N_1 \cos \Phi_0 - N_0 \cos \Phi_1}{N_1 \cos \Phi_0 + N_0 \cos \Phi_1} = 0 \qquad \text{(A6-7)}$$

2 - Conséquence

A l'interface entre deux milieux d'indice différents, lorsqu'on se place à l'angle de Brewster, l'onde réfléchie polarisée suivant l'axe p disparaît complètement et la partie de l'onde incidente polarisée suivant l'axe p est totalement réfractée dans le second milieu (figure A6-1).

Connaissant les caractéristiques des milieux 0 et 1, on peut déterminer facilement l'angle de Brewster car comme on vient de le voir:

$$\Phi_b = Arc \tan \frac{N_1}{N_0} \qquad \text{(A6-8)}$$

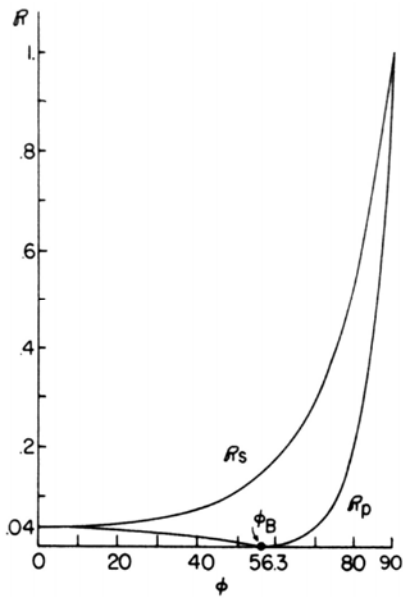


Figure A6-1 : réflectance R_p et R_s en fonction de l'angle d'incidence Φ_0 (degrés) pour une interface air/verre (λ=0,5461µm, N_1=1,50)

3 - Pseudo-angle de Brewster et angle principal

On définit le pseudo-angle de Brewster Φ'_b comme étant l'angle pour lequel la réflectance $R_p=|r_p|^2$ passe par un minimum et l'angle principal Φ_p comme étant l'angle pour lequel la différence de phase (δr_p-δr_s) est de 90°. La différence entre le pseudo-angle de Brewster et l'angle principal est faible. Cette différence tend vers zéro quand le coefficient d'extinction k est proche de zéro (diélectrique parfait).

ANNEXE 7

INDICE D'UN MILIEU HETEROGENE

L'optique classique s'intéresse d'abord aux milieux homogènes et isotropes. Le problème est que de nombreux matériaux sont des milieux hétérogènes lorsqu'ils sont analysés sous l'angle de la propagation de la lumière visible. Depuis la fin du XIX^{ème} siècle, de nombreux travaux ont tenté de représenter ces milieux hétérogènes par des milieux homogènes appelés milieux effectifs.

1 - Théorie du milieu effectif

Le problème posé est de savoir comment déterminer la fonction diélectrique de matériaux hétérogènes en prenant en compte leurs non homogénéités. Dans ce cas, on définit un milieu effectif. C'est un milieu composite dont la grandeur physique qui le caractérise est fonction des grandeurs physiques de tous les constituants du milieu hétérogène ainsi que de leurs fractions volumiques.

Le milieu effectif permet de passer d'un milieu hétérogène à l'échelle microscopique à un milieu homogène à l'échelle macroscopique, c'est-à-dire en oubliant la nature corpusculaire du milieu. Ainsi, le milieu non homogène est donc considéré comme macroscopiquement homogène, auquel cas on peut lui associer une fonction diélectrique qui apparaît comme une sorte de moyenne spatiale, exprimée à travers une théorie du milieu effectif appropriée.

1-1 - Définition

Le domaine de validité du concept de « milieu effectif » est directement lié à la taille des inclusions, des particules composant les non homogénéités. Pour des inclusions de dimensions supérieures ou égales à la longueur d'onde λ dans le milieu, on ne peut pas définir de milieu effectif. Ainsi la condition de base est que les inclusions ou non homogénéités du milieu effectif doivent vérifier la condition :

$$Kl << 1 \qquad \text{(A7-1)}$$

Avec - $K = 2\pi/\lambda$ (A7-2)

- l: dimension des inclusions

1-2 - Relation de Clausius-Mossotti

Les théories des milieux non homogènes sont assez nombreuses mais il s'agit dans tous les cas d'approximations. Elles sont déduites d'une application de l'équation de Clausius-Mossotti fondée sur la théorie du champ local de Lorentz et qui traduit le passage de l'état microscopique à l'état macroscopique. Cette équation relie la fonction diélectrique du milieu effectif ε_e à la polarisabilité α_k du milieu hétérogène caractérisé par sa fonction diélectrique ε_k :

$$\frac{\varepsilon_e - \varepsilon_0}{\varepsilon_e + 2\varepsilon_0} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_k N_k \alpha_k \qquad \text{(A7-3)}$$

Les trois théories les plus utilisées sont :

- l'approximation de Lorentz-Lorenz;
- l'approximation de Maxwell-Garnett;
- l'approximation de Bruggeman.

Ces trois modèles dérivent tous de la relation de Clausius-Mossotti avec certaines différences relatives aux hypothèses de départ propres à chacun d'eux. Ces différences sont essentiellement dues au type de microstructure considérée.
La relation générale décrivant la fonction diélectrique pour les trois théories est :

$$\sum_i f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h} = \frac{\varepsilon_e - \varepsilon_h}{\varepsilon_e + 2\varepsilon_h} \qquad \text{(A7-4)}$$

- f_i: fraction volumique du matériau de type i dans le volume total ;
- ε_i: fonction diélectrique de l'inclusion de type i dans le milieu hôte ;
- ε_h: fonction diélectrique du milieu hôte, milieu dans lequel se trouvent les inclusions.

A partir de cette relation, on peut retrouver toutes les théories classiques de la fonction diélectrique du milieu effectif : il suffit pour chacune d'elles de définir le milieu dans lequel baignent les inclusions. La différence entre tous ces modèles réside, alors, dans le choix de ε_h.

Remarque : les inclusions sont supposées de géométrie sphérique et on ne considère que les interactions dipolaires.

1-3 - Approximation de Lorentz-Lorenz

Dans ce cas, le milieu hôte est le vide qui reçoit les inclusions des autres milieux.

$$\varepsilon_h = 1 \qquad \text{(A7-5)}$$

$$\frac{\varepsilon_e - 1}{\varepsilon_e + 2} = \sum_i f_i \frac{\varepsilon_i - 1}{\varepsilon_i + 2} \qquad \text{(A7-6)}$$

Dans ce modèle, les interactions dipolaires sont négligées. Cette approximation ne peut être appliquée à des milieux denses.

1-4 - Approximation de Maxwell-Garnett

Dans cette théorie, les rôles des milieux hôtes et des inclusions sont interchangés. Un des constituants j forme une matrice continue dans laquelle sont immergées les inclusions.

$$\varepsilon_h = \varepsilon_j \qquad \text{(A7-7)}$$

$$\frac{\varepsilon_e - \varepsilon_j}{\varepsilon_e + 2\varepsilon_j} = \sum_i f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_j}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_j} \qquad \text{(A7-8)}$$

Ce modèle fait jouer un rôle privilégié au milieu j et révèle donc une asymétrie. Cette théorie ne peut s'appliquer que dans le cas des milieux à morphologie granulaire où $\Sigma f_i << 1$ et où les particules d'un des composants sont dispersées dans le milieu continu de l'autre ou inversement.

1-5 - Approximation de Bruggeman.

Dans cette théorie, appelée aussi « Approximation du Milieu Effectif », tous les constituants, sous forme d'inclusions, baignent dans le milieu effectif. Le milieu hôte est le milieu effectif lui-même.

$$\varepsilon_h = \varepsilon_e \qquad \text{(A7-9)}$$

$$0 = \sum_i f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_e}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_e} \qquad \text{(A7-10)}$$

Dans ce cas, le système est dit auto-cohérent. Aucun des milieux n'est privilégié. Ils jouent tous le même rôle. De plus, on tient compte ici des interactions dipolaires. La théorie de Bruggeman caractérise bien les structures d'agrégats qui consistent en un mélange

aléatoire des composants. Elle est bien adaptée pour rendre compte de la rugosité superficielle.

A noter : les modèles de Maxwell-Garnett et de Bruggeman donnent les mêmes résultats lorsque les fractions volumiques sont petites. En revanche, dès que celles-ci augmentent, les fonctions diélectriques diffèrent de manière considérable.

Les différentes théories peuvent être généralisées en introduisant un coefficient effectif de dépolarisation A qui rend compte d'une direction particulière d'orientation des inclusions.
Par exemple, pour un système à deux corps dans le modèle de Bruggeman :

$$0 = f\,\frac{\varepsilon_a - \varepsilon_e}{\varepsilon_a + A_a(\varepsilon_a - \varepsilon_e)} + (1-f)\,\frac{\varepsilon_b - \varepsilon_e}{\varepsilon_b + A_b(\varepsilon_b - \varepsilon_e)} \qquad \text{(A7-11)}$$

On retrouve la théorie classique quand Aa=Ab=1/3. Dans les cas limites, nous avons :

- A=0 pour des ellipsoïdes longues avec l'axe de rotation parallèle au champ électrique ;
- A=1 pour une fine couche parallèle au champ électrique.

2 – Calcul de l'indice d'un verre par la méthode de Appen

Lorsqu'un rayon lumineux traverse un verre, il rencontre sur son chemin toute une série d'ions avec lesquels il se trouve en contact et par lesquels il est influencé. Les effets des ions doivent par conséquent être additifs, on doit pouvoir calculer l'indice de réfraction à partir de la contribution de chacun des composants pris isolément, suivant la formule :

$$n = \frac{1}{100}\sum_i n_i\,p_i \qquad \text{(A7-12)}$$

n_i est l'indice de l'élément i et p_i, sa fraction molaire.

3 – Comparaison approximation de Bruggeman et méthode de Appen

On a calculé l'indice d'un verre binaire SiO_2-Na_2O à 16% de Na_2O en fraction molaire selon les deux méthodes. La figure A7-1 montre le résultat. Les courbes n=f(λ) sont pratiquement confondues. Cette comparaison indique que la méthode de Appen est une bonne estimation de

l’approximation de Bruggeman dans le cas de verres simples tels que les verres binaires. Cette méthode sera donc souvent employée pour de petits calculs de vérification car elle a l’avantage d’être facile et rapide.

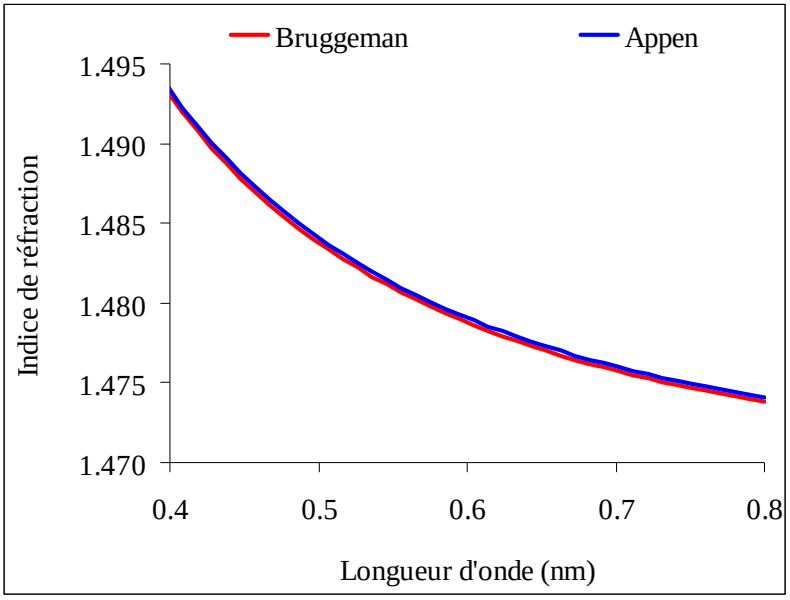


Figure A7-1 : comparaison entre la méthode de Appen et l’approximation de Bruggeman.

ANNEXE 8

DEVELOPPEMENT DE LA THEORIE B.E.T.

