



Étude de mousses de verres issus de Tubes à Rayons Cathodiques (TRC) en fin de vie contenant de l'oxyde de plomb : Élaboration, caractérisations physicochimiques et applications

François Méar

► To cite this version:

François Méar. Étude de mousses de verres issus de Tubes à Rayons Cathodiques (TRC) en fin de vie contenant de l'oxyde de plomb : Élaboration, caractérisations physicochimiques et applications. Matériaux. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2004. Français. $\langle$ NNT : 2004MON20106 $\rangle$. $\langle$ tel-00011189v3 $\rangle$

HAL Id: tel-00011189

<https://theses.hal.science/tel-00011189v3>

Submitted on 28 Feb 2008

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.



HAL Authorization

ACADEMIE DE MONTPELLIER
UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

T H E S E

Présentée à l'université de Montpellier II
Sciences et Techniques du Languedoc
pour obtenir le grade de
DOCTEUR

Spécialité : Chimie des Matériaux

Formation Doctorale : Matériaux

Ecole Doctorale : Sciences Chimiques et Physiques

Soutenue publiquement

par

François MEAR

le 13 décembre 2004

**Etude de mousses de verres issus de Tubes à Rayons Cathodiques (TRC) en
fin de vie contenant de l'oxyde de plomb :
Elaboration, caractérisations physicochimiques et applications.**

devant le **JURY** composé de :

M.	TEDENAC Jean-Claude, Professeur, <i>Université Montpellier II</i>	Président
M.	RIBES Michel, Professeur, <i>Université Montpellier II</i>	Directeur de Thèse
Mme	GONBEAU Danielle, Directeur de Recherche CNRS, <i>Université de Pau et des Pays de l'Adour</i>	Rapporteur
M.	ABRAHAM Francis, Professeur, <i>Université de Lille</i>	Rapporteur
Mme	CAMBON Martine, Maître de conférences, <i>Université Montpellier II</i>	Examinateur
M.	YOT Pascal, Maître de conférences, <i>Université Montpellier II</i>	Examinateur
M.	REY Christophe, Directeur des Ateliers Protégés, APF, <i>Montpellier</i>	Invité
M.	MEYRAND Benoît, Responsable du CRP, IBM France, <i>Montpellier</i>	Invité

*A mon épouse Antoinette,
Que je remercie pour son
soutien permanent.*

*A mes enfants, Anne-Laure,
Jeanne,
Augustin,
Esther.*

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physico-Chimie de la Matière Condensée (LPMC UMR CNRS 5617) de l'université Montpellier II, dirigé par le Professeur Jean-Claude Tedenac, que je remercie pour m'avoir accueilli et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce jury.

Je remercie également tous les autres membres du Jury :

Madame Danielle Gonbeau, Directeur de Recherche CNRS au Laboratoire de Chimie Théorique et Physico-Chimie Moléculaire de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, pour avoir accepté de juger ce travail ainsi que pour ses conseils et sa disponibilité lors des essais de spectroscopie conduits au sein de son laboratoire.

Monsieur Francis Abraham, Professeur au Laboratoire de Cristallographie et Physico-chimie du Solide de l'Université de Lille pour avoir accepté de juger ce travail.

Madame Martine Cambon, Maître de Conférences au Laboratoire de Physico-Chimie de la Matière Condensée de l'Université de Montpellier II, pour s'être très largement investi dans ce travail au cours des trois années et pour m'avoir apporté ses remarques et conseils lors de la préparation de ce mémoire.

Monsieur Pascal Yot, Maître de Conférences au Laboratoire de Physico-Chimie de la Matière Condensée de l'Université de Montpellier II, pour s'être totalement investi dans ce travail au cours des trois années et pour m'avoir accueilli lors des premiers jours qui ont suivi mon arrivée à l'Université de Montpellier II. Je tiens également à le remercier pour tous ses conseils qui m'ont permis de mener à bien ce travail et son dévouement lors de la rédaction de ce mémoire, Merci...

Enfin, Monsieur Michel Ribes, Professeur au Laboratoire de Physico-Chimie de la Matière Condensée de l'Université de Montpellier II, Directeur de Thèse, pour avoir dirigé cette thèse. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour m'avoir fait profiter de ses connaissances et compétences scientifiques, et pour ses nombreux conseils. Qu'il soit assuré de mon plus grand respect et de ma plus profonde admiration.

Ce travail, effectué sous contrat CIFRE, a réuni trois partenaires : le Laboratoire de Physico-Chimie de la Matière Condensée de l'Université Montpellier II, les ateliers protégés, de l'Association des Paralysés de France, de Montpellier et IBM France par l'intermédiaire du Centre de Retour des Produits de Montpellier.

Dans le cadre du contrat CIFRE, je tiens à remercier l'Association Nationale de la Recherche Technique (ANRT), l'ensemble du personnel de l'Association des Paralysés de France et plus particulièrement Monsieur Christophe Rey, Directeur des Ateliers Protégés de Montpellier, pour m'avoir permis d'effectuer ce travail en tant qu'employé d'APF, pour sa disponibilité et sa bienveillance lors des réunions de travail. Je remercie également l'agence IBM de Montpellier pour leur contribution dans ce travail et plus particulièrement Monsieur Benoît Meyrand, Responsable technique du Centre de Retour des Produits, pour ses remarques et conseils avisés qui ont permis l'avancement de nos travaux.

Je remercie Monsieur Joseph Calas, Directeur, et son successeur Monsieur Salam Charar pour m'avoir accueilli dans les locaux de l'Institut Universitaire Technologique de Nîmes. Je remercie également Monsieur Bernard Liautard, Directeur du département Sciences et Génie des Matériaux et responsable de l'équipe de Recherche Technologique créée pour résoudre la problématique faisant l'objet de ce travail. Je remercie également l'ensemble du personnel de ce département.

Je remercie enfin l'ensemble du personnel du Laboratoire de Physico-Chimie de la Matière Condensée, tous ceux avec qui j'ai pu être amené à travailler dans le cadre de manipulations particulières et plus particulièrement Monsieur Didier Cot, Assistant Ingénieur CNRS à l'Institut Européen des membranes de Montpellier, pour ses compétences et ses conseils en Microscopie Electronique à Balayage et Julien Haines, Chargé de Recherche CNRS au Laboratoire de Physico-Chimie de la Matière Condensée de Montpellier, pour sa disponibilité, son aide et ses conseils avisés lors des analyses de diffraction des Rayons X.

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	<u>21-25</u>
<u>CHAPITRE I : Caractérisations des verres de TRC - Choix de la filière de valorisation</u>	<u>27-61</u>
<u>I. Introduction</u>	29
<u>II. Problématique – Réglementation Européenne</u>	29
II.A. <u>Valorisation des produits électriques et électroniques en fin de vie</u>	29
II.B. <u>Différentes classes de déchets</u>	33
II.C. <u>Législation</u>	33
<u>III. Caractérisation du gisement – Description du verre de tube à rayon cathodique</u>	35
III.A. <u>Description d'un tube à rayon cathodique</u>	35
<i>III.A.1. Principe</i>	35
<i>III.A.2. Différents types de TRC</i>	36
III.B. <u>Propriétés des verres de TRC</u>	38
<i>III.B.1. Analyse de la composition</i>	38
<i>III.B.2. Caractérisation physicochimique du gisement</i>	41
III.B.2.a. Masse volumique	42
III.B.2.b. Coefficient de dilatation linéaire	43
III.B.2.c. Température de transition vitreuse	46
<u>IV. Choix de la filière de valorisation : la mousse de verre</u>	48
IV.A. <u>Etat de l'art des différentes filières de valorisation</u>	48
<i>IV.A.1. Valorisation en boucle fermée</i>	48
IV.A.1.a. Valorisation des verres de cône en boucle fermée	48
IV.A.1.b. Valorisation des verres de dalle en boucle fermée	49

IV.A.2. Valorisation en boucle ouverte	49
IV.A.2.a. Valorisation des verres de cône en boucle ouverte	49
IV.A.2.b. Valorisation des verres de dalle en boucle ouverte	53
IV.B. <u>Valorisation en mousse de verre : intérêts et applications</u>	55
V. <u>Etat de l'art sur les processus d'élaboration du verre expansé</u>	57
V.A. <u>Procédé SAINT-GOBAIN</u>	57
V.B. <u>Procédé ISOVER - SAINT-GOBAIN</u>	58
V.C. <u>Procédé CERNIX</u>	58
V.D. <u>Procédé MISAPOR SA.</u>	59
V.E. <u>Récapitulatif des différents procédés de fabrications de matériaux à structures cellulaires.</u>	60
VI. <u>Conclusion</u>	61
<u>CHAPITRE II : Processus d'élaboration de la mousse de verre</u>	<u>63-76</u>
I. <u>Introduction</u>	65
II. <u>Procédé de fabrication</u>	65
II.A. <u>La matière première</u>	65
II.A.1. <i>La poudre de verre</i>	66
II.A.2. <i>Le réducteur</i>	66
II.A.2.a. Le nitrure de titane	66
II.A.2.b. Le carbure de silicium	66
II.A.3. <i>L'oxydant</i>	66
II.A.4. <i>Détermination de la distribution des tailles de particules</i>	66
II.B. <u>Etapas de fabrication</u>	68
II.B.1. <i>Démantèlement du moniteur – Séparation du cône et de la dalle</i>	68
II.B.2. <i>Préparation du mélange pulvérulent</i>	69

II.B.3. Préparation du pré-compact	69
II.B.4. Traitement thermique	69
III. Tests préliminaires de lixiviation	71
III.A. Tests de lixiviation : protocole expérimental	71
III.B. Résultats des tests de lixiviation relatifs aux éléments plomb – baryum – strontium	72
III.C. Normalisation européenne	75
IV. Conclusion	76
CHAPITRE III : Caractérisations physico-chimiques de la mousse de verre	79-103
I. Introduction	81
II. Etude de la composition des mousses de verre par microsonde de Castaing	81
III. Mesures de densité et de porosité	84
III.A. Pycnométrie à hélium - Echantillonnage	84
III.B. Résultats et analyses	84
IV. Détermination de la distribution et de la taille des pores	85
IV.A. Porosimétrie à mercure - Echantillonnage	85
IV.B. Résultats et analyses	86
V. Mesures de surfaces spécifiques	91
V.A. Détermination du gaz d'adsorption	91
V.B. Comparaison entre les modèles Langmuir et BET	92
V.C. Résultats et analyses	95

VI. <u>Morphologie des échantillons de mousse de verre</u>	96
VI.A. <u>Microscopie Electronique à Balayage – Echantillonnage</u>	96
VI.B. <u>Résultats et analyses</u>	97
VII. <u>Relations : microstructures – applications</u>	98
VIII. <u>Détermination du coefficient de dilatation et de la température de transition vitreuse</u>	100
VIII.A. <u>Dilatométrie – Echantillonnage</u>	101
VIII.B. <u>Résultats et analyses</u>	101
IX. <u>Conclusion</u>	103
<u>CHAPITRE IV : Etude du phénomène de “moussage”</u>	<u>105-125</u>
I. <u>Introduction</u>	107
II. <u>Détermination des températures de réaction</u>	107
II.A. <u>Analyses Thermique Différentielle - Thermo-Gravimétrie</u>	107
II.B. <u>Echantillons : SiC-MgO / TiN-MgO</u>	107
II.C. <u>Résultats et analyses</u>	108
III. <u>Identification des produits de réaction</u>	109
III.A. <u>Diffraction des Rayons X</u>	109
III.B. <u>Résultats et analyses</u>	110
III.B.1. <i>Mélanges réactionnels entre MgO et un réducteur</i>	<i>110</i>
III.B.2. <i>Mélanges réactionnels réducteurs + verre</i>	<i>111</i>
III.B.3. <i>Mélanges réactionnels entre PbO, MgO et un réducteur</i>	<i>113</i>
IV. <u>Observation microscopique et analyse quantitative</u>	116
IV.A. <u>Microanalyse par spectrométrie à dispersion d'énergie</u>	116
IV.B. <u>Echantillonnage</u>	116