1 - Vitesse d'adsorption et vitesse de désorption

Les vitesses d'adsorption de la ième couche sur la surface S_{i-1}à la pression P est de la forme :

$$v_{ai} = k_{ai} P S_{i-1} \qquad \text{(A8-1)}$$

k_{ai} est un facteur d'adsorption des couches. On suppose que pour toutes les couches à l'exception de la première, les conditions d'évaporation-condensation sont identiques, ce qui se traduit par l'égalité des coefficients de proportionnalité :

$$k_{a2}=k_{a3}=\ldots=k_{ai}=k_a \qquad \text{(A8-2)}$$

La vitesse de désorption de la ième couche est de type :

$$v_{di} = k_{di} S_i = A_i e^{-\frac{E_i}{RT}} S_i, \qquad \text{(A8-3)}$$

A partir de la deuxième couche, l'énergie d'activation, pour toute les couches est égale à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbable:

$$E_2 = E_3 = ... = E_i = E_L \qquad \text{(A8-4)}$$

Enfin, à partir de la deuxième couche, le facteur A_i est une constante (voir hypothèse précédente):

$$A_2 = A_3 = ... = A_L \qquad \text{(A8-5)}$$

A l'équilibre dynamique, il y a sur chaque couche, autant de molécules adsorbées que de molécules désorbées. Pour la ième couche, on a:

$$k_{ai} P S_{i-1} = A_i e^{-\frac{E_i}{RT}} S_i \qquad \text{(A8-6)}$$

2 - Expression de la surface totale S

Notons que la surface totale S est la somme des surfaces occupées par chaque couche:

$$S = \sum_i S_i \qquad \text{(A8-7)}$$

Après modification de l'équation on aboutit à :

$$S_1 = S_0 \frac{k_{a1}}{A_1} e^{\frac{E_1}{RT}} P \qquad \text{(A8-8)}$$

$$S_2 = S_1 \frac{k_a}{A_L} e^{\frac{E_L}{RT}} P \qquad \text{(A8-9)}$$

$$S_i = S_{i-1} \frac{k_a}{A_L} e^{\frac{E_L}{RT}} P \qquad \text{(A8-10)}$$

Lorsqu'on fait une sommation de toutes les surfaces mises en jeu on obtient :

$$S = \sum_{i=0}^{i} S_i = S_0 \left[1 + CU\left(1 + U + ... + U^{i-1}\right)\right] \qquad \text{(A8-11)}$$

où $$U = \frac{k_a}{A_L} e^{\frac{E_L}{RT}} P = \frac{P}{P_0} \qquad \text{(A8-12)}$$

et $$C = \frac{k_{a1}}{k_a} \frac{A_L}{A_1} e^{\frac{(E_1 - E_L)}{RT}} \approx e^{\frac{(E_1 - E_L)}{RT}} \qquad \text{(A8-13)}$$

Comme U<<1 alors $$S \to S_0 \left(1 + \frac{CU}{1-U}\right) \qquad \text{(A8-14)}$$

3 - Equation qui relie V et S :

Le volume total de gaz adsorbé est égal à :

$$V = 0 \times S_0 \times V_0 + 1 \times S_1 \times V_0 + 2 \times S_2 \times V_0 + ... + i \times S_i \times V_0 \qquad \text{(A8-15)}$$

où - $V_0 = \frac{V_m}{S}$ est le volume nécessaire pour remplir une unité de surface d'une monocouche ;

- V_m le volume nécessaire pour remplir une monocouche

Comme U<<1 alors $$V \to V_0 S_0 \frac{CU}{(1-U)^2} \qquad \text{(A8-16)}$$

Lorsqu'on divise V par S, on obtient

$$\frac{V}{S} = V_0 \frac{CU}{(1-U)^2} \frac{1-U}{(1+(C-1)U)} \qquad \text{(A8-17)}$$

Après réarrangement, on obtient l'équation de B.E.T. :

$$\frac{P}{(P_0 - P)V} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \qquad \text{(A8-18)}$$

ANNEXE 9

THÉORIE B.J.H.

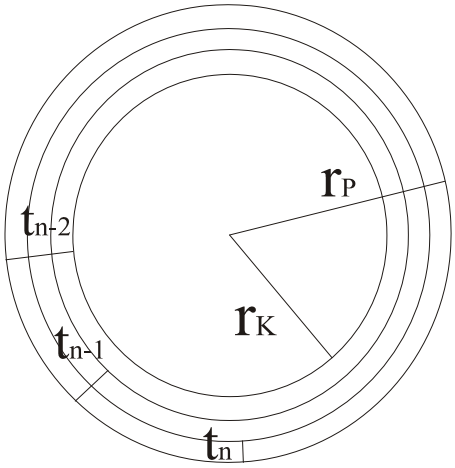


Figure A9-1: schéma d'un pore cylindrique (coupe transversale)

Le rayon moyen des pores (figure A9-1) qui se vident entre P_{n-1} et P_n est:

$$\bar{r}_{Pn} = \frac{r_{Pn} + r_{Pn-1}}{2} = \bar{r}_{Kn} + t_{n-1} = \bar{r}_{Kn} + t_n + \Delta t_n \qquad \text{(A9-1)}$$

où :

- $\bar{r}_{Kn}$ est la valeur moyenne de r_{Kn} et de r_{Kn-1}, rayon de Kelvin entre P_n et P_{n-1} ;

- t_n est l'épaisseur d'une multicouche d'un adsorbable sur un matériau spécifique qui présente une surface propre et uniforme à une pression particulière. Cette épaisseur peut être obtenue à partir de l'équation empirique de Halsey:

$$t_n = m\left(\frac{-5}{\ln\left(\frac{P_n}{P_0}\right)}\right)^x \qquad \text{(A9-2)}$$

- m= épaisseur de la monocouche (pour l'azote, m=3,54Å)
- x= exposant de Halsey (x=1/3)

- Δt_n est la diminution de l'épaisseur de la couche adsorbée entre P_n et P_{n-1}:

$$\Delta t_n = t_{n-1} - t_n \qquad \text{(A9-3)}$$

V_{Cn} est le volume effectif des pores de longueur L_{Pn} qui se sont vidés de leur contenu capillaire entre P_n et P_{n-1}, mais dans lesquels subsiste la couche multimoléculaire physisorbée:

$$V_{Cn} = \pi\left(\bar{r}_{Kn} + \Delta t_n\right)^2 \times L_{Pn} = V_{Pn} \frac{\left(\bar{r}_{Kn} + \Delta t_n\right)^2}{\bar{r}_{Pn}^2} \qquad \text{(A9-4)}$$

V_{Pn} est le volume réel de ces pores:

$$V_{Pn} = \pi \times \bar{r}_{Pn}^2 \times L_{Pn} \qquad \text{(A9-5)}$$

L'aire effective obtenue après la vidange des pores, c'est-à-dire désorption du contenu capillaire, entre P_n et P_{n-1} est:

$$A_{Cn} = 2\pi\left(\bar{r}_{Pn} - t_n\right) \times L_{Pn} = A_{Pn} \frac{\left(\bar{r}_{Pn} - t_n\right)}{\bar{r}_{Pn}} \qquad \text{(A9-6)}$$

où A_{Pn} est la surface réelle de ces pores:

$$A_{Pn} = 2\pi \times \bar{r}_{Pn} \times L_{Pn} \qquad \text{(A9-7)}$$

La surface de tous les pores vidés de leur contenu capillaire est donc:

$$\sum_{j=1}^{j=n-1} A_{Cj} = \sum_{j=1}^{n-1} A_{Pj} \frac{\bar{r}_{Pj} - t_j}{\bar{r}_{Pj}} \qquad \text{(A9-8)}$$

Le volume désorbé ΔV_n entre P_n et P_{n-1} est donc la somme des volumes désorbés par les cœurs des pores auxquels s'ajoutent les quantités désorbées par les parois des pores, déjà vidés de leur contenu capillaire, au cours des étapes précédentes:

$$\Delta V_n = V_{Cn} + \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A_{Pj} \frac{\bar{r}_{Pj} - t_j}{\bar{r}_{Pj}} \qquad \text{(A9-9)}$$

Soit, après arrangement de l'expression:

$$V_{Pn} = R_n \Delta V_n - R_n \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A_{Pj} C_j \qquad \text{(A9-10)}$$

où $R_n = \dfrac{r_{Pn}^2}{\left(\bar{r}_{Kn} + \Delta t_n\right)^2}$ (A9-11) et $C_j = \dfrac{\bar{r}_{Pj} - t_j}{\bar{r}_{Pj}}$ (A9-12)

ANNEXE 10

S.I.M.S.

1 - Proportion en ions négatifs et positifs

La proportion d'ions secondaires négatifs ou positifs est fonction à la fois de la nature des ions primaires et de celle des éléments à analyser: l'émission d'ions secondaires positifs est favorisée, notamment, par une forte électropositivité des éléments à analyser et/ou une forte électronégativité des éléments utilisés comme source d'ions primaires. Le travail d'extraction des électrons, en effet, augmente par absorption par les ions primaires électronégatifs; la neutralisation des ions secondaires positifs est alors amoindrie. Ainsi le bombardement par les ions oxygène électronégatifs, multiplie le taux d'émission d'ions positifs par un facteur 10 à 10^4 et ceux des ions négatifs, seulement par un facteur 1 à 10. Inversement, le bombardement avec une source au césium, élément électropositif, multiplie le taux d'émission des ions négatifs par un facteur 10 à 10^4, celui des ions positifs restant pratiquement inchangé.

2 - Distribution en énergie et rendement ionique

2-1 - Distribution en énergie

L'énergie de libération des atomes dépend de l'élément considéré; chaque élément possède un domaine d'énergie plus ou moins étendu dont le maximum se situe généralement entre 0 et 20 eV. Le rendement ionique de l'élément est alors fonction de l'énergie sélectionnée. Il décroît rapidement quand l'énergie augmente. Par exemple, le rendement du potassium décroît plus vite que les autres éléments alors que le calcium possède le rendement ionique le plus élevé quand l'énergie est grande (figure A10-1).

La distribution en énergie de l'ion $Si^{+,}$ qui est large, conduit à une diminution progressive de la plupart des ions par rapport à Si^+ quand l'énergie augmente.

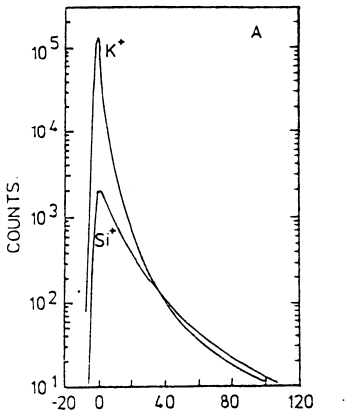


Figure A10-1: distribution en énergie de Si^+ et K^+. L'échelle en abscisse est en eV

2-2 - Influence du potentiel d'ionisation

Le potentiel d'ionisation est périodique. Le rendement ionique l'est également. Il suit alors l'évolution du potentiel d'ionisation pour un même groupe d'éléments chimiques. Ainsi, pour une position de la fenêtre vers les faibles énergie, les alcalins ont le rendement ionique le plus élevé; leur degré d'ionisation α est supérieur à 25 %. Pour une faible largeur de fenêtre, le rendement croît du potassium au césium, en passant par le rubidium. Cette évolution suit la diminution du potentiel d'ionisation pour ces éléments.

Cet effet est cependant masqué par une large fenêtre en énergie car la distribution en énergie du césium est plus étroite que celle du rubidium et du potassium. On observe alors un rendement ionique identique pour ces trois éléments. De ce fait, la corrélation entre rendement ionique et potentiel d'ionisation est difficile à observer dans une matrice de silice pour des éléments faiblement liés.