IV.C. <u>Résultats et analyses</u>	116
V. <u>Interprétation du phénomène de moussage</u>	119
V.A. <u>Analyses Thermique Différentielle – Thermo-Gravimétrique</u>	119
V.B. <u>Approche thermodynamique</u>	122
<i>V.B.1. Etude des réactions entre SiC et PbO</i>	122
<i>V.B.2. Etude des réactions entre TiN et PbO</i>	123
VI. <u>Conclusion</u>	125
<u>CHAPITRE V : Etude quantitative et structurale de l'élément plomb dans la</u>	<u>127-185</u>
<u>matrice vitreuse. Relations microstructure – paramètres d'élaboration</u>	
<u>Partie A : Etude de la formation du plomb métal dans la matrice vitreuse</u>	<u>131-146</u>
I. <u>Introduction</u>	131
II. <u>Etude de l'influence des paramètres d'élaboration par diffraction des</u>	131
<u>rayons X</u>	
II.A. <u>Influence du temps</u>	131
II.B. <u>Influence de la température</u>	133
II.C. <u>Influence de la composition</u>	135
III. <u>Etude de l'influence des paramètres d'élaboration par calorimétrie</u>	136
<u>différentielle à balayage</u>	
III.A. <u>Influence du temps</u>	137
III.B. <u>Influence de la température</u>	138
III.C. <u>Influence de la composition</u>	141
III.D. <u>Approche cinétique</u>	142
IV. <u>Conclusion</u>	145

<u>Partie B : Etude de l'environnement du plomb dans la matrice vitreuse</u>	<u>147-177</u>
I. <u>Introduction</u>	147
II. <u>Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnements X</u>	147
III. <u>Microspectrométrie Raman</u>	152
IV. <u>Spectroscopie d'Absorption des Rayons X</u>	155
IV.A. <u>Généralités sur les verres de silicate de plomb</u>	155
IV.B. <u>Conditions expérimentales</u>	156
IV.B.1. <i>Dispositif</i>	156
IV.B.2. <i>Mise en forme des échantillons</i>	157
IV.B.3. <i>Conditions d'enregistrement</i>	158
IV.C. <u>Résultats expérimentaux</u>	158
IV.C.1. <i>X-rays Absorption Near Edge Structure Spectroscopy (XANES)</i>	158
IV.C.1.a. Spectres XANES des échantillons de références	159
IV.C.1.b. Spectres XANES des échantillons obtenus à partir de SiC	163
IV.C.1.c. Spectres XANES des échantillons obtenus à partir de TiN	166
IV.C.2. <i>Extended X-rays Absorption Fine Structure Spectroscopy (EXAFS)</i>	170
IV.C.2.a. Spectres EXAFS du verre de cône	171
IV.C.2.b. Spectres EXAFS des échantillons obtenus à partir de SiC	172
IV.C.2.c. Spectres EXAFS des échantillons obtenus à partir de TiN	173
IV.C.2.d. Affinements des spectres EXAFS	174
V. <u>Conclusion</u>	177

<u>Partie C : Relations microstructure – paramètres d’élaboration</u>	<u>179-186</u>
I. <u>Introduction</u>	179
II. <u>Etude de l’influence des paramètres d’élaboration par microscopie électronique à balayage</u>	179
II.A. <u>Influence du temps</u>	179
II.B. <u>Influence de la température</u>	182
II.C. <u>Influence de la composition</u>	184
III. <u>Conclusion</u>	186
<u>CHAPITRE VI : Propriétés physiques des mousses de verre</u>	<u>189-217</u>
I. <u>Introduction</u>	191
II. <u>Mesures de constantes mécaniques : essais de compression et de flexion</u>	191
II.A. <u>Résultats et analyses</u>	192
II.B. <u>Approche théorique</u>	197
II.B.1. <i>Modélisation du matériau</i>	<i>197</i>
II.B.2. <i>Mise en situation du modèle d’Ashby</i>	<i>201</i>
II.B.3. <i>Comparaison entre le modèle d’Ashby et d’autres modèles</i>	<i>202</i>
II.B.3.a. <i>Comparaison entre le modèle d’Ashby et les lois de Scaling</i>	<i>203</i>
II.B.3.b. <i>Comparaison entre le modèle d’Ashby et le modèle de Sudduth</i>	<i>204</i>
III. <u>Mesures du coefficient de conductivité thermique</u>	206
III.A. <u>Méthode de mesure</u>	206
III.B. <u>Résultats et analyses</u>	206

IV. <u>Mesures de constantes diélectriques : permittivité & conductivité</u>	208
IV.A. <u>Principe de la mesure - Rappels</u>	208
IV.B. <u>Résultats et analyses</u>	213
V. <u>Conclusion</u>	217
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	<u>219-223</u>
<u>ANNEXES</u>	<u>227-308</u>
<i><u>Annexe I</u></i> : Microanalyse Élémentaire par Sonde Electronique	229-236
<i><u>Annexe II</u></i> : Pycnométrie à hélium	237
<i><u>Annexe III</u></i> : Dilatométrie	239-241
<i><u>Annexe IV</u></i> : Spectrométrie d'Emission Atomique (ICP)	243-244
<i><u>Annexe V</u></i> : Porosimétrie à mercure	245-247
<i><u>Annexe VI</u></i> : Mesure de surfaces spécifiques – Théories Langmuir et B.E.T.	249-251
<i><u>Annexe VII</u></i> : Microscopie Electronique à Balayage	253-261
<i><u>Annexe VIII</u></i> : Analyse Thermique Différentielle – Thermo-Gravimétrie	263-264
<i><u>Annexe IX</u></i> : Diffraction des Rayons X sur poudre	265-267
<i><u>Annexe X</u></i> : Spectrométrie à Dispersion d'Energie	269-271
<i><u>Annexe XI</u></i> : Calorimétrie Différentielle à Balayage	273-277
<i><u>Annexe XII</u></i> : Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnements X	279-293
<i><u>Annexe XIII</u></i> : Microspectrométrie RAMAN	295-302
<i><u>Annexe XIV</u></i> : Spectroscopie d'Absorption des Rayons X	303-308
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	<u>311-323</u>

INTRODUCTION

GENERALE

De réunion sur l'état de la planète en sommet mondial sur le développement durable, tous s'accordent à dire qu'il faut agir pour protéger l'environnement [MAT02].

La société civile est prête à relever le défi qui consiste à « une responsabilisation face à la pollution qui engendre une volonté d'agir personnellement contre ses causes et ses effets » et à prendre conscience de la nécessité de trouver des filières de recyclage et/ou de valorisation de la majorité des déchets produits par l'activité humaine [VER01].

Parmi ces déchets, on trouve les Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques (DEEE). Au niveau européen, une directive a été adoptée en décembre 2002 par le Parlement Européen [DEC02]. Elle impose entre autre la collecte des déchets d'équipements électriques et électroniques, le traitement systématique des composants dangereux, la valorisation de tous les DEEE collectés avec une priorité donnée à la réutilisation et au recyclage. Au niveau français, il n'existe pas encore de réglementation spécifique aux produits électriques et électroniques en fin de vie. Toutefois, avec l'adoption des directives européennes, des travaux ont été engagés entre les pouvoirs publics et les organisations professionnelles sur la rédaction du décret de transposition au niveau national.

Parmi ces Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques, on trouve les verres de Tubes à Rayons Cathodiques issus des moniteurs, des téléviseurs, des minitels,... La présence dans ces verres d'éléments lourds (Baryum, Strontium, Plomb,...) peut imposer leur dépollution en tant que déchets pour éviter un « relargage » possible dans le milieu naturel. Leur recyclage pourrait par ailleurs être limité [MEN99].

Il est donc urgent de trouver une filière (ou procédé) de valorisation de ces verres. Un procédé de valorisation est défini comme étant l'association d'opérations unitaires menant à la transformation d'un produit en fin de vie ou de l'un de ses composants. L'opération de valorisation unitaire est elle-même défini comme une opération menant à la transformation d'un produit en fin de vie ou de l'un de ses composants [MAT02].

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse. L'accent sera mis, d'une part, sur le problème posé par la présence du plomb dans ces verres et, d'autre part, sur une caractérisation la plus large possible du matériau expansé obtenu dans le cadre de la filière de valorisation retenue.

Il a pour objectif de répondre à une problématique proposée par la société IBM selon laquelle une étude de valorisation devait être effectuée de sorte à ne stocker que les déchets ultimes. Un déchet ultime est défini comme étant un déchet qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux. Afin de lever ce « verrou technologique », une collaboration entre la société IBM et le Laboratoire de Physico-chimie de la Matière Condensée (LPMC), a été mise en place dans le cadre d'une Equipe de Recherche Technologique (ERT).

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire s'articule autour de six chapitres :

Le premier chapitre propose une caractérisation des verres de Tubes à Rayons Cathodiques et le choix de la filière de valorisation. Les caractéristiques physico-chimiques des verres de TRC sont étudiées afin d'évaluer les possibilités de valorisation du gisement de ces verres dans son ensemble. Après un état de l'art des différents procédés de fabrication possibles, la filière de valorisation paraissant la plus prometteuse est présentée.

Le deuxième chapitre est consacré au procédé de fabrication du matériau cellulaire mis en œuvre pour permettre la valorisation du verre de TRC. Des résultats de tests de lixiviation sont présentés dans le cadre de la validation environnementale. Ces tests sont effectués dans le cadre de la norme AFNOR NF X31-210 utilisée pour l'admission des déchets en Centre d'Enfouissement Technique (CET) de classe 1.

Le troisième chapitre présente la caractérisation de la mousse de verre. Cela passe par l'étude de la composition chimique, de la morphologie, de la porosité et enfin de quelques caractéristiques telle que le coefficient de dilatation thermique et les mesures de surface spécifiques.

Le quatrième chapitre rapporte l'étude du phénomène de moussage. Après avoir défini les températures de réaction entre les différents composés susceptibles d'être à l'origine du phénomène de moussage, une identification des phases issues du procédé d'expansion est réalisée par diffraction des rayons X sur poudre. La présence de plomb métal issu de la réduction de l'oxyde de plomb initialement contenu dans le verre est mise en évidence par diffraction des rayons X et confirmée par spectrométrie à dispersion d'énergie. A l'aide du

logiciel Thermo-Calc, une étude thermodynamique a pu être réalisée afin de confirmer les réactions envisagées.

Le cinquième chapitre s'articule autour de trois parties :

- la première partie présente une étude systématique de l'influence des paramètres temps – température – composition sur le procédé d'élaboration. Après une série d'analyses ayant permis de mettre en évidence les phases en présence, des mesures calorimétriques ont été effectuées dans l'optique de quantifier les teneurs en plomb métal formé lors de l'élaboration du matériau.
- la deuxième partie présente une analyse structurale du matériau cellulaire et plus particulièrement l'environnement du plomb dans la matrice vitreuse. Cette étude a été réalisée par spectroscopie d'absorption des rayons X au « European Synchrotron Radiation Facility » (ESRF). L'interprétation et la confirmation des résultats sont réalisées grâce à des analyses complémentaires par microspectrométrie Raman ainsi que par spectroscopie photoélectronique à rayonnements X (XPS).
- la troisième partie montre l'influence des paramètres d'élaboration sur la microstructure du matériau cellulaire.

Le sixième chapitre met en évidence les propriétés physiques des mousses de verre. Parmi ces propriétés, trois ont principalement été étudiées : les propriétés mécaniques avec des essais de rupture en compression et en flexion trois points, les propriétés thermiques où, par la méthode du laser flash, le coefficient de diffusivité thermique et par conséquent la conductivité thermique ont été déterminés et les propriétés électriques où, par Spectroscopie d'Impédance Complexe (SIC), la conductivité électrique a été mesurée.

En parallèle, une comparaison systématique avec d'autres matériaux commerciaux a été conduite.

CHAPITRE I

Caractérisation des verres de TRC

Choix de la filière de valorisation

I. Introduction

Les rôles de la valorisation/recyclage de produits et de matériaux sont nombreux et variés [MAT02]. L'Union Européenne (UE) met en place depuis quelques années des législations concernant la fin de vie de produits ciblés : après l'adoption en 2000 de la Directive Européenne sur les Véhicules Hors d'Usage, l'UE discute aujourd'hui des modalités de mise en œuvre d'une proposition de Directive Européenne sur les Produits Electriques et Electroniques en Fin de Vie (PEEFV).