3 - Analyse quantitative

3-1 – Facteur de sensibilité

La sonde ionique donne des résultats quantitatifs significatifs si on analyse un échantillon en référence à un standard qui contient le même élément majoritaire. La relation (3) entre le courant secondaire I_X et la concentration en élément X, C_X, permet en théorie de remonter à la concentration de l'élément pulvérisé dans l'échantillon à partir de la connaissance de son rendement.

$$I_X = C_X \cdot p_X \cdot \tau_X \cdot I_P \cdot S \cdot \alpha_X \qquad \text{(A10-1)}$$

On reconnaît l'expression du facteur de sensibilité RSF de l'élément X :

$$RSF_X = p_X \cdot \tau_X \cdot I_P \cdot S \cdot \alpha_X \qquad \text{(A10-2)}$$

- p_X est une constante de proportionnalité qui tient compte à la fois de l'abondance isotopique de l'élément X et de la conversion de la fraction atomique de l'élément X en fraction moléculaire de l'oxyde X_yO_z ;

- τ_X est un facteur instrumental ;

- Ip est l'intensité du courant primaire ;

- S, le rendement de pulvérisation ;

- a_X, le degré d'ionisation de X

La validité de cette relation dépend de nombreux paramètres tels que :

- les effets de matrice: le taux de pulvérisation des l'élément pulvérisé pur est différent du taux de pulvérisation de ce même élément dans une matrice de silice ($S_{Apur} \neq S_{Asilice}$);

- l'augmentation du taux de pulvérisation par l'oxygène;

- le temps nécessaire à l'établissement d'un régime permanent de pulvérisation;

- le l'effet du régime transitoire sur les alcalins;

- l'effet de l'augmentation de la vitesse de pulvérisation.

3-2 - Effet de matrice

L'effet de matrice intervient par l'intermédiaire du degré d'ionisation α_X. Son expression est la suivante :

$$\alpha_X = K \times \frac{Z_{X^+}(T)}{Z_{X^0}(T_i)} \exp\left(-E_X \big/ kT_i\right) \qquad \text{(A10-3)}$$

où

- K est une constante de proportionnalité ;

- Z_X^+ et Z_X^0, des fonctions de partitions électroniques ;

- E_X, le potentiel d'ionisation primaire ;

- k, la constante de Boltzmann ;

- T_i, un paramètre dépendant de la matrice, et qui désigne la température d'ionisation.

Les valeurs p_X , α_X, E_X et K sont des constantes. Toute modification de I_p, S ou de K au cours de la mesure, produira une modification de la valeur de I_X, d'un facteur qui est

indépendant de l'élément analysé. En revanche une variation de la valeur de T_i provoquera une perturbation de I_s selon une loi propre à l'élément en question [EBERHART 1986; GOSSINK et al. 1979].

4 - Causes de la dégradation de la résolution en profondeur

4-1 - Défocalisation

Lorsque l'analyse est longue, une défocalisation du faisceau peut se produire; l'échantillon, en effet, est sondé, sur une profondeur qui ne cesse de croître avec le temps. Une des conséquences possibles de la défocalisation est la décroissance du nombre de coups de tous les éléments.

4-2 - Redéposition

Sous l'effet du bombardement, le matériau subit de profondes modifications. De la matière arrachée peut se redéposer sur les bords du cratère ou à l'intérieur de ce dernier. Ce processus peut conduire à une mauvaise définition de la forme du cratère et à une mauvaise évaluation des proportions en éléments contenus dans l'échantillon. Il est important dans ce dernier cas d'utiliser un "gate".

4-3 - Mélange atomique

4-3-1 - Implantation de recul ou "knock-on effect"

Lorsque les ions du faisceau primaire atteignent l'échantillon, ils transfèrent leur quantité de mouvement aux atomes du réseau. Cet échange produit un déplacement des atomes à partir de leur position initiale sans effet de charges (figure A10-2). Le profil est alors affecté par la diffusion des atomes vers des couches plus profondes.

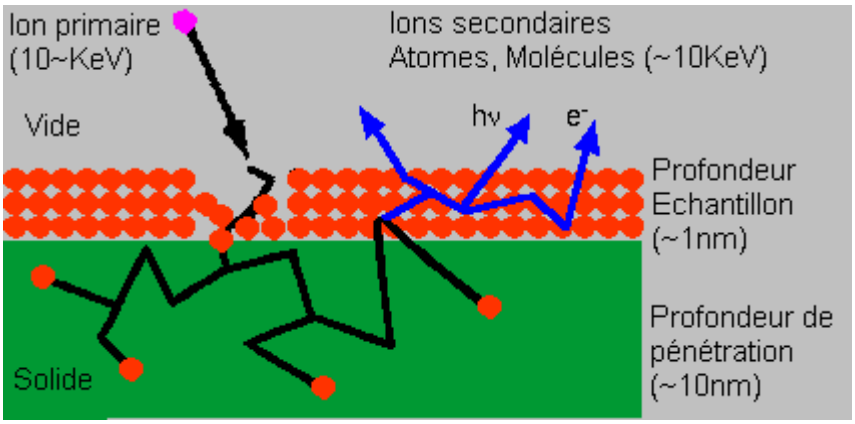


Figure A10-2: effet Knock-on

4-3-2 - "cascade mixing"

Le bombardement ionique d'une surface solide contribue au déplacement des atomes du réseau, soit par transfert direct d'énergie soit par transfert indirect d'énergie dû aux collisions entre atomes excités et atomes du réseau (effet de cascade).

Ce phénomène conduit à une homogénéisation de la zone étudiée et à un mélange de tous les atomes.

5 - Normalisation par rapport à Si^+

Dans les silicates, le rendement ionique est normalisé par rapport à Si^+ pour s'affranchir des effets de variations de l'intensité du courant primaire et de transmission du courant secondaire [HINTON 1990]. Mais la normalisation des rendements ioniques par rapport à Si^+ fournit des rapports à la fois très sensibles aux artéfacts de machine et aux artéfacts de matrice.

Il constitue l'élément le plus sensible aux modifications qui apparaissent avec le temps et avec les conditions de pulvérisation. Ces différences proviennent des variations de la densité du faisceau (nA/mm^2). De légers changements de mise au point ou un angle d'incidence différent de 90° produisent également des variations d'intensité secondaire.

Cependant, on choisit de normaliser les rendements ioniques par rapport à Si, car il constitue:

- l'élément majeur dans les verres de silicates, en général ;
- le seul élément commun à tous les silicates

ANNEXE 11

INTERPRETATION DES RESULTATS ELLIPSOMETRIQUES

(explication des modèles utilisés)

1 – Modèle à une couche

1-1 – Principe de calcul

Nous allons utiliser le modèle suivant : la couche a pour indice l'indice du verre sain auquel on ajoute un pourcentage f d'air (ou d'eau, ou d'alccol) selon la formule de Bruggeman (figure A11-1) . Pour déterminer rapidement l'écart d'indice entre la couche et le verre non-corrodé, on peut utiliser la formule de Appen:

$$n = (1 - f) \times n_{verre} + f \times n_{air} \qquad \text{(A11-1)}$$

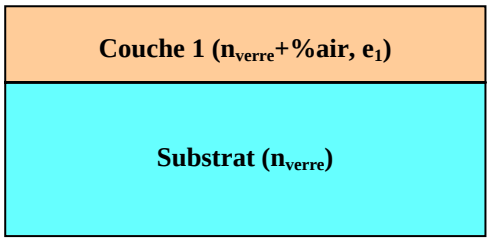


Figure A11-1: description du modèle utilisé pour l'interprétation des résultats ellipsométriques

Le pourcentage d'air ajouté permet de simuler à la fois la diminution d'indice du verre et la porosité apparue dans la couche par départ des éléments constitutifs du verre. En effet, l'ellipsométrie ne permet pas de lever l'ambiguïté sur la variation de la composition de la couche. Un pourcentage négatif correspond à une augmentation d'indice due par exemple à une accumulation de sodium dans la couche.

Ce modèle convient bien lorsque la réponse ellipsométrique n'est pas évidente (aucune oscillations) ou lorsque l'échantillon présente un gradient de concentration. Bien que ce modèle ne soit pas le mieux adapté, il permet de « se faire une idée » des caractéristiques de la couche. On peut ensuite l'améliorer en ajoutant effectivement un gradient de concentration. Le logiciel Winelli propose d'ailleurs plusieurs type de profils d'indice (linéaire, sinsoïdal…).

1-2 – Simulation de couches rugueuses

La couche rugueuse est modélisée par une couche dont les faces sont planes et parallèles. Les propriétés optiques de cette couche sont déterminées à partir de celles de la couche immédiatement inférieure et de celles du milieu ambiant d'après la théorie du milieu effectif. Deux modèles de films peuvent être utilisés :

- 1) un modèle à couche homogène dans lequel la fraction volumique du milieu ambiant est unique ;
- 2) un modèle à couche inhomogène dans lequel la fraction volumique du milieu ambiant varie de 1 à 0 à travers la couche. On l'appelera modèle de couche à gradient d'indice.

Le dernier modèle résulte de la division de la surface rugueuse en sous-couches, chaque sous-couche est caractérisée par une fraction volumique f_0.

2 – Modèle à deux couches

Pour déterminer les caractéristiques optiques de la partie corrodée, on aura également recours au modèle suivant (figure A11-2):

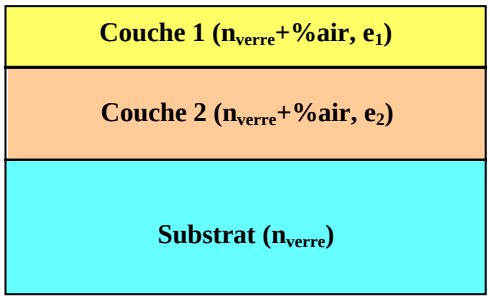
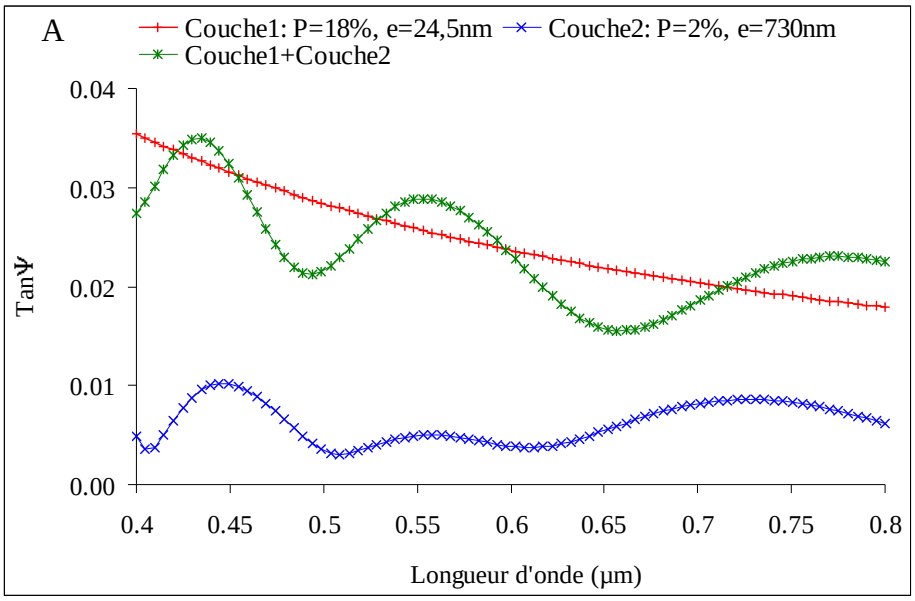
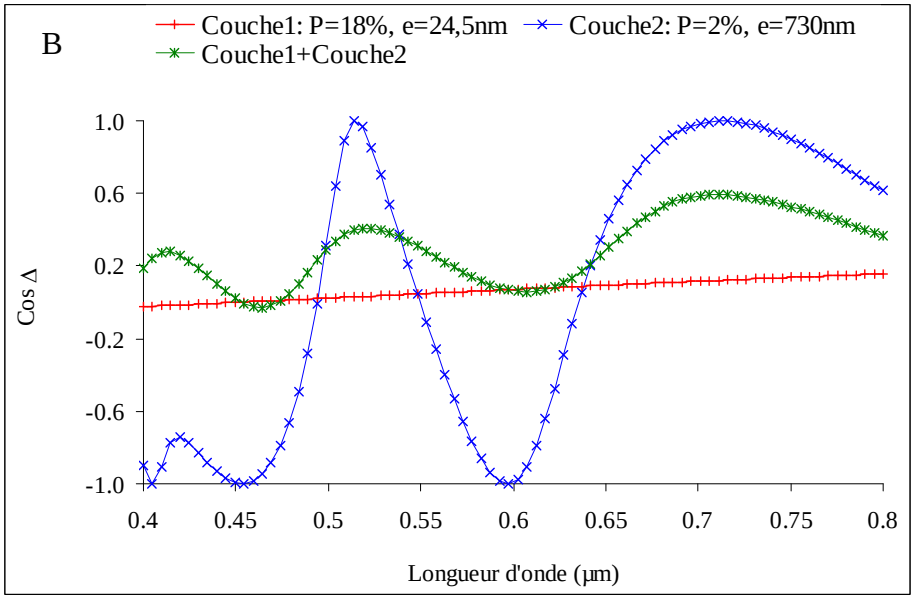


Figure A11-2 : schéma du modèle utilisé pour les simulations

La composition de la couche 1 d'épaisseur e_1 est simulée par les deux constituants suivants: le verre sain et le vide. Le vide entre, dans la composition de la couche, sous une fraction volumique f_1, le verre sous une fraction volumique $(1-f_1)$. L'indice de la couche est alors calculé par la théorie du milieu effectif de Bruggeman.
La composition de la couche 2, d'épaisseur e_2 est déterminée de la même manière.