En effet, devant l'importance du gisement des Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques (DEEE), il devient indispensable de se préoccuper de leur valorisation.

A travers ce chapitre, il sera développé dans un premier temps la problématique pour les industriels de devoir valoriser les produits électriques et électroniques en fin de vie et plus particulièrement les verres de Tube à Rayon Cathodique (TRC), et cela en s'appuyant sur des directives européennes.

Dans un second temps, après avoir décrit ce qu'est un tube à rayon cathodique, il sera exposé les résultats obtenus sur la caractérisation du gisement de façon à étudier la faisabilité d'une valorisation du verre dans son ensemble. Parmi les différentes filières de valorisation étudiées, il sera présenté celle qui peut être la plus prometteuse en fonction des applications et de l'intérêt de la filière.

Dans un dernier temps, nous présenterons l'état de l'art des différents procédés existant à ce jour. En effet, quelques brevets portant sur la fabrication de verre cellulaire existent et il est impératif de les étudier au préalable pour éviter de proposer une filière reproduisant un processus de fabrication encore protégés.

II. Problématique – Réglementation Européenne

II.A. Valorisation des produits électriques et électroniques en fin de vie [MEY02]

Les DEEE comprennent l'ensemble des appareils électroménagers, *ou produits blancs*, (réfrigérateurs...), les produits de l'électronique, *ou produits bruns*, (TV...) et les produits d'information et de communication, *ou produits gris*, (ordinateurs, fax...) [CON01]. Le volume des DEEE connaît une forte croissance liée à un taux d'équipements de plus en plus élevé ainsi qu'à un renouvellement fréquent entraînée par l'évolution très rapide des

performances technologiques. Les DEEE représentent en moyenne 4% (soit environ 0,8 Mt) des déchets municipaux. Leur flux augmente 3 fois plus vite que le flux des déchets collectés par les municipalités en France, appelés « déchets municipaux » [FAU, AEA97, DES00].

Plus de 90% des DEEE sont mis en décharge, incinérés ou valorisés sans traitement préalable ; une part importante des polluants (en particulier les métaux lourds comme le plomb, le cadmium, le chrome) présents dans les déchets municipaux proviennent des DEEE. Concernant le matériau vitreux, les deux principaux gisements sont les tubes à rayons cathodiques (écrans d'ordinateur et de télévision) et les produits d'éclairages (ampoules et tubes néons).

Les produits électroniques en fin de vie constituent donc l'ensemble des appareils, téléviseurs, ordinateurs,... et en règle générale tous les appareils électroniques rejetés en raison de leur caractère défectueux ou obsolète. En 1998, en Europe, sept millions de tonnes de déchets provenaient des équipements électriques et électroniques [GUY97].

Le tableau I.1 tiré du « rapport de mission sur la valorisation des produits électriques et électroniques * » donne les pourcentages des différents matériaux constitutifs de ces appareils [DES92].

* rapport Desgeorges (France, 1992).

	Ferreux	Non Ferreux	Plastiques	Divers Inertes	Autres
<i>Informatique</i>	35%	19%	16%	30%	ε
<i>Bureautique</i>	62%	27%	11%	ε	ε
<i>Electronique professionnelle</i>	39%	35%	21%	3%	2%
<i>Electronique « grand public »</i>	19%	6%	28%	47%	ε
<i>Télécommunications</i>	20%	15%	57%	8%	ε

Tab.I.1 : Composition des catégories de produits électroniques en fin de vie.

La catégorie « Divers Inertes » représente 47% du poids de l'électronique grand public et 30% pour l'informatique. Lorsque l'on sait qu'elle est principalement constituée par les verres de

tube à rayon cathodique, ce tableau permet d'identifier une source potentielle de problème. En effet, si la valorisation des ferreux et des non ferreux est assez bien connue aujourd'hui, celle des plastiques l'est un peu moins, et tout reste à faire pour celle des tubes cathodiques [BUC95, MEN99, PAL95].

Dans la valorisation des produits électriques et électroniques en fin de vie, les appareils contenant un TRC posent donc un problème particulier. D'un côté le tube représente une bonne moitié du poids de l'appareil, et de l'autre, les voies de valorisation pour ce type de verre sont actuellement très restreintes, surtout vis-à-vis des autres fractions composant ces appareils : métaux, plastiques, cartes électroniques... Ainsi, la voie d'élimination actuelle est la mise en décharge. Or la mise en décharge de produits électroniques en fin de vie contenant un tube cathodique peut se révéler problématique si les conditions de stockage favorisent le « relargage » de certains éléments polluants tels le plomb, le baryum, le strontium... [OCD03].

La figure I.1 donne un aperçu des différentes étapes nécessaires à la séparation, dans le cadre de la législation actuelle, des produits dangereux, des plastiques... On constate que le verre de TRC représente une partie importante du moniteur [MEY02a].

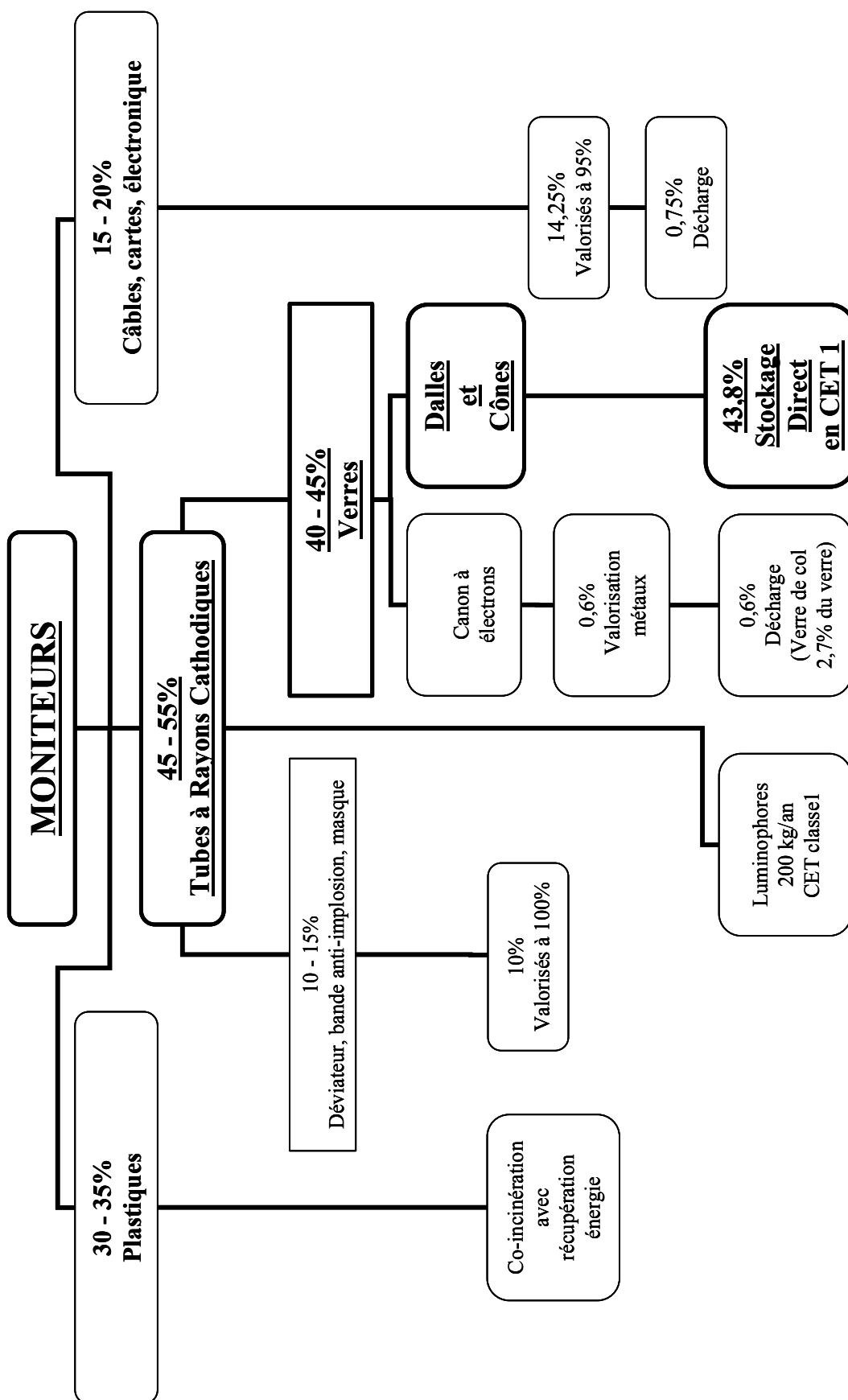


Fig.I.1.1 : Etapes du démantèlement d'un moniteur.

II.B. Différentes classes de déchets

Il existe trois classes distinctes de décharge pour le stockage des déchets [PIE92]:

- La décharge de *classe 1*, nommée aussi Centre d'Enfouissement Technique (CET). Le stockage des déchets y est assuré à long terme, en souterrain et à l'écart des cycles naturels de circulation de l'eau. On y place certains déchets industriels spéciaux, et entre autres les composés luminescents des tubes cathodiques. Les déchets après traitement sont compactés et conditionnés sous forme solide. Ils sont ensuite enrobés avec du béton ou des résines thermodurcissables. Les colis ainsi obtenus sont placés dans des sortes d'alvéoles en béton recouvertes d'une étanchéité multicouche dans un site géologique imperméable.
- La décharge de *classe 2* : ce sont les décharges traditionnelles, à l'écart des habitations mais à l'air libre, où s'y entasse tous les résidus urbains. La matière s'y décompose lentement et retourne aux cycles naturels, qu'elle peut alors dérégler : drainage dans les sols de substances toxiques, ... En France, ces décharges étaient censées avoir disparu en 2002, en vertu de la législation en vigueur (loi du 12 juillet 1992, §.II.C).
- La décharge de *classe 3* : elle est utilisée pour les déchets inertes qui sont composés d'éléments minéraux dont l'évolution sera pratiquement nulle avec le temps. Il s'agit essentiellement des déchets issus des travaux d'entreprises, des bâtiments et travaux publics (déblais, gravats).

II.C. Législation [COM02, EEE02, JUE03]

La première loi en France qui sert de base à toute la réglementation environnementale et plus particulièrement à la gestion des déchets est la loi du 15 juillet 1975. Elle définit le principe du « *pollueur / payeur* » [RFV02]. Selon cette dernière :

« Toute personne qui produit ou détient des déchets, dans des conditions de nature à produire des effets nocifs sur le sol, la flore et la faune, à dégrader les sites ou les paysages, à polluer l'air ou les eaux, à engendrer des bruits et des odeurs et d'une façon générale à porter atteinte à la santé de l'homme et à l'environnement, est tenue d'en assurer ou d'en faire assurer l'élimination conformément aux dispositions de la présente loi, dans des conditions propres à éviter les dits effets. »

L'élimination des déchets comporte les opérations de collecte, transport, stockage, tri et traitement nécessaires à la récupération des éléments et matériaux réutilisables ou de l'énergie, ainsi qu'au dépôt ou au rejet dans le milieu naturel de tous les produits dans des conditions propres à éviter les nuisances mentionnées à l'alinéa précédent. »

(Loi n° 75-633 du 15 juillet 1975 (art.2))

Ces dispositions ont été précisées par d'autres lois et décrets :

- La loi du 19 juillet 1976 relative aux installations classées pour la protection de l'environnement,
- Le décret du 19 août 1977 qui oblige une déclaration précisant les modalités d'élimination des substances dangereuses,
- La loi du 13 juillet 1992, articles L541-1 à L541-50 du code de l'environnement, définit ce qu'est un déchet, les responsabilités des producteurs et des détenteurs de déchets, les règles du pollueur-payeur, les rôles des collectivités et de l'Etat et, dans les grandes lignes, la politique environnementale.

Parmi ces articles, le L541-24 pose la problématique pour les « pollueurs » de valoriser ou recycler leurs déchets :

« Les déchets industriels spéciaux, figurant en raison de leurs propriétés dangereuses sur une liste fixée par décret en Conseil d'Etat, ne peuvent pas être déposés dans des installations de stockage recevant d'autres catégories de déchets.

A compter du 1er juillet 2002, les installations d'élimination des déchets par stockage ne seront autorisées à accueillir que des déchets ultimes. »

(Article L541-24)

Aux termes de la loi du 13 juillet 1992, un « **déchet ultime** » est défini comme un déchet résultant ou non du traitement d'un déchet, qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux [ADE93].

L'arrêté du 18 décembre 1992 a mis en place :

- Des plans départementaux et régionaux d'élimination des déchets industriels. L'objectif est l'établissement d'un réseau d'installation permettant à la fois la valorisation des déchets et leur élimination à une distance suffisamment faible des lieux de production (principe de proximité).
- L'institution d'une taxe, due par tout exploitant d'une installation de stockage des déchets ménagers ou assimilés et non exclusivement utilisés pour les déchets que l'entreprise produit. Cette taxe alimentera un fond de modernisation de la gestion des déchets, créée au sein de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME).

III. Caractérisation du gisement – Description du verre de tube à rayon cathodique

Afin de déterminer une filière de valorisation pour recycler le verre de TRC, il faut en préalable caractériser le gisement pour pouvoir évaluer les possibilités d'un recyclage de ce dernier dans son ensemble. Cette phase de caractérisation sera précédée d'une description du verre de tube à rayons cathodiques.

III.A. Description d'un tube à rayon cathodique

III.A.1. Principe [LEE00]

Le verre de tube à rayon cathodique est constitué des éléments suivants (figure I.2):

- une enveloppe en verre constitué d'une partie arrière appelée le cône, et d'une partie avant la dalle (ou écran) ;
- un canon électronique ;
- un ensemble de déviation électromagnétique.

La face interne de l'écran est recouverte d'une couche électroluminescente qui s'illumine lorsqu'elle est frappée par un faisceau d'électrons de grande énergie. Ce faisceau d'électrons est généré par un canon électronique et il est accéléré, dans une enceinte de verre sous vide ($1,33.10^{-5}$ Pa), par un champ électrique élevé. L'image est reconstituée par le balayage de ce faisceau sur toute la surface de la face avant par deux champs électromagnétiques, l'un horizontal, l'autre vertical.

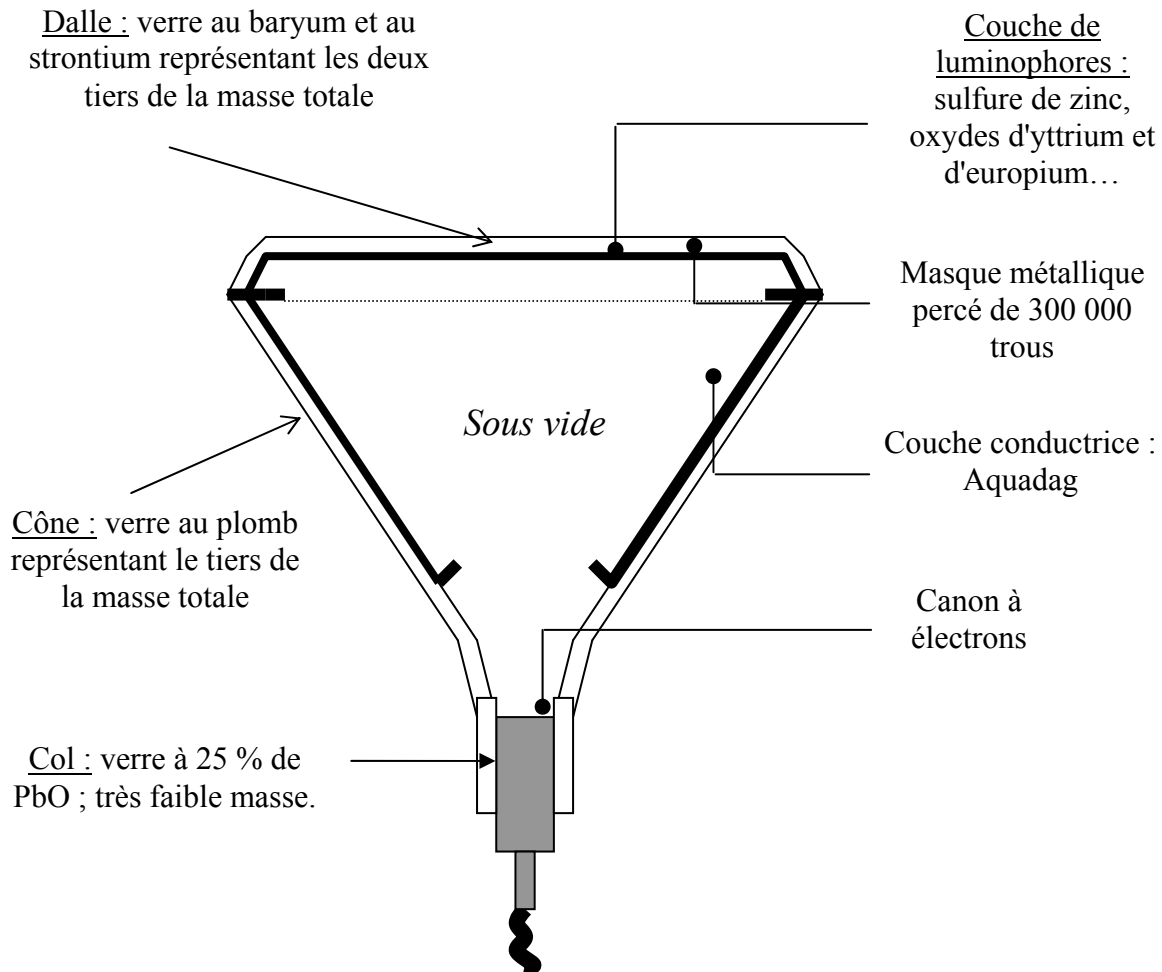


Fig.I.2 : Les différentes parties et les différents types de verres composant un TRC.

III.A.2. Différents types de TRC

Deux types de tubes à rayons cathodiques sont actuellement sur le marché, les TRC monochromes et couleur [DES94] :

- Les TRC monochromes sont de moins en moins utilisés en télévision et en informatique sauf pour de petits formats (moins de 20 cm). Ils restent présents dans des terminaux bureautiques, les minitel ou des machines automatiques (billetteries, distributeurs, machines-outils...). Le verre représente plus de 95% du poids total. De plus, contrairement aux TRC couleur, la composition chimique du verre avant et arrière est identique.
- Les TRC couleur sont constitués de plus de 80% de verres spéciaux [RPE].

Dans le cas des téléviseurs et des moniteurs couleurs, il existe trois types de verre, qui sont soudés entre eux :

- Verre contenant de l'oxyde de plomb (PbO) pour le cône et le col (parties arrières du tube) ;
- Verre contenant de l'oxyde de baryum (BaO) et de l'oxyde de strontium (SrO) pour l'écran (la dalle) qui assure sa rigidité et la protection des utilisateurs contre l'émission des rayons X. Le baryum (Ba) et le strontium (Sr) sont substitués au plomb (Pb) dans le verre de dalle à cause d'un jaunissement qui se produit dans le verre au plomb [BAR01].

La dalle est constituée d'un dépôt sur la paroi interne, de deux couches très minces de quelques centièmes de millimètres d'épaisseur : une conductrice et une constituée d'un produit luminescent (mélange d'oxydes ou de sulfures métalliques (Zn, Y, Eu, ...)) [LEE00, MEN99, MOR01]. L'écran est une mosaïque qui, pour chaque point de l'image, comporte trois éléments luminescents.

Chaque élément sous l'action du faisceau cathodique émet de la lumière :

- Rouge : oxysulfure d'yttrium $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ dopé à l'euporium ;
- Bleue : sulfure de zinc (ZnS) dopé avec AgCl et CaOAl_2O_3 ;
- Verte : ZnS dopé au CuAuAl .

Le sulfure de cadmium (CdS) était aussi utilisé comme pigment jusqu'en 1991, mais il a été substitué par l'euporium. Notre étude est uniquement limitée à l'étude du recyclage des verres de cône et de dalle, et non à celui du verre de col et de la couche de luminophores qui représentent respectivement 2,7% en masse du verre de TRC et 7 g. par moniteur [BOR95].

Le verre de tube à rayon cathodique doit satisfaire à diverses exigences. Le coefficient de dilatation (α) de ces verres doit être adapté aux métaux de scellement ordinaire (« ferrochrome » dont α entre 20-300°C peut varier de $9,5 \cdot 10^{-6}$ à $10,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Ils doivent présenter une faible conductivité évitant tout effet d'électrolyse de même qu'une absence de coloration sous l'effet du bombardement électronique, soit par action directe, soit par suite de formation de rayons X. Enfin, ils doivent posséder une bonne stabilité chimique évitant toute contamination des cathodes par suite de dégagement gazeux.

III.B. Propriétés des verres de TRCIII.B.1. *Analyse de la composition*

Les tubes à rayons cathodiques étant composés de constituants plus ou moins toxiques, nous avons entrepris une caractérisation plus approfondie du gisement de verres de TRC.

Les compositions de ces verres sont variables d'un fabricant à l'autre même si les grands constructeurs ont décidé une homogénéisation des compositions en 1999. Le tableau I.2 donne la gamme de composition du verre utilisé et une teneur moyenne pour les différents types de TRC par les fabricants [HED95, SMI95, VAL97].

Composés	TRC Noir et blanc		Dalle Couleur		Cône couleur	
	Gamme	Teneur type	Gamme	Teneur type	Gamme	Teneur type
Les formateurs de réseau						
SiO₂	64-66	65	60-63	62	52-56	52
Sb₂O₃	0,3-0,6	0,45	0,25-0,5	0,35	0,1-0,3	0,25
As₂O₃	0-0,3	0,01	0-0,2	0,02	0-0,1	0,01
ZrO₂	0-0,5	0,25	0-2,5	1,5	-	-
Les intermédiaires						
Al₂O₃	3-5	3	2-3,5	2,2	3,5-5	4
PbO	2,8-4,4	4	0-3	-	19-23	22
ZnO	0-0,1	0,05	0-0,6	0,3	0-0,1	-
TiO₂	0,1-0,2	0,15	0,4-0,6	0,5	0-0,1	0,05
Les modificateurs de réseau						
Na₂O	6,5-8	7	7,8-9	8	6-8	6,8
K₂O	6-7,5	7	6-7,5	7,5	7,5-8,5	7,8
Li₂O	0-0,6	0,3	0-0,5	0,2	0-0,1	-
CaO	0-1	0,5	0-2	0,5	2-4	3,8
MgO	-	-	0-1	0,2	1,2-2	1,8
Fe₂O₃	0,05-0,2	0,12	0,07-0,12	0,08	0,05-0,07	0,06
SrO	0-2	1	6-10	8,5	0-1	0,5
BaO	9-12	11	9-11	10	0-2	1
CeO₂	0,1-0,2	0,18	0,2-0,3	0,25	-	-

Tab.I.2 : Gamme de composition du verre des différents types de TRC en % du poids total [DES94].

Pour connaître plus précisément la composition chimique des verres mis à notre disposition, nous avons procédé à une analyse par microsonde de Castaing type CAMECA SX 100 (annexe 1).

Les dosages ont été effectués sur des échantillons de surface 0,5-1 cm² et d'une épaisseur de 0,8 mm. La découpe a été faite à l'aide d'une scie à disque diamanté BUELHER ISOMET 2000 dans des verres de cône et de dalle de TRC couleur et noir et blanc. Les lamelles obtenues possèdent des faces planes et parallèles qui ont été polies manuellement jusqu'à l'obtention d'un poli optique. Les dosages ont été effectués sur six points de mesures choisis aléatoirement.

Les figures I.3a) à I.3f) montrent les résultats obtenus comparés aux valeurs courantes de compositions en éléments et en oxydes présents pour chaque catégorie de verre de TRC. En fait les compositions varient surtout en fonction du type de TRC : N&B ou couleur.