Ce modèle sera utilisé lorsque les paramètres ellipsométrique $\tan\Psi$ et $\cos\Delta$ sont de type sinusoïdal. En effet la première couche permet de positionner les courbes $\tan\Psi$, $\cos\Delta$. La deuxième sert à simuler les oscillations. Les figures A-11-3-A et A-11-3-B montrent l'effet des deux couches, prises séparément. Le verre de départ est le Na17(1).





Figures A11-3-A et B: résultats ellipsométriques des modèles utilisés

Il est difficile de savoir si un modèle à deux couches avec une première couche qui atténue l'amplitude des oscillations de la seconde couche, a une réalité physique ou non. L'utilisation d'une première couche de porosité p_1 supérieure à celle de la seconde couche mais d'épaisseur relativement faible peut trouver sa justification dans l'existence d'une rugosité de surface ou dans la présence d'une couche de contamination (après séchage hypercritique). On sait en effet que le verre a une énergie de surface très élevée. Il se recouvre donc rapidement de couches d'eau, d'hydrocarbures…D'autre part, une observation au microscope électronique à balayage montre que la surface des verres Na17(1), en particulier,

est très perturbée. La qualité optique de l'échantillon n'est pas excellente. Cela provient du type de polissage que l'on a effectué.

L'augmentation de l'épaisseur de la couche 2 entraîne une augmentation du nombre d'oscillations dans la sinusoïde (figure A11-4).

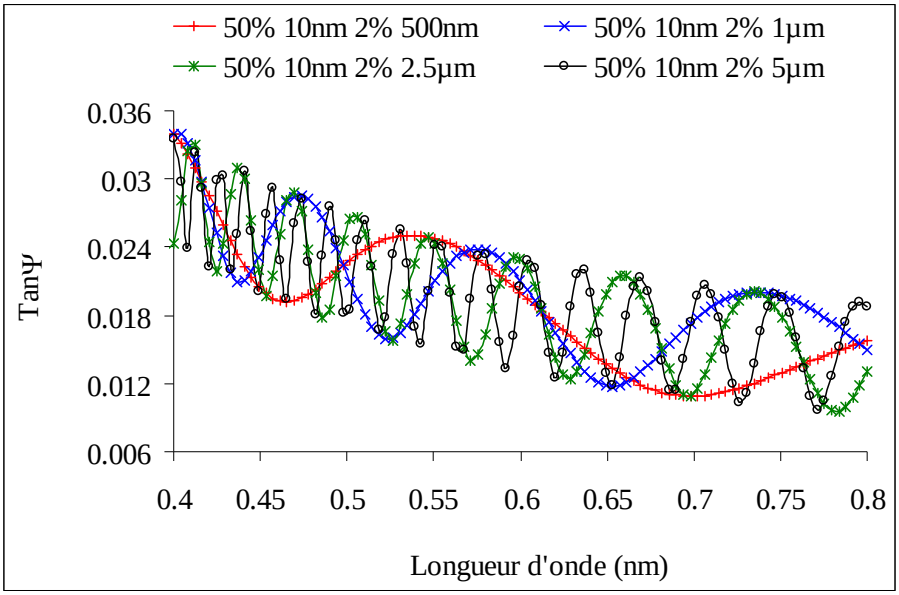


Figure A11-4: influence de l'augmentation de l'épaisseur de la couche2

L'accroissement de l'écart d'indice entre la couche et le substrat produit un accroissement de l'amplitude des oscillations (figure A11-5).

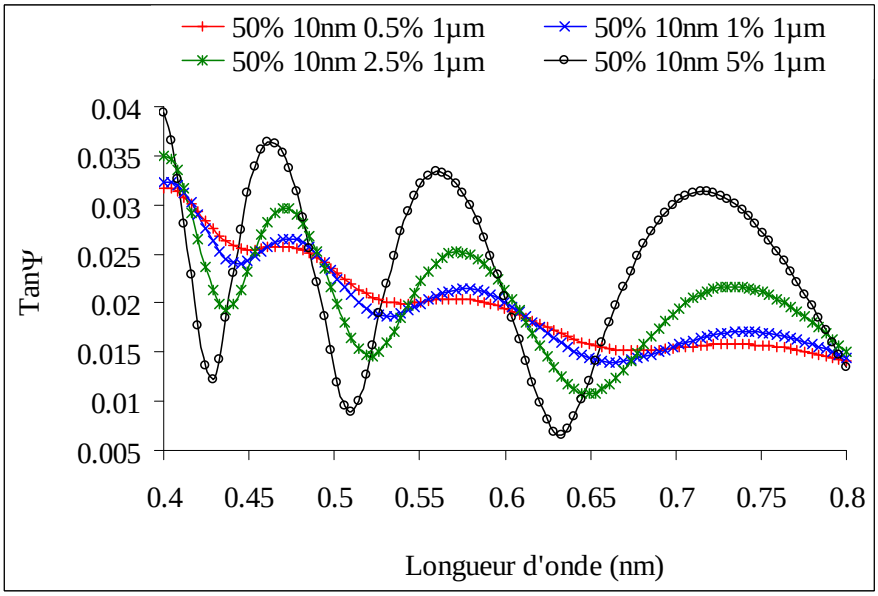


Figure A11-5: influence de l'augmentation de l'écart d'indice dans la couche2

Inversement, une diminution de l'écart d'indice produit une diminution de l'amplitude des oscillations jusqu'à leur disparition complète (figure A11-6).

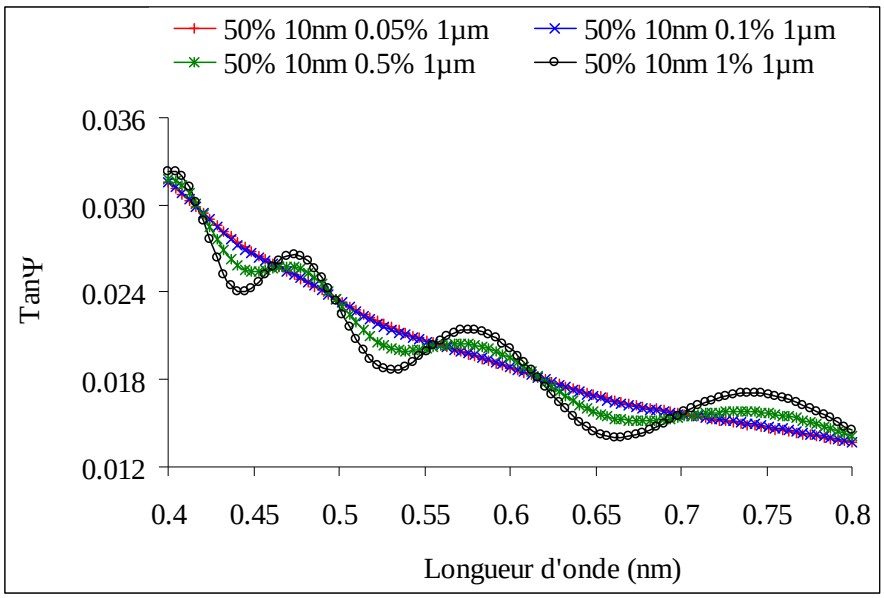


Figure A11-6: influence de la diminution de l'indice dans la couche2

Ce phénomène peut être provoqué également par un gradient d'indice dans la couche (figure A11-7). Bien que le verre soit fortement corrodé, la réponse ellipsométrique ne laisse supposer que la présence de la première couche dite de rugosité ou de contamination. C'est exactement ce qui se passe dans le verre K15.

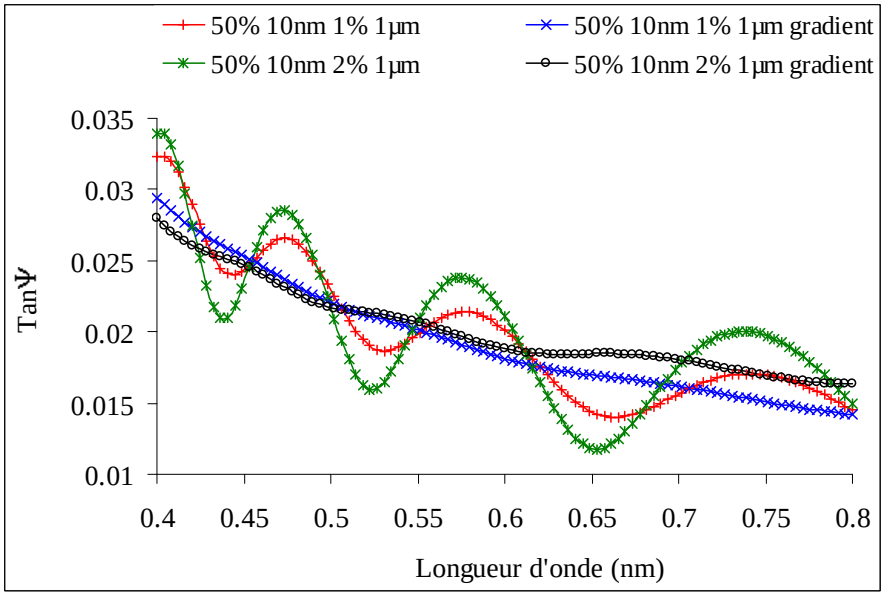


Figure A11-7: influence du gradient d'indice dans la couche2

Le fait d'introduire une première couche dite de «rugosité» augmente le nombre d'oscillation sur les courbes cosΔ et tanΨ, donc surévalue l'épaisseur de la couche2.

Dans le modèle à deux couches, les oscillations disparaissent lorsqu'on utilise un gradient de concentration linéaire avec une concentration nulle au niveau du « bulk ». La différence entre un modèle à deux couches (couche1 et 2) avec absence d'oscillations (utilisation d'un gradient) et un modèle à une couche (couche1) se traduit par un léger décalage des courbes cosΔ et tanΨ (figure A11-8). Cela veut dire qu'il sera de toute façon très difficile de déterminer l'épaisseur de la couche2.

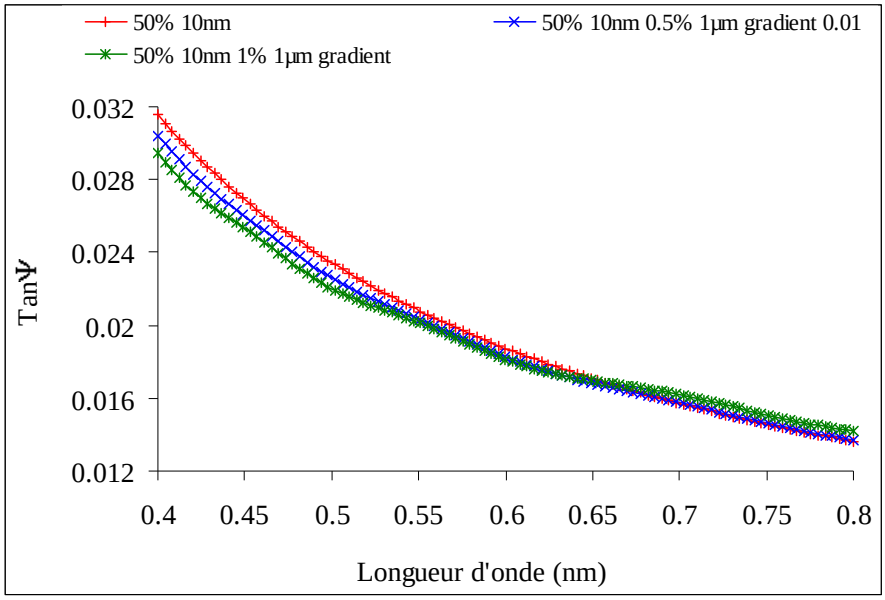


Figure A11-8: comparaison entre un modèle à une couche et un modèle à deux couches possédant une couche (couche2) à gradient d'indice

ANNEXE 12

CALCUL DE L'EPAISSEUR DE LA COUCHE A PARTIR DE LA CONCENTRATION EN SODIUM DANS LE BAIN

La quantité de sodium présente dans le bain est issue du verre uniquement. Ceci se traduit par l'équation de conservation de la matière suivante :

$$m_{Na}^{Verre} = m_{Na}^{Bain} \qquad \text{(A12-1)}$$

où - m_{Na}^{Verre} est la masse de sodium initialement présent dans la couche de verre qui va être lixiviée ;

- m_{Na}^{Bain} est la masse de sodium retrouvée dans le bain.