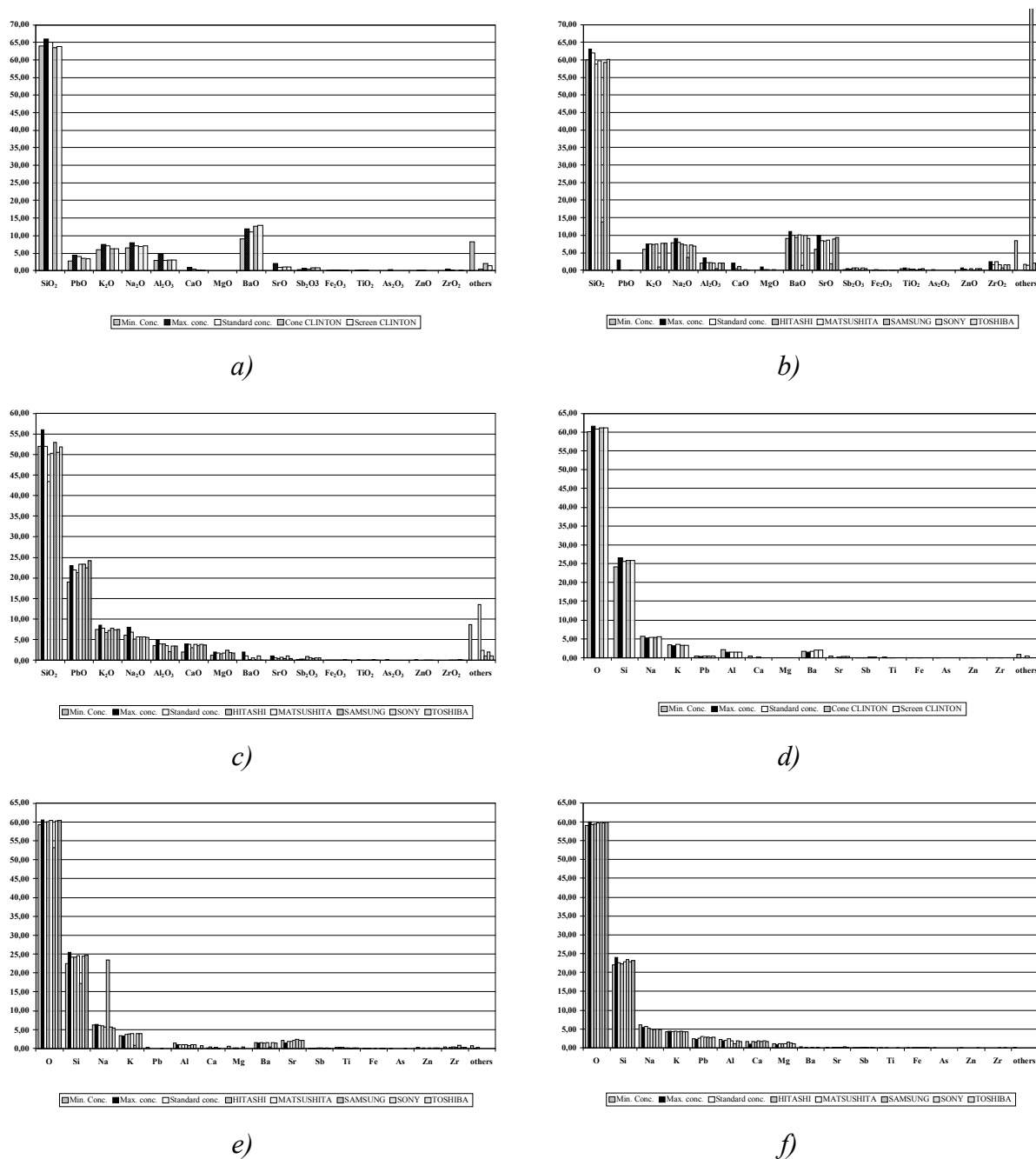


Fig.I.3 : a) Pourcentages pondéraux en oxydes dans les verres de cônes et de dalles de TRC noir et blanc. b) Pourcentages pondéraux en oxydes dans les verres de dalles de TRC couleur. c) Pourcentages pondéraux en oxydes dans les verres de cônes de TRC couleur. d) Pourcentages atomiques des principaux éléments contenus dans les verres de cônes et de dalles de TRC noir et blanc. e) Pourcentages atomiques des principaux éléments contenus dans les verres de dalles de TRC couleur. f) Pourcentages atomiques des principaux éléments contenus dans les verres de cônes de TRC couleur.

Pour ces derniers, la composition chimique des verres varie entre le cône et la dalle. Il est donc possible de distinguer trois grandes catégories de verres de tubes à rayons cathodiques :

- les noirs et blancs : verre au « baryum »
- les dalles couleurs : verre au « baryum et strontium »
- les cônes couleurs : verre au « plomb ».

Le plomb est présent en grande quantité dans la composition du verre. Il stabilise le verre et sert de bouclier contre les radiations. Cependant, il est toxique par inhalation et ingestion. En outre, il est possible qu'il soit cancérigène. Le baryum et le strontium ont été testés comme une alternative au plomb [GAR94].

Les oxydes de baryum et de strontium absorbent également les rayons X. Le baryum abaisse la température de transition vitreuse et augmente la résistivité électrique. Le strontium absorbe 1,5 fois moins les rayons X que le plomb. De ce fait, il ne peut être utilisé en substitution du plomb pour le cône, qui est deux à trois fois moins épais que la dalle. De plus, en tant que matière première, le strontium est extrêmement coûteux.

Les oxydes alcalins et les oxydes alcalino-terreux sont des agents affnants. Ils abaissent la viscosité et la température de transition vitreuse. Quant à l'oxyde de cérium, il empêche le brunissement de la dalle qui doit posséder de bonnes propriétés optiques.

III.B.2. Caractérisation physico-chimique du gisement

Les caractérisations effectuées ont pour but l'obtention d'un panel représentatif du gisement de verres de TRC afin de pouvoir comparer les propriétés physiques et chimiques de ces tubes de provenances différentes.

Les principales caractéristiques physico-chimiques recherchées sont la masse volumique (ρ), le coefficient linéaire de dilatation thermique (α) et la température de transition vitreuse (T_g). Ces grandeurs dépendent de la composition chimique du verre. Leur mesure doit conduire à une classification des tubes suivant le type de verre et/ou leur provenance.

III.B.2.a. Masse volumique

Les mesures de masses volumiques ont été effectuées avec un pycnomètre à hélium MICROMERITICS ACCUPYC 1330 (annexe 2) sur une masse de poudre de verre de tube cathodique ou sur des barreaux de verre (ces derniers seront utilisés par la suite pour les mesures de dilatométrie). La masse volumique, de l'échantillon introduit dans la cellule de mesure, est déterminée à partir de la moyenne de trois mesures consécutives à température ambiante. Le tableau I.3 donne les valeurs de la masse volumique des verres de moniteurs noirs et blancs, de minitels, et de la dalle et du cône de moniteurs couleurs.

Type de Moniteur	Fabricant	Type	Origine	ρ [g.cm ⁻³]	
				Cône	Dalle
COULEUR	TOSHIBA	<i>M36LGE128X205</i>	Thaïlande	3,00 (1)	2,75 (1)
	MATSUSHITA	<i>M34JKD80X61</i>	Japon	3,01 (1)	2,76 (1)
	PANASONIC	<i>M34JKD80X61</i>	Japon	3,00 (1)	2,76 (1)
	SONY (TRINITRON)	<i>M41LKN15X</i>	Japon	2,98 (1)	2,79 (1)
	HITASHI	<i>M36LGE12X205</i>	Thaïlande	3,01 (1)	2,77 (1)
	SAMSUNG	<i>M34KRK55X03</i>	Corée	3,00 (1)	2,77 (1)
N&B	FIVRE	<i>V31-B1911T-W</i>	Italie	2,69 (1)	2,69 (1)
	GOLDSTAR	<i>350KTB4K (L)</i>	Corée	2,66 (1)	2,67 (1)
	PHILIPS	<i>M31-340LM/ED</i>	Taiwan	2,66 (1)	2,67 (1)
	CLINTON CORP.	<i>CE7911014K31GHLB</i>	Taiwan	2,70 (1)	2,70 (1)
MINITEL	ORION	<i>E 93 351 86</i>	Corée	2,69 (1)	2,69 (1)

Tab.I.3 : Masses volumiques obtenues par pycnométrie à hélium pour différents types de verres de TRC.

Les valeurs des masses volumiques obtenues sont corrélées à la composition des verres (cf. §.III.B.1.). Ces résultats s'expliquent simplement par la comparaison des masses molaires de chaque type de verre utilisé dans les TRC. Les minitels et moniteurs noir et blanc sont constitués de tubes monochromes, soit d'un seul type de verre. Donc, les masses volumiques correspondant à celles des cônes et dalles sont identiques.

Pour les verres de TRC couleur, la différence de masse volumique entre le cône et la dalle provient essentiellement de leurs concentrations en métaux lourds. La dalle couleur contient environ 10% d'oxyde de baryum (Masse molaire du baryum : $M_{Ba} = 137,33 \text{ g.mol}^{-1}$) et 8,5% d'oxyde de strontium (Masse molaire du strontium : $M_{Sr} = 87,62 \text{ g.mol}^{-1}$) et le cône couleur

contient environ 22% d'oxyde de plomb (pourcentages massiques) (Masse molaire du plomb : $M_{Pb} = 207,2 \text{ g.mol}^{-1}$). Le plomb étant l'élément le plus lourd, le cône possède donc une masse volumique supérieure à celle de la dalle. Enfin, le verre noir et blanc possède peu de plomb et de strontium mais environ 11% d'oxyde de baryum. Il est donc plus léger que le verre des tubes couleur. Les résultats sont semblables pour les verres des différents fabricants. En effet, la masse volumique moyenne d'un cône couleur est de $3,00 \text{ g.cm}^{-3}$, celle d'une dalle couleur de $2,80 \text{ g.cm}^{-3}$ et celle d'un TRC noir et blanc de $2,70 \text{ g.cm}^{-3}$.

Le verre de tube cathodique possède de façon générale, une masse volumique assez élevée pour un verre puisque celle d'un verre à vitres silico-sodo-calcique est voisine de $2,50 \text{ g.cm}^{-3}$. Cette forte masse volumique est évidemment due à la présence des métaux lourds.

III.B.2.b. Coefficient de dilatation linéaire

Les mesures de coefficients de dilatation linéaire ont été réalisées sur des échantillons parallélépipédiques. Les barreaux utilisés ont une section de $0,5 \text{ cm}^2$ et une longueur de 2,5 à 4,0 cm. Les échantillons sont découpés dans les verres de TRC à l'aide d'une scie à disque diamanté BUELHER ISOMET 2000. Les faces sont ensuite rodées afin d'aplanir la surface du verre découpé. Les mesures ont été effectuées sur un dilatomètre NETZSH 402 EP (annexe 3). La montée en température s'effectue avec une rampe de $7,5^\circ\text{C.min}^{-1}$, de la température ambiante jusqu'à 650°C .

La mesure de la variation de volume molaire d'un verre en fonction de la température par dilatométrie permet de déterminer la température de transition vitreuse (T_g) et le coefficient linéaire de dilatation thermique (α). La figure I.4 met en évidence l'évolution du volume molaire en fonction de la température [ZAR82].

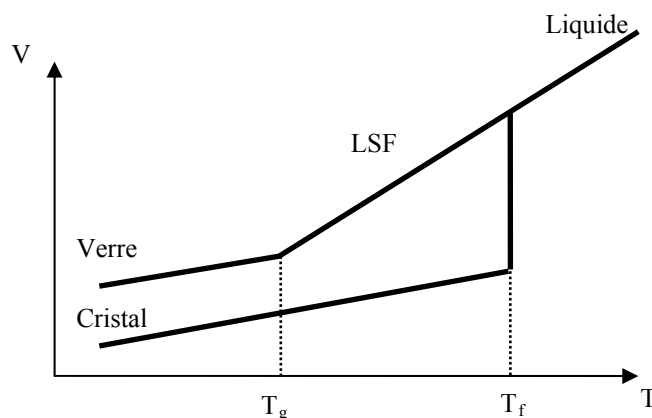


Fig.I.4 : Evolution du volume molaire d'un verre en fonction de la température.

Les courbes de dilatométrie montrent que α est linéaire uniquement dans l'intervalle de température 150-350°C (figure I.5). Ceci permet donc une comparaison du coefficient de dilatation thermique des différents verres (les corrections ont été effectuées en utilisant comme valeur du coefficient linéaire pour le support en alumine $\alpha=6,0.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 150 et 350°C).