En particulier : $$m_{Na}^{Bain} = C_{Na} \qquad \text{(A12-2)}$$

où - C_{Na} est la concentration en sodium dans le bain, exprimée en gramme

$$m_{Na}^{Verre} = f_{Na} * m_{Verre} \qquad \text{(A12-3)}$$

où - f_{Na} est la proportion en sodium dans le verre déterminée par E.D.S. ;

- m_{Verre} est la masse de verre concerné par la corrosion.

$$m_{Verre} = d \times V = d \times S \times e \qquad \text{(A12-4)}$$

où - V, le volume de verre corrodé ;

- d est la densité du verre ;
- S, la surface du verre ;
- e, l'épaisseur de la couche.

Finalement, $$e = \frac{C_{Na}}{d \times S \times f_{Na}} \qquad \text{(A12-5)}$$

ANNEXE 13

DONNEES EXPERIMENTALES D'ADSORPTION – DESORPTION D'AZOTE

De nombreuses expériences d'adsorption – désorption d'azote ont été effectuées. Nous ne donnerons ici, comme exemple, que les résultats de l'une d'entre elles. Cela concerne le verre Na17(2), corrodé 72 heures selon le protocole déjà décrit dans la partie II. La poudre calibrée (diamètre moyen 90 µm) a subi une évacuation hypercritique au CO_2. Un gramme de poudre est utilisé pour effectuer la manipulation, ce qui représente une surface mesurable très faible.

La courbe d'adsorption – désorption d'azote obtenue est la suivante (figure A13-1) :

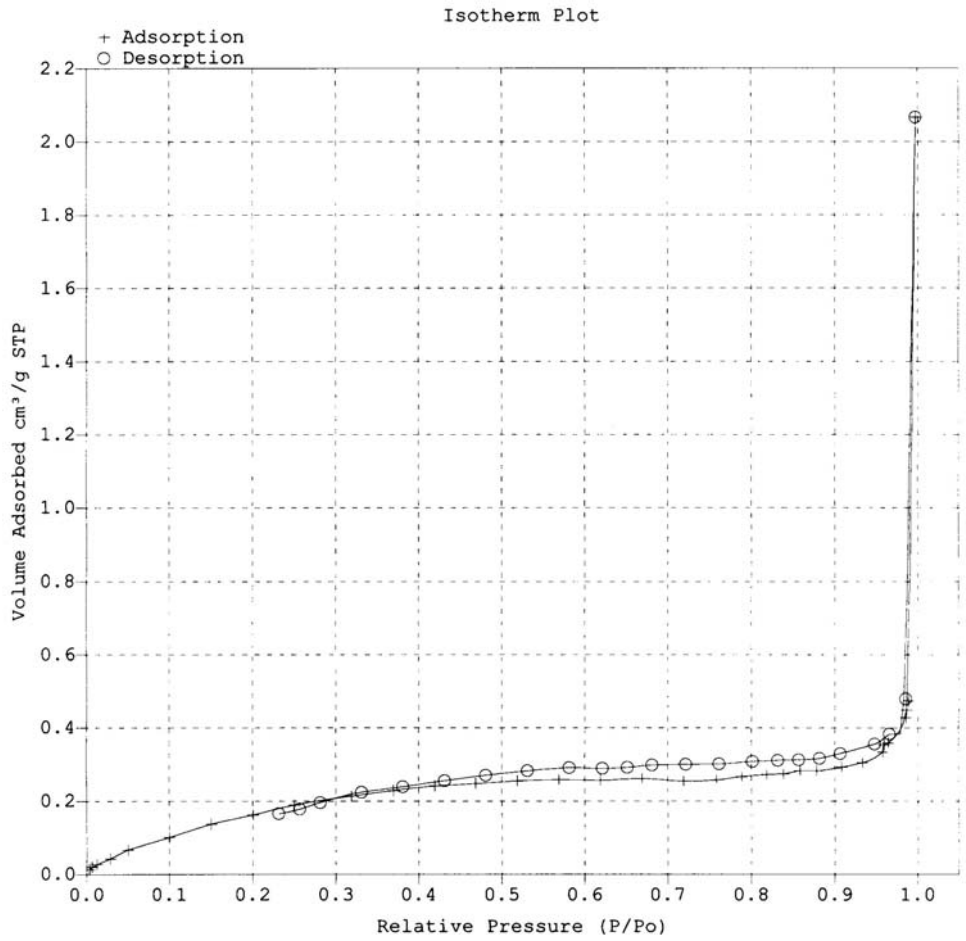


Figure A13-1 : isotherme obtenue pour le verre Na17(2) corrodée 72 heures

On distingue les parties adsorption (+) et désorption (o). La zone d'hystérésis correspond à un volume assez faible. Lors de la désorption, les deux courbes se rejoignent pour la valeur de $P/P_0 = 0,3$. L'ensemble de nos expériences est d'une qualité comparable.

Les points de la courbe d'adsorption dans le domaine de P/P0 inférieur à 0,3 permettent de tracer la droite « BET » suivante (figure A13-2) :

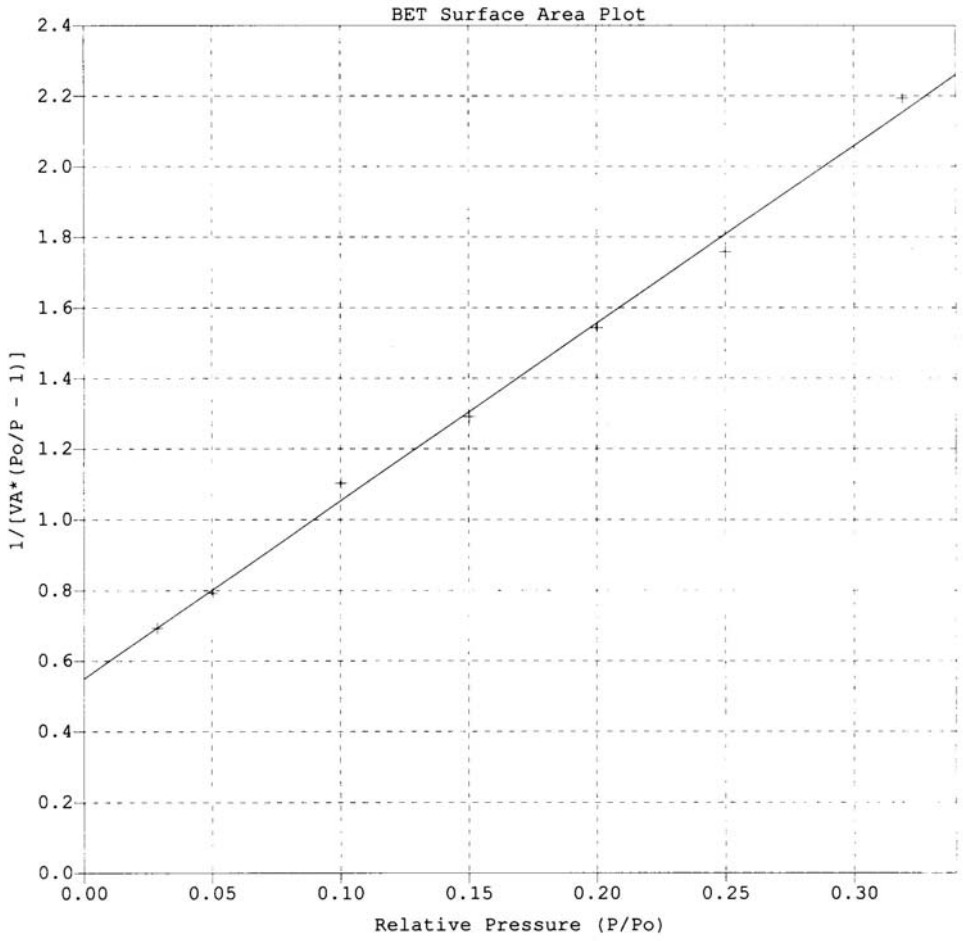


Figure A13-2 : droite « BET » obtenue pour le verre Na17(2) corrodé 72 heures

La qualité de l'expérience et du lissage dans ce domaine est à peine inférieure à ce que nous obtenons avec des échantillons présentant une surface spécifique plus importante. La droite tracée ci-dessus conduit à une valeur de 0,78 m^2/g. Cela est bien entendu faible par rapport aux conditions optimales d'utilisation de notre appareillage BET. Le constructeur recommande en effet que la surface totale « introduite » dans le porte – échantillon soit de l'ordre de 40 à 120 m^2.

Le traitement de la partie désorption de l'isotherme selon BJH permet de tracer plusieurs courbes. On peut en effet représenter sous forme cumulée ou sous forme de dérivée

linéaire ou logarithmique le volume ou la surface de l'échantillon présentant une hystérésis. Nous avons choisi de présenter ci-contre la dérivée linéaire par rapport au diamètre des pores du volume poreux (figure A13-3).

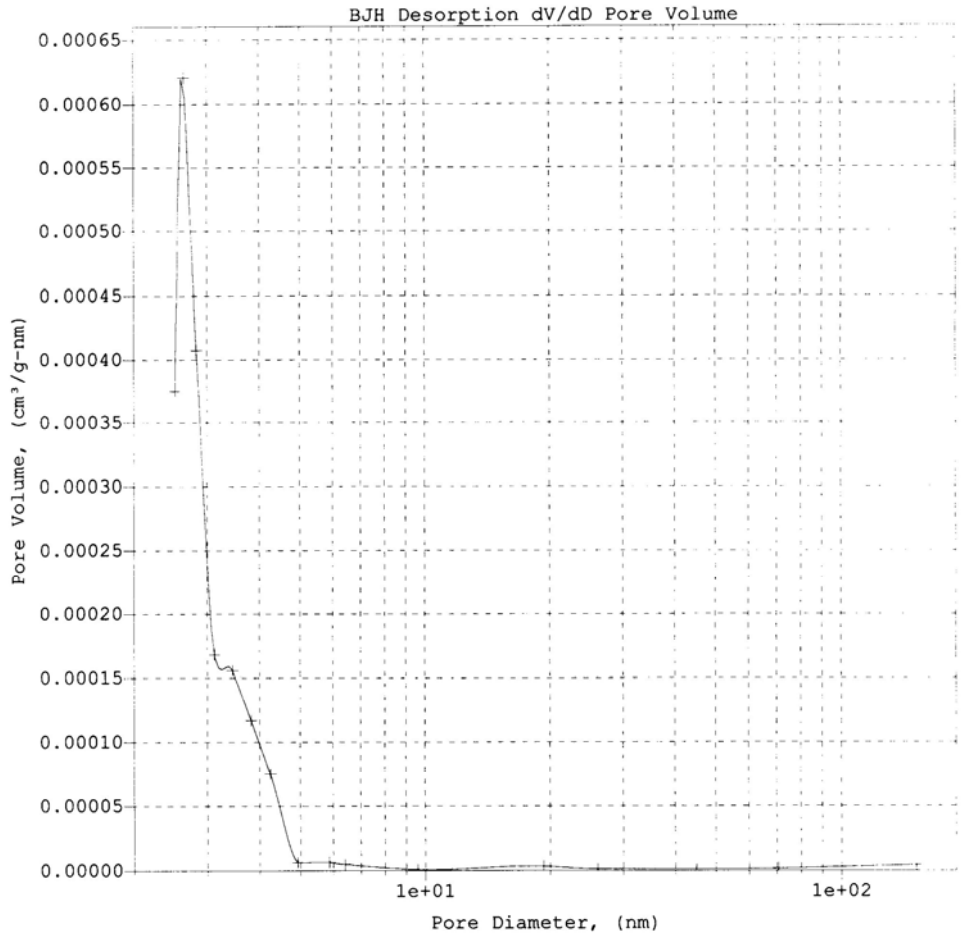


Figure A13 – 3 : dérivée linéaire du volume poreux analysé pendant la désorption pour un verre Na17(2) corrodé 72 heures

C'est ce type de courbe que nous avons étudié afin de mettre en évidence une augmentation du diamètre moyen des pores.