Les verres de dalle, de cône et de tube noir et blanc possèdent des propriétés de dilatation thermique très semblables. D'une manière générale, on peut dire que les verres des différents tubes cathodiques ont un coefficient de dilatation thermique de l'ordre de $10,5.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 150°C et 350°C. A titre de comparaison, le verre sodocalcique de composition molaire $15\text{Na}_2\text{O}-10\text{CaO}-75\text{SiO}_2$, plus communément appelé verre à vitre, possède un coefficient de dilatation α (entre 20 et 300°C) de $9,35. 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Les verres pour lesquels $\alpha > 6,0.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ sont appelés des verres tendres. Au-delà de la résistance aux chocs thermiques, c'est surtout pour les soudures que la valeur du coefficient de dilatation est importante [SCH80].

Lors de la fabrication des tubes, la résistance aux chocs thermiques facilite énormément la réalisation des tubes de grandes dimensions et de structures complexes. De plus, cette valeur leur permet d'être employés dans les techniques de scellement verre-métal. Ils sont soudables à divers alliages comme les ferronickels ($\alpha_{[20-300^\circ\text{C}]} = 10,7.10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et les ferrochromes ($\alpha_{[20-300^\circ\text{C}]} = 9,5 \text{ à } 10,7.10^{-6} \text{ K}^{-1}$), mais également aux autres verres de dilatation proche [PAG65].

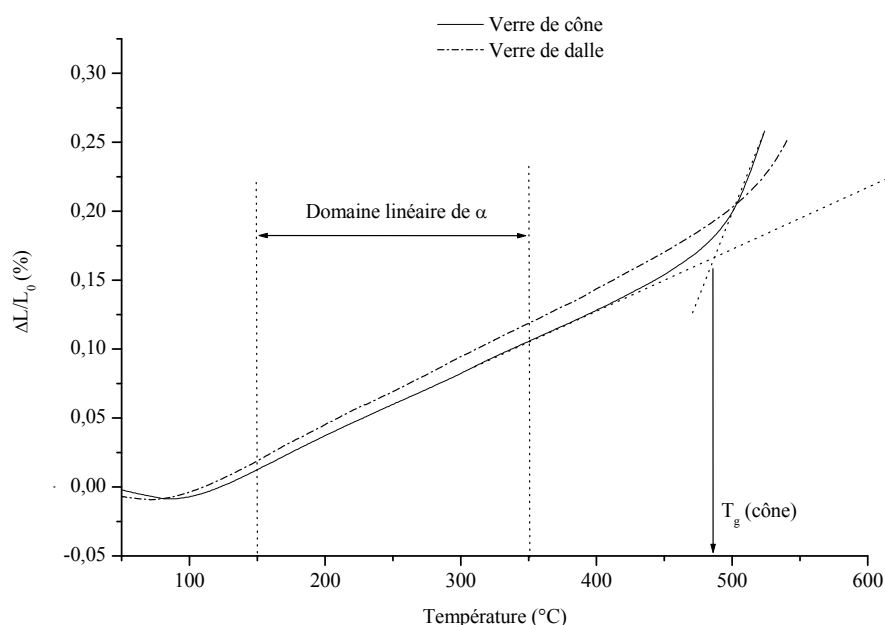


Fig.I.5 : Courbes de dilatométrie du verre de cône et du verre de dalle d'un TRC.

Le tableau I.4 regroupe l'ensemble des coefficients linéaire de dilatation thermique corrigés obtenus pour les différents types de verres de TRC dans le domaine 150-350°C.

Type de Moniteur	Fabricant	Type	Origine	α [10^{-6} K^{-1}]	
				Cône	Dalle
COULEUR	TOSHIBA	<i>M36LGE128X205</i>	Thaïlande	10,3 (5)	10,6 (4)
	MATSUSHITA	<i>M34JKD80X61</i>	Japon	10,3 (4)	10,9 (5)
	PANASONIC	<i>M34JKD80X61</i>	Japon	10,6 (5)	10,9 (4)
	SONY (TRINITRON)	<i>M41LKN15X</i>	Japon	10,3 (4)	10,9 (5)
	HITASHI	<i>M36LGE12X205</i>	Thaïlande	10,7 (5)	10,0 (5)
	SAMSUNG	<i>M34KRK55X03</i>	Corée	10,5 (5)	9,7 (4)
N&B	FIVRE	<i>V31-B1911T-W</i>	Italie	10,8 (5)	10,5 (4)
	GOLDSTAR	<i>350KTB4K (L)</i>	Corée	10,4 (5)	10,5 (4)
	PHILIPS	<i>M31-340LM/ED</i>	Taiwan	10,4 (5)	10,7 (5)
	CLINTON CORP.	<i>CE7911014K31GHLB</i>	Taiwan	10,8 (5)	10,0 (5)
MINITEL	ORION	<i>E 93 351 86</i>	Corée	10,7 (5)	10,4 (5)

Tab.I.4 : Coefficients linéaire de dilatation thermique obtenus pour différents types de verres de TRC.

Certains constituants apportent une contribution définie à l'effet de dilatation. Il existerait ainsi une possibilité de calculer, au moyen de formules additives, la dilatation en connaissant leur composition. Les premiers essais de calcul ont été faits par Winkelman et Schott dès le XIX^{ème} siècle [SCH80].

D'après ces calculs, le coefficient de dilatation α est donné par :

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n = \sum_i \alpha_i \cdot p_i \quad [\text{I.1}]$$

Dans cette formule, p_i représente le pourcentage en masse des différents oxydes et α_i représente pour chaque oxyde un facteur caractéristique. Ces valeurs sont fonctions de la concentration (p_i) des différents constituants du verre. Plus tard, d'autres auteurs ont calculé ces facteurs en partant de cette équation. Nous avons effectué le calcul théorique du coefficient de dilatation thermique des verres de TRC à partir des facteurs d'Appen [SCH80]. Ils s'appliquent également à l'équation [I.1] mais avec les concentrations exprimées en pourcentage molaire (%mol.).

Connaissant les pourcentages massiques des différents oxydes contenus dans les verres de dalle, cône et TRC noir et blanc, il est possible de calculer de manière empirique les valeurs de α .

Le tableau I.5 présente les valeurs des différents α_i utilisées d'après Appen. Ainsi, le coefficient de dilatation thermique théorique les différents verres de TRC couleur entre 20 et 400°C peuvent prendre les valeurs suivantes : pour un verre de cône couleur : $\alpha_{[20-400^\circ\text{C}]} = 10,59.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et pour un verre de dalle couleur : $\alpha_{[20-400^\circ\text{C}]} = 10,6.10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Bien que d'une part, le facteur d' As_2O_3 n'a pas été pris en compte dans le calcul et que d'autre part les valeurs expérimentales de α possèdent une incertitude (tableau I.4), la formule empirique de Winkelman et Schott donne une approche plus que satisfaisante du coefficient de dilatation dans la gamme de température et de composition étudiée.

Eléments	% poids	Masse molaire [g.mol ⁻¹]	Nombre de moles	% mol= p_i	$\alpha_i .10^{-8} \text{ K}^{-1}$ selon Appen
SiO₂	52,0	60,1	0,8652	65,5	3,8
Al₂O₃	4,0	102,0	0,0392	2,97	-3
Na₂O	6,8	62,0	0,1097	8,30	39,5
K₂O	7,8	94,2	0,0828	6,27	46,5
CaO	3,8	56,1	0,0677	5,12	13,0
MgO	1,8	40,3	0,0446	3,37	6,0
BaO	1,0	153,3	$6,52.10^{-3}$	0,49	20,0
SrO	0,5	103,6	$4,82.10^{-3}$	0,36	16,0
PbO	22,0	223,2	0,0985	7,46	13,0
TiO₂	0,05	79,9	$6,25.10^{-4}$	0,047	0,675
Sb₂O₃	0,25	291,6	$8,57.10^{-4}$	0,065	7,5
As₂O₃	0,01	197,8	$5,06.10^{-5}$	$2,55.10^{-5}$	-
Fe₂O₃	0,06	159,6	$3,76.10^{-4}$	0,028	5,5

Tab.I.5 : Pourcentages massiques et molaires des constituants d'un verre de TRC et valeurs des coefficients d'Appen [BOR95].

III.B.2.c. Température de transition vitreuse

Les températures de transition vitreuse des verres étudiés ont été déterminées à partir des courbes de dilatométrie. La température de transition vitreuse (T_g) correspond au changement

de pente sur la courbe (figure I.5) qui met en évidence la zone de transformation entre le verre solide et le liquide surfondu (LSF) (figure I.4).

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau I.6. Ces derniers montrent que les températures de transition vitreuse d'un même type de verre mais de marques différentes sont très proches.

Ainsi, la température de transition vitreuse du verre de dalle couleur ($\approx 520^\circ\text{C}$) est supérieure à celle du verre de cône couleur ($\approx 480^\circ\text{C}$), suivie de celle verre de TRC noir et blanc ($\approx 470^\circ\text{C}$). Cette différence s'explique par la composition chimique de ces différents verres. En effet, le cône contient du plomb qui agit comme un fondant et abaisse la température de transition vitreuse (la dalle ne contenant pas de plomb).

Type de Moniteur	Fabricant	Type	Origine	T _g [°C]	
				Cône	Dalle
COULEUR	TOSHIBA	M36LGE128X205	Thaïlande	476(4)	519(5)
	MATSUSHITA	M34JKD80X61	Japon	482(4)	513(4)
	PANASONIC	M34JKD80X61	Japon	492(4)	522(5)
	SONY (TRINITRON)	M41LKN15X	Japon	479(4)	519(4)
	HITASHI	M36LGE12X205	Thaïlande	492(4)	523(5)
	SAMSUNG	M34KRK55X03	Corée	477(4)	520(5)
N&B	FIVRE	V31-B1911T-W	Italie	469(4)	475(4)
	GOLDSTAR	350KTB4K (L)	Corée	472(4)	483(4)
	PHILIPS	M31-340LM/ED	Taiwan	478(4)	480(4)
	CLINTON CORP.	CE7911014K31GHLB	Taiwan	462(4)	467(4)
MINITEL	ORION	E 93 351 86	Corée	468(4)	469(4)

Tab.I.6 : Températures de transition vitreuse obtenues pour différents types de verres de TRC.

Le tube noir et blanc est composé de peu de silice (formateur de réseau) par rapport au TRC couleur. Il contient donc davantage d'oxydes intermédiaires (Al_2O_3) ou d'oxydes modificateurs de réseau (BaO , Fe_2O_3) qui vont abaisser la température de transition vitreuse.

Bien que les compositions des verres de dalle et de cône du TRC N&B soient identiques, comme cela a été montré par microsonde de Castaing, on constate une différence entre les températures de transition vitreuse. On peut expliquer cela par la différence de géométrie entre les verres (épaisseur, ...) et par la vitesse de trempe qui dépend en premier lieu du volume de l'échantillon, dans notre cas le verre [ZAR82].

Les verres de cône et de dalle ont, d'un point de vue thermodynamique, un comportement liquide à partir de la température de transition vitreuse. A partir de cette température, $T > T_g$, la viscosité du verre diminue. La température pour laquelle les verres de cône et de dalle présentent une viscosité minimale se situe aux environs de 1450°C.

IV. Choix de la filière de valorisation : la mousse de verre

IV.A. Etat de l'art des différentes filières de valorisation

Il existe deux possibilités de valorisation des verres de TRC :

- En boucle fermée : on réutilise les verres pour refabriquer des TRC,
- En boucle ouverte : on forme un matériau à base du verre pour des utilisations autres que celles des TRC.

IV.A.1. Valorisation en boucle fermée

IV.A.1.a. Valorisation des verres de cône en boucle fermée

Le recyclage des verres de cône en boucle fermée est envisageable puisqu'il est possible d'incorporer jusqu'à 50 % de matières recyclées (verre de cône concassé appelé calcin) dans les matières vierges et cela d'autant plus que la fourchette de composition du verre de cône est variable à 10 % près, ce qui permet d'ajuster la composition finale avec de la matière vierge. De plus, la boucle fermée possède de nombreux avantages sur le plan industriel. En effet, l'utilisation de calcin est nécessaire dans les fours verriers pour assurer une fusion de qualité. Elle a un avantage écologique non négligeable car la réaction endothermique nécessaire à la vitrification à partir de matières premières vierges est déjà réalisée, ce qui entraîne [DES94] :

- une économie d'énergie : 50 m³.tonne⁻¹ de gaz naturel,
- une diminution d'émission de CO₂ de 280 kg.tonne⁻¹.

Les compositions variables en fonction des différents fabricants ne facilitaient pas le recyclage. Pour y remédier, les principaux producteurs de tubes à rayons cathodiques (Philips, Schott, Samsung et Thomson) ont standardisé la composition de leur verre.

Cette filière de recyclage en boucle fermée est utilisée, à ce jour, par les sociétés Schott et Philips qui introduisent du verre de cône de TRC dans la fabrication des verres de cône [SCH].

IV.A.1.b. Valorisation des verres de dalle en boucle fermée

Le recyclage du verre de dalle en boucle fermée est techniquement difficile à réaliser. En effet, les exigences sur la composition du verre sont beaucoup plus importantes que pour les cônes, il existe une très grande variété de formulation et les tris sont complexes et onéreux ; seul Schott recycle le verre de dalle en boucle fermée mais en facturant l'acheminement de la matière première [MEY02b].

Une technique développée depuis peu, le « Wet-scrubbing » (lavage hydraulique), permet la valorisation des verres de cône et de dalle en boucle fermée [LEE02a]. Elle est présentée comme performante et n'engendrant pas de pollution, le verre est ensuite réutilisé par les manufacturiers.

IV.A.2. Valorisation en boucle ouverte

IV.A.2.a. Valorisation des verres de cône en boucle ouverte

Il existe trois voies possibles de recyclage du verre de cône en boucle ouverte. Ces filières de valorisation peuvent également s'appliquer au verre de dalle :

→ L'extraction du Plomb

C'est le procédé actuellement utilisé par la Société de Traitement Chimique des Métaux (STCM), qui consiste à récupérer en partie le plomb issu des verres et des batteries. Cependant, le plomb issu des verres de TRC n'est pas totalement extrait par ce procédé.

→ La scorification [FAU93]

La scorification consiste à l'élaboration d'un sous-produit de l'affinage métallurgique ayant une composition en silicate. Les scories pourront être utilisées comme matériaux abrasifs.

Dans ce procédé, le verre de TRC est utilisé comme agent d'affinage dans les fours d'affinage du cuivre et du plomb de récupération :

- *Cuivre* : les TRC sont utilisés tels quels, sans dépollution, en substitution d'environ 50% de la charge de silice.

La capacité d'utilisation est relativement limitée, 3 à 4 000 tonnes.an⁻¹ en France et 30000 tonnes.an⁻¹ pour l'ensemble de l'Europe. Par ailleurs, la contribution demandée par les affineurs est loin d'être négligeable, de l'ordre de 300 euro.tonne⁻¹.

- *Plomb* : problème très voisin de celui du cuivre si ce n'est que les affineurs demandent un verre défermé et dépollué et qu'ils préfèrent le verre de cône. Les contributions peuvent être sensiblement inférieures dans ces conditions. Les quantités sont de quelques milliers de tonnes.an⁻¹.

En sachant que, les estimations sur les quantités de verre (provenant de télévisions, ordinateurs personnels et Minitel) à traiter en France seraient de 75 000 tonnes.an⁻¹ en l'an 2000, et de 77 000 tonnes.an⁻¹ en 2002, ce procédé ne peut pas constituer à lui seul une solution envisageable [DES94]. De plus, il est peu intéressant sur le plan économique.

Ce procédé de scorification a été employé par les sociétés APROMETAL (France, 75), METALEUROP (France, 94) et UNION MINIERE SA (Belgique). Il n'existe plus actuellement.

→ Réduction globale de tous les métaux lourds

Les deux méthodes précédentes s'inspirent des procédés de traitements pyrométallurgiques qui sont basés sur la réduction des contaminants métalliques par le carbone à haute température. Cependant ces procédés ne donnent pas entière satisfaction dans la mesure où ils sont coûteux, difficiles à mettre en œuvre et ne permettent pas la récupération de tous les métaux valorisables.

La société CERNIX ACERINOX SA (France) a breveté en 1997 un procédé de traitement des déchets contenant des contaminants métalliques au moyen d'un réducteur [TUR98].

Le but de ce procédé est de traiter les déchets contenant des contaminants métalliques, sous forme de métaux modifiés par du carbone, de l'oxygène, du phosphore ou du soufre, en vue de leur inertage et de la récupération des métaux pour une valorisation.

Ce procédé est caractérisé par les opérations suivantes :

- 1ère étape : *Mélange des réactifs*

Les déchets à l'état pulvérulent sont mélangés avec un réducteur ionique en milieu liquide inerte, en particulier du verre fondu, et un complément de charge minérale de vitrification à base de silice et/ou d'alumine. Ce dernier ajout n'est pas nécessaire si les déchets en contiennent déjà en quantité suffisante.

De plus, cette charge minérale peut être apportée par d'autres déchets à traiter comme les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères ou les calcins verriers rebutés. Le réducteur est choisi dans le groupe comprenant les nitrures, les sulfures, les hydrures et les carbures (les carbures étant préférés). La granulométrie du mélange pulvérulent est comprise entre 0,5 et 200 μm .

De ce fait, la surface de contact entre les déchets et les réactifs est grande, et permet ainsi d'augmenter le rendement de la réaction. Le réducteur est ajouté en excès par rapport aux contaminants métalliques afin d'augmenter la probabilité de réduction des oxydes métalliques. De plus, la formation de la phase vitreuse est ainsi facilitée.

- 2ème étape : *La réaction*

On effectue la fusion du mélange jusqu'à l'obtention d'une phase vitreuse résistante à la lixiviation et d'une phase métallique.

Le mélange est porté à une température comprise entre 1200 et 1600 °C pendant 15 minutes.

C'est une réaction en phase liquide entre les cations métalliques ($\text{Me}^{\delta+}$) présents dans les déchets et les ions réducteurs (R^{n-}).



Avec $\text{Me} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Ti}, \text{Ag}$ et Pb .

L'utilisation de carbures, en tant que réducteur, présente l'intérêt de donner lieu à la formation de carbone graphitique, c'est à dire d'un composé solide, thermodynamiquement stable. Ce composé sera essentiellement présent dans la phase vitreuse. En revanche, l'utilisation de

nitrides, de sulfures ou d'hydrures conduit à des dégagements gazeux d'azote, de soufre ou d'hydrogène.

La réaction d'oxydo-réduction d'ions métallique par des ions carbures est la suivante :



Quelques exemples de réduction d'oxydes métalliques par le carbure de calcium :



Après la réaction, le procédé peut donner lieu :

- soit à l'obtention d'un « substrat » vitreux à la surface duquel migre une couche métallique,
- soit à l'obtention d'un véritable matériau biphasé comportant une phase métallique et une phase amorphe.

Les déchets comportant plusieurs métaux peuvent donner lieu à la formation d'une ou plusieurs phases métalliques plus ou moins complexes.

Le traitement est réalisé sous atmosphère inerte (argon ou azote) exempte d'oxygène ou d'eau, afin d'éviter toute réaction parasite d'oxydation.

- 3^{ème} étape : *Séparation des deux phases*

Au bout d'un certain temps, en raison de la différence de densité entre les deux phases, on observe généralement l'apparition de la phase métallique au fond du réacteur. La séparation peut alors être effectuée par flottaison ou centrifugation. On obtient deux phases solides; une phase amorphe qui est inerte et une phase métallique qui pourra être recyclée.

Ce procédé peut être utilisé pour traiter les déchets sidérurgiques, les résidus des fumées d'incinération d'ordures ménagères, les catalyseurs de pot d'échappement de voitures, les tubes cathodiques à base de plomb... Donc, ce procédé peut représenter une filière à envisager.

IV.A.2.b. Valorisation des verres de dalle en boucle ouverte

Le recyclage du verre de dalle en boucle ouverte semble plus envisageable que celui du cône qui possède un pourcentage en oxyde de plomb élevé.

De plus, du fait des propriétés intéressantes du verre issu des tubes à rayons cathodiques, il existe de nombreuses possibilités de recyclage en boucle ouverte.

- Fabrication de microbilles de verre pour objets réfléchissants pour la route

Le verre issu des tubes cathodiques est transparent et présente un haut pouvoir réfléchissant. Il pourrait donc être utilisé pour la signalisation routière. Mais, du fait de sa composition chimique, il faut lui faire subir un traitement avant sa réutilisation, ce qui augmente le coût de fabrication des microbilles [FIE96].

- Recyclage en fibre de verre

La valorisation du verre de dalle en fibre de verre pourrait être une filière en boucle ouverte industriellement faisable.

Cependant, plusieurs critères font que cette voie n'est pas la plus prometteuse :

- composition chimique du verre de dalle : en effet, la fabrication de fibre de verre nécessite un gisement de composition constante (faible tolérance à la variation de la composition chimique).
 - la fabrication de fibre de verre se fait à 1100°C : dégagement de vapeur toxique dû à la présence des métaux lourds.
 - procédé utilisant peu de verre usagé [CER98].
- Utilisation pour les matériaux de construction : matériau de substitution du sable ou verre expansé

Le verre le TRC se prête particulièrement bien à une utilisation en tant que matériau de substitution du sable dans les produits manufacturés pour la construction de type parpaings ou conduites. Le verre doit être déferré et dépollué. Il reste à vérifier qu'il n'y a pas de risque de pollution à long terme.

Les quantités sont forcément importantes, mais c'est une solution coûteuse par rapport aux matériaux classiques.

Une application extrêmement intéressante est celle développée par la société MISAPOR SA. (Suisse) qui a mis au point un procédé breveté de fabrication de verre cellulaire (mousse de verre) à partir de verre dépollué et défermé [DUR88]. Pour des raisons de lixiviation MISAPOR SA. n'utilise dans son procédé que du verre blanc auquel est ajouté quelques 2 à 3% de verres de dalles issus des TRC.

Les applications de ce produit sont nombreuses :

- matériau d'isolation thermique,
- remblai pour la construction routière,
- support de fondation
- ...

D'autres sociétés se sont orientées dans la fabrication de matériau expansé comme par exemple la société française CERNIX qui possède un procédé breveté (fabrication matériaux expansés sous forme de granules à partir de verre) [GAR98] et ISOVER filiale de SAINT-GOBAIN [GAR81].

- Utilisation dans les céramiques

Le verre de dalle peut être utilisé dans la fabrication ou l'émaillage des céramiques. Le verre doit être dépollué, défermé et broyé. Cette filière permet de valoriser peu de matière, quelques milliers de tonnes par an [DES94].

- Utilisation dans les tuiles en terres cuites

Le verre de dalle pourrait être incorporé dans la fabrication des tuiles en terre cuite. Ceci permettrait de fermer les pores et ainsi de rendre ces tuiles quasiment ingélives. Cette filière n'est pas exploitée.

- Vitrification des déchets

Le verre de tube cathodique peut être utilisé pour l'élimination des déchets spéciaux par vitrification. Ces procédés permettent évidemment une très grande stabilité des produits

destinés à l'enfouissement. Ils seraient utilisés en substitution des bétons qui eux ne constitue qu'un enrobage. Ils sont très performants pour des déchets dangereux tels que les déchets hospitaliers, les Résidus des Fumées des Incinérateurs des Ordures Ménagères (REFIOM), mais aussi coûteux en investissement et fonctionnement.

De ce fait, ils sont donc peu adaptés aux TRC pour lesquels il faut développer des solutions de valorisation plus économiques. Cependant, d'après le rapport du Centre de Recherches et d'Essais pour l'Environnement et le Déchet (CREED), la vitrification semblait être la filière la plus satisfaisante [GUY97].

- Valorisation en verre de cône

Les verres de dalle et de cône sont incorporés comme calcin dans les fours de fabrication de verre de cône. Ce procédé breveté de PHILIPS permet l'introduction jusqu'à 50 % de produits recyclés. Il permet une économie de matière première (de plomb en particulier). De plus, le nouveau verre de cône présente de bonnes caractéristiques physiques et chimiques dues à la présence de verre de dalle dans sa formulation [PIE98].

L'entreprise SCHOTT (Allemagne) utilise ce procédé pour la fabrication de leurs verres de cône de TRC.