BIBLIOGRAPHIE

ADVOCAT, T. (1991). “Les mécanismes de corrosion en phase aqueuse du verre nucléaire R7T7. Approche expérimentale. Essai de modélisation thermodynamique et cinétique,” Thèse, Université Louis PASTEUR, STRASBOURG.

ARCHIE, G. E. (1942). “Electrical resistivity as an aid in core analysis interpretation.” *Trans. Am. Inst. Min. , Metall. Pet. Eng.*, 146, 54.

AZZAM, R. M. A., and BASHARA, N. M. (1986). “Ellipsometry and polarized light.” , North Holland, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam - Oxford - New York - Tokyo.

BACH, H. (1997). “Advanced surface analysis of silicate glasses, oxides and other insulating materials: a review.” *Journal of Non-Crystalline Solids*, 209, 1-18.

BANSAL, N. P., and DOREMUS, R. H. (1986). Handbook of glass properties, *Academic Press, INC., Harcourt Brace Jovanovitch, Publishers,* Orlando, San Diego, New York, Austin, London, Montreal, Sydney, Tokio, Toronto.

BARRETT, E. P., JOYNER, L. G., and HALENDA, P. P. (1951). “The determination of pore volume and area distributions in porous substances. Computations from nitrogen isotherms.” *Journal of The American Chemical Society*, 73, 373-380.

BENNINGHOVEN, A., RUDENAUER, H., and WERNER, H. W. (1987). *Secondary Ion Mass Spectrometry - Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications and Trends*, WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION - JOHN WILEY AND SONS, New York, Chichester, Bribane, Toronto, Singapore.

BISHOP, M. T., LANGLEY, K. H., and KARASZ, F. E. (1986). “Diffusion of a flexible polymer in a random porous material.” *Physical Review Letters*, 57(14), 1741-1744.

BOJAN, V. J., BUYUKLIMANLI, T. H., and PANTANO, C. G. (1994). “Quantification of SIMS data for multicomponent glasses.” *Surface and Interface Analysis*, 21, 87-94.

BOKSAY, Z., BOUQUET, G., and DOBOS, S. (1967). “Diffusion processes in the surface layer of glass.” *Physics and Chemistry of Glasses*, 8(4), 140-144.

BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., and TELLER, E. (1938). “Adsorption of gases in multimolecular layers.” *Journal of The American Chemical Society*, 60, 309-319.

BUNKER, B. C. (1994). “Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses.” *Journal of Non Crystalline Solids*, 179, 300-308.

BUNKER, B. C., ARNOLD, G. W., BEAUCHAMP, E. K., and DAY, D. E. (1983). "Mechanisms for alkali leaching in mixed Na-K silicate glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids*, 58, 295-322.

BUNKER, B. C., HEADLEY, T. J., and DOUGLAS, S. C. (1984). "Gel structures in leached alkali silicate glass." *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 32, 41-46.

BUNKER, B. C., TALLANT, D. R., HEADLEY, T. J., TURNER, G. L., and KIRKPATRICK, R. J. (1988). "The structure of leached sodium borosilicate glass." *Physics and Chemistry of Glasses*, 29(3), 106-110.

CARMAN, P. C. (1939). "Permeability of saturated sands, soils and clays." *J. Agric. Sci.*, 29, 262.

CHARTIER, P. (1997). "La surface du verre: bases scientifiques pour la recherche industrielle." *Verre*, 3(3), 5-13.

DEBROUX, M. H., GED, P., and VAREILLE, A. (1983). "Ellipsométrie spectroscopique." *L'Echo Des Recherches*, 113, 61-68.

DERUELLE, O., SPALLA, O., BABOUX, P., LAMBARD, J., and VERNAZ, E. (1997). "Morphology of altered layers of glasses." *Key Engineering Materials*, 132-136, 2240-2243.

D'ORAZIO, F., BHATTACHARJA, S., and HALPERIN, W. P. (1989). "Enhanced self-diffusion of water in restricted geometry." *Physical Review Letters*, 63(1), 43-46.

D'ORAZIO, F., BHATTACHARJA, S., HALPERIN, W. P., EGUCHI, K., and MIZUSAKI, T. (1990). "Molecular diffusion and nuclear-magnetic-resonance relaxation of water in unsatured porous silica glass." *Physical Review B*, 42(16), 9810-9818.

DOREMUS, R. H. (1988). "Reactions of glasses with aqueous and non-aqueous environments." *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 125, 177-188.

DOZIER, W. D., DRAKE, J. M., and KLAFTER, J. (1986). "Self-diffusion of a molecule in porous Vycor glass." *Physical Review Letters*, 56(2), 197-200.

DULLIEN, F. A. L. (1979). *Porous media fluid transport and pore structure*, Academic Press, INC., Harcourt Brace Jovanovitch, Publishers, San Diego, New York, Boston, London, Sydney, Tokio, Toronto.

EBERHART, J. P. (1986). *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Collection Dunod.

EL RHALEB, H., CELLA, N., ROGER, J. P., FOURNIER, D., BOCCARA, A. C., and ZUBER, A. (1996). "Beam size and collimation effects in spectroscopic ellipsometry of transparent films with optical thickness inhomogeneity." *Thin solid films*, 288, 125-131.

ERNSBERGER, F. M. (1986). “Current theories of glass durability.” *Collected papers*, XIV International Congress on Glass.

FELDMAN, M., and WEISSMANN, R. (1997). “Initial stage of float glass corrosion.” *Journal of Non-Crystalline Solids*, 218, 205-209.

FILLET, S. (1984). “Contribution à l'étude de la couche hydrolysée formée par corrosion aqueuse d'un verre nucléaire.” Rapport Diplôme d'Etude Approfondie, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier.

FILLET, S. (1987). “Mécanismes de corrosion et comportement des actinides dans le verre nucléaire "R7T7",” Thèse, Université des Sciences et Techniques de Montpellier, Montpellier.

FU, L., LIU, Z., and XIE, M. (1998). “Property's difference of upper and lower surface of float glass.” *Proceedings of XVIII International Congress on glass - San Francisco -*.

GOSSINK, R. G., DE GREFTE, H. A. M., and WERNER, H. W. (1979a). “Analysis of sodium depth profiles in glasses using secondary ion mass spectrometry (SIMS).” *Silicates Industriels*, 2, 35-41.

GOSSINK, R. G., DE GREFTE, H. A. M., and WERNER, H. W. (1979b). “SIMS analysis of aqueous corrosion profiles in soda-lime-silica glass.” *Journal of the American Ceramic Society*, 62(1-2), 4-9.

GUO, Y., LANGLEY, K. H., and KARASZ, F. E. (1994). “Nonanomalous diffusion in Vycor porous glass.” *Physical Review B*, 50(5), 3400-3403.

HAIR, M. L. (1975). “Hydroxyl groups on silica surface.” *Journal of Non-Crystalline Solids*, 19, 299-309.

HARVEY, K. B., LITKE, C. D., and BOASE, C. A. (1986). “The dissolution of a simple glass. Part 1. Initial model and application to an open glass/ water system.” *Physics and Chemistry of Glasses*, 27(1), 15-21.

HINTON, R. W. (1990). “Ion microprobe trace-element analysis of silicates: measurement of multi-element glasses.” *Chemical Geology*, 83, 11-25.

ISARD, J. O. (1969). “The mixed alkali effect in glass.” *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1, 235-261.

JELLISON, G. E., and SALES, B. C. (1991). “Determination of the optical functions of transparent glasses by using spectroscopic ellipsometry.” *Applied Optics*, 30(30), 4310-4315.

LANFORD, W. A., DAVIS, K., LAMARCHE, P., LAURSEN, T., GROLEAU, R., and DOREMUS, R. H. (1979). “Hydratation of soda-lime silica glass.” *Journal of Non-Crystalline Solids*, 33, 249-266.

LE BOURHIS, E. (1998). “Tin Influence on physical properties of silico-soda-lime glass.” *Proceedings of XVIII International Congress on glass - San Francisco -*.

LEVESQUE, L. (2000). “Refractive index determination of materials on thin transparent substrates using ellipsometry.” *Phys. Educ.*, 35(5), 359-362.

MITZITHRAS, A., and STRANGE, J. H. (1994). “Diffusion of fluids in confined geometry.” *Magnetic Resonance Imaging*, 12(2), 261-263.

MITZITHRAS, A., COVENEY, F. M. and STRANGE, J. H. (1992). “NMR studies of the diffusion of cyclohexane in porous silica.” *Journal of Molecular Liquids*, 54, 273-281.

MOENS, M., VAN CRAEN, M., and ADAMS, F. C. (1984). “Depth profile measurement by secondary ion mass spectrometry.” *Analytica Chimica Acta*, 161, 53-64.

PAUL, A. (1977). “Chemical durability of glasses; a thermodynamic approach.” *Journal of Materials Science*, 12, 2246-2268.

PEDERSON, L. R., BAER, D. R., McVAY, G. L., FERRIS, K. F., and ENGELHARD, M. H. (1990). “Reaction of silicate glasses in water labelled with D and 18O.” *Physis and Chemistry of Glasses*, 31(5), 177-182.

PISMEN, L. M. (1974). “Diffusion in porous media of a random structure.” *Chem. Eng. Sci.*, 29, 1227-1236.

RENKIN, E. M. (1954). “Filtration, diffusion and molecular sieving through porous cellulose membranes.” *J. Gen. Physiol.*, 38, 225.

RICOL, S. (1995). “Etude du gel d'altération des verres nucléaires et synthèse de gels modèles,” , PARIS VI - Pierre et Marie CURIE.

ROUQUEROL, J., AVNIR, D., FAIRBRIDGE, C. W., EVERETT, D. H., HAYNES, J. H., PERNICONE, N., RAMSAY, J. D. F., SING, K. S. W., and UNGER, K. K. (1994). “Recommendations for the characterization of porous solids.” *Pure and Appl. Chem.*, 66(8), 1739-1758.

SAHIMI, M., and JUE, V. L. (1989). “Diffusion of large molecules in porous media.” *Physical Review Letters*, 62(6), 629-632.

SCHOLZE, H. (1980). *Le Verre. Nature, structure et propriétés*, Institut du Verre, PARIS.

SHAO, Y., KOONE, N., and ZERDA, T. W. (1994). “Experimental studies on diffusion of liquids in porous glass.” *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 346, 943-948.

SIEGER, J. S. (1975). “Chemical characteristics of float glass surfaces.” *Journal of Non-Crystalline Solids*, 19, 213-220.

SING, K. S. W., EVERETT, D. H., HAUL, R. A. W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R. A., ROUQUEROL, J., and SIEMIENIEWSKA, T. (1985). “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity.” *Pure and App. Chem.*, 57(4), 603-619.

SMETS, B. M. J. (1985). “On the mechanism of corrosion of glass by water.” *Philips Tech. Rev.*, 42(2), 59-64.

SMETS, B. M. J., and LOMMEN, T. P. A. (1982). “The leaching of sodium containing glasses: ion exchange or diffusion of molecular water?” *Journal de Physique*, 43(Colloque C9, Supplément au n°12), 649-652.

STINGEDER, G. (1994). “Optimization of secondary ion mass spectrometry for quantitative trace analysis.” *Analytica Chimica Acta*, 297, 231-251.

TANAKA, H., KURAOKA, K., YAMANAKA, H., and YAZAWA, T. (1997). “Development and disappearance of microporous structure in acid treated E-glass fiber.” *Journal of Non-Crystalline Solids*, 215, 262-270.

TROLIER-MCKINSTRY, S., and KOH, J. (1996). “Composition profiling of graded dielectric function materials by spectroscopic ellipsometry.” *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 411, 185-190.

WILLIAMS, K. F. E., JOHNSON, C. E., GREENGRASS, J., TILLEY, B. P., GELDER, D., and JOHNSON, J. A. (1997). “Tin oxydation state, depth profiles of Sn2+ and Sn4+ and oxygen diffusivity in float glass by Mössbauer spectroscopy.” *Journal of Non-Crystalline Solids*, 211, 164-172.

WOIGNIER, T. (1984). “Contribution à l'obtention de verres par la voie des gels,” Thèse, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier.

WYLLIE, M. R. J., and SPANGLER, M. B. (1952). “Application of electrical resistivity measurements to problem of fluid flow in porous media.” *AAPG Bull.*, 36(2), 359.

LISTE DES FIGURES

Figure I-1-1 : représentations planes d'un réseau ordonné de SiO_2 (à gauche) et d'un réseau désordonné de SiO_2 (à droite). En pointillé, l'espace occupé par les oxygènes [SCHOLZE, 1980]----------17
Figure I-1-2 : représentation schématique d'un verre de silicate alcalin (1) et d'un verre d'aluminosilicate alcalin (2) [SMETS, 1985]---------- 19
Figure I-1-3 : représentation schématique d'une surface de silice hydratée ----------23
Figure I-1-4 : représentation schématique d'une surface de verre silicosodocalcique réelle--- 24
Figure I-2-1 : lixiviation à l'eau d'un verre $15Na_2O$-$85SiO_2$ à différentes températures [PAUL, 1977]----------26
Figure I-2-2 : $28Na_2O$-$4BaO$-$68SiO_2$ corrodé 144h (△), $28Na_2O$-$4SrO$-$68SiO_2$ corrodé 144h (+), $20Na_2O$-$12SrO$-$68SiO_2$ corrodé 288h (O) [BOKSAY, BOUQUET et al., 1967]----------27
Figure I-2-3 : distribution du potassium dans le verre corrodé $20K_2O$-$12SrO$-$68SiO_2$ [BOKSAY et al., 1967]---------- 27
Figure I-4-1 : principe de l'ellipsométrie---------- 43
Figure I-4-2 : changement de polarisation de l'onde après réflexion----------44
Figure I-4-3 : angles ellipsométriques Ψ et Δ en fonction de l'angle d'incidence Φ_0 (degrés) pour une interface air/verre (λ=0,5461µm, N_1=1,50)---------- 47
Figure I-4-4 : déphasage δr_p et δr_s en fonction de l'angle d'incidence Φ_0 (degrés) pour une interface air/verre (λ=0,5461µm, N_1=1,50)---------- 48
Figure I-4-5 : principe de la sonde ionique----------50
Figure I-4-6 : schéma de fonctionnement d'une sonde IMS4f---------- 52
Figure I-4-7 : types de cratères obtenus suivant la source primaire utilisée, après bombardement d'un verre poli de composition $20Na_2O$-$10CaO$-$70SiO_2$. Source O_2^+ (A), source O^- (B) [GOSSINK et al., 1979b]----------55
Figure I-4-8 : profil de concentration de Na_2O dans le verre $20Na_2O$-$10CaO$-$70SiO_2$ traité dans de l'eau désionisée à 75°C (faisceau O^-, I=0,7µA, diaphragme Ta, v=0,4Å/s) [GOSSINK et al., 1979a]---------- 56
Figure I-4-9 : effet de charges [GOSSINK et al., 1979a]---------- 59
Figure I-4-10 : les cinq principaux types d'isothermes d'adsorption physique---------- 61
Figure I-4-11 : hystérésis de type H1 visible sur les isothermes de matériaux possédant des pores cylindriques (le plus répandu)----------61
Figure I-4-12 : adsorption d'une monocouche selon le modèle de Langmuir----------62
Figure I-4-13 : détermination des paramètres V_m et C---------- 64
Figure I-4-14 : adsorption puis condensation capillaire (à gauche) – désorption (à droite)------- 66
Figure II-1-1 : conditions de lixiviation---------- 74
Figure II-1-2 : schéma de la cellule de séchage----------76
Figure II-2-1 : schéma de l'ellipsomètre SOPRA ES4M---------- 77
Figure II-2-2 : modèle utilisé pour l'étalonnage des angles----------79
Figure II-2-3 A : mesures ellipsométriques ($\tan\Psi$) sur échantillon de verre non corrodé avec trois diaphragmes différents (57° d'angle) ----------80
Figure II-2-3 B : mesures ellipsométriques ($\cos\Delta$) sur échantillon de verre non corrodé avec trois diaphragmes différents (57° d'angle) ----------81
Figure II-2-4 : montage ellipsométrique utilisé pour les mesures in-situ ---------- 82
Figure II-3-1 : profils de l'élément sodium dans un verre à vitre corrodé 96h, à 60° et séché par voie hypercritique à l'alcool ---------- 84
Figure II-3-2 : profils de l'élément silicium dans un aérogel de silice densifié---------- 84
Figure II-3-3 : profils de l'élément sodium et du silicium dans un verre binaire Na9 non corrodé ---------- 85

Figure II-3-4 : profils du sodium dans un verre à vitre corrodé, analysé avec une intensité de 50nA (échelle gauche) et de 100nA (échelle droite)---------- 86
Figure II-3-5 : profils du silicium dans un verre à vitre corrodé, analysé avec une intensité de 50nA (échelle gauche) et de 100nA (échelle droite)---------- 86
Figure II-3-6 : profils des éléments d'un verre à vitre corrodé, analysé avec une intensité de 0,5nA (partie gauche) et de 3,65nA (partie droite) ---------- 87
Figure II-3-7 : profils dans un verre à vitre corrodé : (1) PR = 400, offset = –100V : motifs vides – échelle gauche ; (2) PR = 1000 : motifs pleins – échelle droite---------- 89
Figure II-3-8 : profils du sodium dans un verre à vitre corrodé, analysé avec une intensité de 50nA (échelle gauche) et de 100nA (échelle droite)---------- 91
Figure II-3-9 : profils normalisés du sodium dans un verre à vitre corrodé---------- 92
Figure II-3-10 : profils du silicium dans des aérogels de densités différentes---------- 93
Figure II-3-11 : profils du silicium pour un aérogel de densité 0,44g/cm3 ---------- 93
Figure III-1-1 : indices de réfraction des verres "incolore" (Vincol), "vert" (Vvert) et du BK7 ----- 97
Figure III-1-2 : schéma de la lame ---------- 98
Figures III-1-3 A et B: mesures ellipsométriques des différentes lames ----------99
Figure III-1-4 : variation d'indice dans la deuxième couche---------- 100
Figure III-1-5 : indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour différentes proportions d'oxyde d'étain---------- 103
Figure III-2-1-A : mesures de tanΨ sur le verre sain et les lames corrodées (57° d'angle) -------- 105
Figure III-2-1-B : mesures de cosΔ sur le verre sain et les lames corrodées (57° d'angle) -------- 106
Figure III-2-2 : surface d'un verre corrodé et séché par voie hypercritique (G = 2000X) -------- 107
Figure III-2-3 : surface d'un verre corrodé et séché par voie classique (G = 2000X)---------- 108
Figure III-2-4 : profil du sodium normalisé dans des verres ayant subi deux types de séchage ---------- 110
Figure III-2-5 : évolution de l'épaisseur de la couche de corrosion déterminée par dosage de la solution ---------- 111
Figure III-3-1 : évolution de tanΨ (système air/acide chlorhydrique)---------- 113
Figure III-3-2 : évolution de tanΨ (système air/acide chlorhydrique+verre) ---------- 114
Figures III-3-3 A et B: évolution de tanΨ et cosΔ (acide chlorhydrique/verre)---------- 115
Figure III-3-4 : modèle utilisé pour les simulations dans le bain---------- 116
Figure III-3-5 : valeurs prises par tanΨ quand l'épaisseur varie de 0 à 100nm et la fraction d'eau dans la couche est de 5, 10 ou 15%---------- 117
Figure IV-1-1 : observation d'une face du verre Na17(1) corrodé 24H à 20°C (2000X)---------- 124
Figure IV-1-2 : observation d'une coupe transversale du verre K15 corrodé 24H à 20°C (grossissement 212X) ---------- 125
Figure IV-1-3 : observation d'une face du verre K15 corrodé 24H à 20°C (grossissement 2000X) ---------- 126
Figure IV-2-1-A : tanΨ - verre Na17(1) corrodé 30mn et 1h à 20°C---------- 127
Figure IV-2-1-B : cosΔ - verre Na17(1) corrodé 30mn et 1h à 20°C---------- 128
Figure IV-2-2-A : tanΨ - verre Na17(1) corrodé 2, 3 et 6h à 20°C---------- 128
Figure IV-2-2-B : cosΔ - verre Na17(1) corrodé 2, 3 et 6h à 20°C ---------- 129
Figure IV-2-3-A : tanΨ - verre Na17(1) corrodé 9 et 24h à 20°C---------- 129
Figure IV-2-3-B : cosΔ - verre Na17(1) corrodé 2, 3 et 6h à 20°C----------130
Figure IV-2-4 : évolution de l'épaisseur de la couche corrodée d'après les résultats ellipsométriques (verre Na17(1) 20°C)----------131
Figures IV-2-5 A et B : mesures ellipsométriques - verre Na17(1) corrodé 30mn, 1h et 2h à 60°C--- ---------- 133
Figures IV-2-6 A et B : mesures ellipsométriques - verre Na17(1) corrodé 3 et 6h à 60°C---------134
Figures IV-2-7 A et B : mesures ellipsométriques - verre Na17(1) corrodé 10 et 24h à 60°C----- 135
Figure IV-2-8 : évolution de l'épaisseur de la couche de corrosion d'après les résultats ellipsométriques (verre Na17(1) 60°C)---------- 136
Figures IV-2-9 A et B : mesures ellipsométriques - verre Na9 corrodé 30mn, 1h, 2h et 3h à 60°C---- ---------- 137

Figures IV-2-10 A et B: mesures ellipsométriques - verre Na9 corrodé 24h, 48h, et 72h à 60°C------138
Figure IV-2-11 : évolution de l'épaisseur de la couche corrodée d'après les résultats ellipsométriques (verre Na9 60°C) ----------139
Figure IV-3-1 : cratère obtenu après pulvérisation du verre Na17(1)---------- 142
Figure IV-3-2 : profils normalisés du sodium dans des verres Na17(1) corrodés à 20°C---------144
Figure IV-3-3 : profils normalisés du sodium dans des verres Na17(1) corrodés à 60°C---------145
Figure IV-3-4 : principe d'évaluation de la profondeur de la couche de corrosion----------146
Figure IV-3-5 : profil du potassium normalisé dans le verre K15----------147
Figure IV-3-6 : résultat de la quantification (d'après la composition d'une fracture fraîche)------149
Figure IV-4-1 : évolution de la concentration en sodium dans les verres lixiviés à 20°C----------151
Figure IV-4-2 : évolution de la concentration en sodium dans les verres lixiviés à 60°C----------152
Figure IV-4-3 : concentration en potassium dans les verres K15 (échelle gauche) et Na8K8 (échelle droite) lixiviés à 20°C----------152
Figure IV-4-4 : concentration en potassium dans les verres K15 (échelle gauche) et Na8K8 (échelle droite) lixiviés à 60°C----------153
Figure IV-4-5 : rapport des quantités de sodium respectivement relâchées à 60° et à 20°C par chaque verre----------155
Figure IV-4-6 : rapport des quantités de potassium relâchées à 60° et à 20°C par le verre K15 ----------156
Figure IV-4-7 : évolution de l'épaisseur de la couche corrodée dans les verres déterminée à partir de la concentration en sodium dans le bain de lixiviation (corrosion à 20°C)----------156
Figure IV-4-8 : évolution de l'épaisseur de la couche corrodée dans les verres déterminée à partir de la concentration en potassium dans le bain de lixiviation (corrosion à 20°C) pour le K15 (échelle gauche) et le Na8K8 (échelle droite)----------157
Figure IV-5-1 : évolution des diamètres de pores dans l'intervalle 2-5nm----------162
Figure IV-6-1 : indice de réfraction de la solution lixiviante au début et à la fin du traitement, pour chaque verre----------168
Figure IV-6-2-A : tanΨ du verre Na17(2) dans le bain----------170
Figure IV-6-2-B : cosΔ du verre Na17(2) dans le bain----------171
Figure IV-6-3 : variation par heure de la valeur de tanΨ à la longueur d'onde de 600nm--------172
Figure IV-6-4 : comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées de tanΨ pour différentes fractions d'eau dans la couche (verre Na17(2))----------173
Figure IV-6-5 : comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées de tanΨ pour différentes fractions d'eau dans la couche (verre K15)----------174
Figure V-1-1 : comparaison entre les épaisseurs des couches 1 + 2 déterminées par les différentes techniques (verre Na17(1) à 20°C)----------181
Figure V-1-2 : comparaison entre les épaisseurs des couches 1+ 2 déterminées par les différentes techniques (verre Na17(1) à 60°C)----------182
Figure V-1-3 : évolution des épaisseurs des couches 1 + 2 déterminées par dosage et par ellipsométrie (verre Na9 à 60°C)----------182
Figure V-1-4 : évolution de la fraction massique de Na_2O dans la couche corrodée du verre Na17(1)----------183
Figure V-1-5 : quantité de sodium retrouvé dans le bain (Na_2O (Bain)) et provenant de la couche (Na_2O (Couche)) – (verre Na17(1) à 20°C)----------184
Figure V-1-6 : quantité de sodium retrouvé dans le bain (Na_2O (Bain)) et provenant de la couche (Na_2O (Couche)) – (verre Na17(1) à 60°C)----------185
Figure V-1-7 : évolution de la porosité déterminée par ellipsométrie et adsorption-désorption d'azote pour le verre Na17 à 60°C----------186
Figure V-1-8 : évolution du diamètre des pores dans le verre Na17(2) corrodé à 60°C----------187
Figure V-1-9 : différents modèles pour l'indice de réfraction de la couche de corrosion obtenue pour un verre Na17(1) à 60°C---------- 188

Figure V-1-10 : variation de tanΨ pour tous les verres étudiés lors des expériences « in situ »----189
Figure V-2-1 : évolution du paramètre « a » pour le verre Na17(2) à 60°C----192
Figure A4-1 : E dans le plan d'incidence----215
Figure A4-2 : E n'est pas dans le plan d'incidence----216
Figure A5-1 : réflexion et transmission d'une onde plane par une structure multicouche (couche 1, 2, …m) située entre le milieu ambient (0) et le substrat (m+1)----222
Figure A5-2 : réflexion et transmission d'une onde plane au niveau de l'interface séparant les milieux a et b (gauche). La direction de propagation de l'onde transmise ou réfléchie est supposée renversée ----223
Figure A6-1 : réflectance R_p et R_s en fonction de l'angle d'incidence Φ_0 (degrés) pour une interface air/verre (λ=0,5461µm, N_1=1,50) ---- 228
Figure A7-1 : comparaison entre la méthode de Appen et l'approximation de Bruggeman----233
Figure A9-1 : schéma d'un pore cylindrique (coupe transversale)----237
Figure A10-1 : distribution en énergie de Si^+ et K^+. L'échelle en abscisse est en eV----240
Figure A10-2 : effet Knock-on----242
Figure A11-1 : description du modèle utilisé pour l'interprétation des résultats ellipsométriques----245
Figure A11-2 : schéma du modèle utilisé pour les simulations----246
Figures A11-3-A et B: résultats ellipsométriques des modèles utilisés---- 247
Figure A11-4 : influence de l'augmentation de l'épaisseur de la couche2----248
Figure A11-5 : influence de l'augmentation de l'écart d'indice dans la couche2----248
Figure A11-6 : influence de la diminution de l'indice dans la couche2----249
Figure A11-7 : influence du gradient d'indice dans la couche2----249
Figure A11-8 : comparaison entre un modèle à une couche et un modèle à deux couches possédant une couche (couche2) à gradient d'indice ----250
Figure A13-1 : isotherme obtenue pour le verre Na17(2) corrodée 72 heures ----253
Figure A13-2 : droite « BET » obtenue pour le verre Na17(2) corrodé 72 heures----254
Figure A13-3 : dérivée linéaire du volume poreux analysé pendant la désorption pour un verre Na17(2) corrodé 72 heures---- 255

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1-1 : composition d'un verre sodocalcique classique [FU et al., 1998]----------21
Tableau I-4-1 : expression de ρ en fonction du nombre de milieux---------- 45
Tableau I-4-2 : principaux facteurs qui dégradent le profil de profondeur [MOENS et al., 1984]----
----------54
Tableau II-1-1 : points critiques de l'eau et de l'éthanol----------73
Tableau II-2-1 : caractéristiques des bagues---------- 78
Tableau II-2-2 : évaluation des angles---------- 79
Tableau II-2-3 : influence du diaphragme sur les caractéristiques de la couche de surface d'un verre---------- 81
Tableau II-3-1 : paramètres de l'analyse à la sonde ionique---------- 83
Tableau II-3-2 : vitesse d'érosion pour quelques échantillons analysés----------90
Tableau II-3-3 : vitesse d'érosion de quelques échantillons suivant la valeur de l'intensité primaire----------90
Tableau III-1-1 : composition des lames incolores déterminée par E.D.S.---------- 101
Tableau III-1-2 : composition des lames vertes déterminée par E.D.S. (première face)----------101
Tableau III-1-3 : composition des lames vertes déterminée par E.D.S. (seconde face)---------- 102
Tableau III-2-1 : caractéristiques des modèles de verre corrodé---------- 106
Tableau III-2-2 : analyse d'un verre à vitre sain et corrodé pendant 96h à 60° (en % massique)---------- 108
Tableau III-2-3 : épaisseur équivalente obtenue d'après les résultats de dosage---------- 111
Tableau III-2-4 : résumé des valeurs d'épaisseurs obtenues par les différentes techniques------112
Tableau III-3-1 : valeurs et variation de tanΨ en fonctions de la durée de corrosion----------116
Tableau III-3-2 : valeurs de l'épaisseur (nm) de la couche corrodée en fonction de la fraction d'eau dans la couche----------117
Tableau IV-1-1 : composition des verres Na17(1) à 20KeV en pourcentage massique----------123
Tableau IV-1-2 : composition des verres Na17(1) à 12KeV en pourcentage massique----------123
Tableau IV-1-3 : composition des verres K15 à 20KeV en pourcentage massique---------- 124
Tableau IV-1-4 : composition des verres K15 à 12KeV en pourcentage massique---------- 125
Tableau IV-2-1 : résultats des simulations (verre Na17(1) 20°C)---------- 131
Tableau IV-2-2 : résultats des simulations (verre Na17(1) 20°C)---------- 136
Tableau IV-2-3 : résultats des simulations (verre Na9 60°C)---------- 139
Tableau IV-3-1 : présentation des isotopes choisis pour la détection des éléments----------141
Tableau IV-3-2 : quelques résultats de la mesure des cratères---------- 143
Tableau IV-3-3 : vitesses de pulvérisation du verre Na17(1)----------143
Tableau IV-3-4 : vitesses de pulvérisation du verre K15---------- 144
Tableau IV-3-5 : épaisseur de la couche de corrosion----------146
Tableau IV-3-6 : position de l'interface dans les verres K15---------- 148
Tableau IV-3-7 : facteurs RSF---------- 148
Tableau IV-4-1 : détermination de l'équation de lixiviation du sodium à partir du dosage de la solution----------153
Tableau IV-4-2 : détermination de l'équation de la concentration du potassium relâché à partir du dosage de la solution----------154
Tableau IV-5-1 : influence du traitement thermique sur la valeur de la surface spécifique---------159
Tableau IV-5-2 : évolution de la surface spécifique et du volume poreux en fonction de la durée de la corrosion----------160
Tableau IV-5-3 : volume corrodé calculé à partir de l'épaisseur de couche équivalente estimée par dosage de la solution---------- 161
Tableau IV-5-4 : correction de la surface spécifique développée par la couche corrodée--------- 161
Tableau IV-5-5 : évolution du volume poreux en fonction du temps de corrosion pour différentes classes de pores----------162

Tableau IV-5-6 : valeurs du diamètre moyen de pore suivant la classe de pores considérée (moyenne au second ordre)----------163
Tableau IV-5-7 : variation de la porosité en fonction de la durée de la corrosion (classe de pores 2,5-300nm)----------164
Tableau IV-5-8 : variation de la porosité en fonction de la durée de la corrosion (volume poreux total)----------164
Tableau IV-5-9 : variation de la porosité en fonction de la durée de la corrosion (mésopores 2,5-50nm)----------165
Tableau IV-6-1 : indice de réfraction du bain avant et après corrosion des différents verres------168
Tableau IV-6-2 : concentration en alcalin dans les bains de lixiviation des différents verres------ 169
Tableau IV-6-3 : évaluation de l'épaisseur de la couche corrodée à partir de la concentration en alcalin dans le bain---------- 169
Tableau IV-6-4 : variation de tanΨ et de cosΔ à la longueur d'onde de 600nm (verre Na17(2))---------- 170
Tableau IV-6-5 : variation de tanΨ et de cosΔ à la longueur d'onde de 600nm (verre K15)------ 171
Tableau IV-6-6 : variations de tanΨ et de cosΔ à la longueur d'onde de 600nm (verre Na8K8)---172
Tableau IV-6-7 : détermination de l'épaisseur (nm) de la couche corrodée (verre Na17(2))------- 174
Tableau IV-6-8 : détermination de l'épaisseur (nm) de la couche corrodée (verre K15)----------175
Tableau V-1-1 : comparaison de l'épaisseur obtenue (nm) par les différentes techniques pour le verre Na17(1)----------179
Tableau V-2-1 : évolution du rapport des coefficients de diffusion en fonction du temps----------192
Tableau A1-1 : mesure de l'indice pour différentes longueurs d'onde----------203
Tableau A1-2 : paramètres A et B des différents verres----------203
Tableau A1-3 : densité des différents verres---------- 204
Tableau A1-4 : profondeur atteinte par E. D. S. à 20KeV---------- 204
Tableau A1-5 : profondeur atteinte par E. D. S. à 12KeV----------205
Tableau A1-6 : composition des verres (pourcentage molaire)----------205
TableauA1-7 : analyse fracture (pourcentage molaire)---------- 206
Tableau A2-1 : précision des mesures----------210

Résumé

Nous avons étudié la cinétique de formation et l'évolution de la texture de la couche corrodée qui se forme à la surface d'un verre soumis à un bain acide. La couche corrodée est une couche partiellement désalcalinisée produite par échange ionique. Elle est poreuse et se caractérise par un indice de réfraction inférieur à celui du verre sain.

L'ellipsométrie spectroscopique permet de déterminer l'épaisseur de la couche et son indice. D'autres techniques expérimentales complètent l'analyse : la porosité est ainsi caractérisée par adsorption-désorption d'azote ; l'épaisseur et la composition de la couche, par sonde ionique (S.I.M.S.); la quantité de sodium relâché dans la solution, par spectrométrie d'absorption atomique.

Cette étude a mis en évidence l'importance des conditions de lixiviation et de préparation du verre. Le type de séchage employé est susceptible de modifier la texture et la structure de la couche. La corrosion à court terme ne produit pas des couches facilement détectables.

Les différentes techniques d'analyse conduisent cependant à la même conclusion : après une forte augmentation de la porosité, on observe une densification de la couche au cours du temps. L'évolution de la texture de la couche modifierait alors la cinétique de corrosion du verre.

Mots clés: verres de silicate, ellipsométrie spectroscopique, S.I.M.S., adsorption-désorption d'azote, lixiviation, séchage, couche de surface, porosité

Abstract

We have studied the kinetic and the texture evolution of the corroded layer that forms on glass surfaces exposed to acidic solutions. The corroded layer is depleted in alkali cations and is produced by an ion exchange mechanism. It is porous and shows a lower refractive index than the one of the bulk glass.

Spectroscopic ellipsometry allows determining the thickness of the layer and its refractive index. Several other techniques have been developed for characterizing the corrosion behaviour of glass surfaces: porosity is thus investigated by adsorption-desorption of nitrogen; the thickness and the composition of the layer are studied by secondary ion mass spectroscopy (S.I.M.S.); sodium concentration in the solution has been analyzed by atomic absorption.

This study shows the importance of leaching conditions and glass preparation. The type of drying employed is susceptible to modify the texture and the structure of the layer. The layers produced in the early stages of the leaching process are not easily detectable.

The different results lead however to the same conclusion: after a strong increase of porosity, a densification of the layer is observed with increasing time. The evolution of the layer texture could therefore modify the kinetic of the glass corrosion.

Key words: silicate glasses, spectroscopic ellipsometry, S.I.M.S., adsorption-desorption of nitrogen, leaching, drying, surface layer, porosity