IV.B. Valorisation en mousse de verre : intérêts et applications

Suite à l'état des lieux des différentes filières de valorisation, celle qui nous a semblé la plus prometteuse est la transformation des verres de TRC en **verre cellulaire** ou encore appelé **verre expansé** ou encore **mousse de verre**.

Cette filière semble prometteuse d'un point de vue technologique car elle permettrait de valoriser l'ensemble du gisement de verre de dalle et de cône, l'étude effectuée sur la caractérisation du gisement de TRC ayant montré qu'il était envisageable de recycler l'intégralité du gisement, et prometteuse d'un point de vue économique car à priori peu coûteuse à mettre en œuvre.

En effet, le procédé de fabrication développé par MISAPOR SA. ou par CERNIX montre que ce dernier est techniquement et commercialement aisé à mettre en œuvre, ce qui est un critère de choix de filière de valorisation. Ce procédé fera l'objet d'une description plus détaillée dans le chapitre 2.

A ce jour, plusieurs types de mousse de verre sont commercialisés sous différents noms comme par exemple, Foamglas (fabriquée par Pittsburgh Corning), Misapor (fabriquée par MISAPOR SA.). Les applications actuelles de ces mousses de verre sont les suivantes :

- Matériaux d'isolation thermique, phonique, électrique...
- Remblai pour la construction routière,
- Support de fondation,
- Couche de drainage et d'isolation d'installations sportives (patinoires, tennis),
- Enrobage des canalisations d'eau...

A titre d'exemple, le tableau I.7 met en évidence une comparaison des propriétés de la mousse de verre et de la mousse la plus utilisée sur le marché aujourd'hui : la mousse de polyuréthane (PU) [BOS80, REY91].

Mousse de verre « MISAPOR »	Mousse de polyuréthane (PU)
état rigide uniquement	état rigide, souple ou intermédiaire
Léger : $\rho = 0,16 \text{ à } 0,6 \text{ g.cm}^{-3}$	Léger : $\rho = 0,015 \text{ à } 0,8 \text{ g.cm}^{-3}$
Bonne résistance à la compression :	Assez bonne tenue à la compression :
$\sigma = 1,0 \text{ à } 9,0 \text{ N.mm}^{-2}$	$\sigma = 0,2 \text{ N.mm}^{-2}$
Isolation phonique	Isolation phonique
Coefficient de conductibilité thermique	Coefficient de conductibilité thermique :
$\lambda = 0,055 \text{ à } 0,091 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$\lambda = 0,016 \text{ à } 0,035 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Tenue thermique : jusqu'à 600°C	Tenue thermique : -40 à +80 °C
Ininflammable	Combustible
Inaltérable au vieillissement	Assez bon comportement au vieillissement
Imperméable à l'eau, résistant aux	Imperméable à l'eau de mer, résistant aux
hydrocarbures, aux insectes et aux rongeurs	hydrocarbures
Possibilité d'extrusion puis cuisson	Possibilité de moulage in situ (injectable)
Prix : $0,3 \text{ à } 2,5 \text{ €.kg}^{-1}$	Prix : $1 \text{ à } 2,5 \text{ €.kg}^{-1}$

Tab.I.7 : Comparaison mousse de verre (MISAPOR) et mousse de polyuréthane.

Ces deux matériaux possèdent des propriétés similaires légèreté, imperméabilité, excellentes propriétés d'isolation thermiques et phoniques. Les deux principaux avantages de la mousse de verre par rapport au PU expansé sont la tenue au feu et son inertie chimique.

V. Etat de l'art sur les processus d'élaboration de verre expansé

Après avoir étudié la filière de valorisation qui semblait être la plus prometteuse nous allons faire un tour d'horizon sur différents procédés de fabrication de matériaux à structure cellulaire, qui depuis de nombreuses années a donné lieu à de nombreuses inventions brevetées. Cet état de l'art nous permettra par la suite de mettre en place un procédé de fabrication à notre matériau.

V.A. Procédé SAINT-GOBAIN [SAI35]

Le procédé de fabrication du verre multicellulaire consiste à placer, dans un moule, un mélange de substances réductrices en poudre avec du verre broyé, de préférence alumineux, contenant un excès de sulfate alcalin ou alcalino-terreux, de sorte qu'à la température de plasticité du verre, 800-900°C, les substances réductrices décomposent le sulfate en produisant des bulles de gaz sulfureux qui restent occluses dans le mélange par suite de la grande viscosité du verre.

Les divers modes de réalisation du procédé en fonction des substances réductrices utilisées sont les suivants :

- Mélange de 70% en masse de poudre de verre avec 30% en masse de carborundum, obtention d'un produit dont la densité apparente atteint 0,35 [GOO93].
- Mélange de poudre de verre (90% en masse) avec un mélange de blanc de silice (3% en masse), de sulfate de soude (6% en masse) et de charbon (1% en masse), de sorte qu'aux environs de 850°C, la silice réagisse sur le sulfure de sodium, issu de la réduction du sulfate de soude par le charbon ; obtention d'un produit de densité égale à 0,45.
- Mélange de particules de verre avec du « talc » (silicate de magnésie hydraté) ; aux environs de 850°C, le silicate se déshydrate libérant de la vapeur d'eau permettant le gonflement de la masse de verre devenu plastique.
- Mélange de verre pulvérisé avec des grains de Kieselguhr (farine fossile silicieuse permettant l'absorption de liquides particulièrement réactifs ou sensibles) dont les pores très petits retiennent énergiquement de l'air et de la vapeur d'eau, de manière que ces gaz occlus se dégagent, aux environs de 900°C, dans le verre plastique qui les garde emprisonnés.

V.B. Procédé ISOVER - SAINT-GOBAIN [GAR81]

Le procédé mis en œuvre par Isover – Saint-Gobain concerne la fabrication de produits expansés en verre. Les produits expansés peuvent être des matériaux cellulaires, tel que les mousses de verre, des microsphères creuses ou encore des granulats avec éclatement superficiel du produit multicellulaire. Les microsphères, utilisées pour alléger certaines matières plastiques, matériaux ou alliages, peuvent être fabriquées suivant deux procédés:

- Pulvérisation en fines gouttelettes d'une solution silicatée, gouttelettes préalablement séchées puis vitrifiées (procédé nommé « gel route »).
- Elaboration à basse température d'un verre contenant un gaz dissous en quantité assez importante, puis après broyage et tamisage du verre, désolubilisation du gaz, par traitement thermique à haute température (1100 – 1400°C) dans une atmosphère adéquate, gaz qui sert d'agent d'expansion pour le grain de verre ramolli. Les gaz pouvant subir un traitement chimique sont limités à O₂, SO₂, H₂O, F₂, CO₂ et H₂.

C'est à ce second type de fabrication que se rattache l'invention. Le procédé est basé sur l'emploi d'un verre nitruré (contenant au moins 0,2% en masse d'azote). La désolubilisation du gaz, azote, se fait au contact de vapeur d'eau permettant ainsi le phénomène d'expansion du verre.

V.C. Procédé CERNIX

Il est composé en fait de trois inventions :

La première concerne la fabrication d'un aluminosilicate massif cristallisé à structure expansée [LAU86]. Les différentes étapes de ce procédé sont les suivantes :

- Broyage du verre industriel,
- Addition de nitrure à base d'aluminium (AlN) à raison de 0,1% à 20% en masse par rapport à la masse du broyat de verre industriel,
- Mélange du broyat et du nitrure ainsi additionné,
- Oxydation du nitrure au sein dudit mélange par chauffage à une température de 800 à 1000°C, pendant environ 1 heure,
- Refroidissement et récupération de l'aluminosilicate cristallisé expansé.

La seconde concerne le procédé de fabrication d'un aluminosilicate monolithique expansé à double porosité ouverte [GAR95]. Ce procédé implique les opérations suivantes :

- Broyage du verre,
- Mélange de poudre de verre et 0,5% à 5% en masse de poudre de nitrure d'aluminium,
- Oxydation du nitrure par le verre, par chauffage pendant plus de 5 heures à une température comprise entre la température de Littleton (température de ramollissement [ZAR82]) et la température de travail du verre,
- Refroidissement et récupération du matériau expansé.

De façon plus approfondie, le nitrure d'aluminium, introduit à hauteur de 1,75% en masse, réagit avec les oxydes métalliques entrant dans la composition du verre, tels que Fe_2O_3 , MnO , Na_2O , K_2O . Cette réaction entraîne un dégagement d'azote créant ainsi une porosité ouverte. En fonction de la composition du verre, il peut être avantageux d'ajouter au mélange verre – AlN un oxyde métallique, tel que Fe_2O_3 à hauteur de 2,5% en masse, qui permettra de diminuer la viscosité du mélange et donc de favoriser son expansion.

Enfin, la troisième concerne la fabrication de matériau expansé sous forme de granules, à partir de verre [GAR98]:

- Broyage de verre industriel,
- Mélange de poudre de verre et de poudre de nitrure d'aluminium (AlN) avec un liant,
- Granulation du mélange,
- Cuisson des granulés à une température comprise entre 700 et 1200°C,
- Refroidissement et récupération des granulés.

V.D. Procédé MISAPOR SA. [DUR88]

Le procédé MISAPOR SA. concerne la fabrication d'une mousse de verre à partir de verre de récupération. Le verre (verre à vitre, verre bouteille,...) est préalablement broyé et on y ajoute 2% en masse de verre de dalle de tube à rayon cathodique ainsi qu'un activateur minéral constitué de carbure de silicium (SiC), d'oxyde de magnésium (MgO) et de carbone sous forme de suie. Le traitement thermique est effectué entre 750 et 950°C pendant environ 15 minutes. Le dégagement gazeux issu de la réaction et permettant la réalisation de la structure cellulaire est un dégagement de dioxyde de carbone (CO_2) et de monoxyde de carbone (CO).

V.E. Récapitulatif (tableau I.8) des différents procédés de fabrications de matériaux à structures cellulaires.

<u>Procédé</u>	<u>Type de Verre</u>	<u>Réducteur</u>	<u>Oxydant</u>	<u>Température de synthèse</u>	<u>Tps de synthèse</u>	<u>Remarques</u>
SAINT-GOBAIN [SAI35]	Verre alumineux contenant un excès de sulfure alcalin ou alcalino-terreux	Charbon, Matière carbonée quelconque, Carbures (carborundum, silicium, ferro-silicium)	-	800-900°C	NC	
ISOVER SAINT-GOBAIN [GAR81]	Verre nitruré (contenant au minimum 0,2% d'azote)	Désolubilisation de l'azote par la vapeur d'eau		1100 – 1400°C	NC	Ø grains < 50µm : µsphères monocellulaires Ø grains > 50µm : µsphères multicellulaires
CERNIX [LAU86]	Verre de récupération (verre bouteille ou verre à vitre)	AIN 0,1 – 20% w.t.	-	900°C (20-900°C = 90min.)	60min.	Utilisation d'un four à moufle
CERNIX [GAR95]	NC	AIN	Fe ₂ O ₃	NC	NC	l'ajout d'un oxydant se fait en fonction de la composition du verre
CERNIX [GAR98]	Verre de récupération Ø ~ 50 µm %fct de la composition du verre	AIN : Ø < 50 µm % varie en fct de la composition du verre (1 – 4% w.t.)	-	~ 1000°C	5-30 min	Utilisation de gomme arabique
MISAPO R SA. [DUR88]	Verre de récupération (verre à vitre, bouteille,...) et ajout de 2% de dalle de TRC	Mélange SiC – MgO - C (sous forme de suie)		750 – 950°C	~ 15 min	Dégagement de CO ₂ et CO

Tab.I.8 : Caractéristiques des procédés de fabrication des matériaux à structure cellulaire existants.

VI. Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter la problématique (lois et décrets interdisant, à court terme, la présence de TRC en décharge de classe 1 renommée CET) et de décrire brièvement les filières de valorisation possibles pour les verres de tubes à rayons cathodiques.

A ce jour, peu de personnes se sont penchées sur cette problématique. Les pays économiquement riches ont déplacé leur propre problème de pollution informatique, en exportant leur matériel hors d'usage vers les pays en voie de développement d'Asie ou d'Afrique. Dans ces pays, dont les dirigeants sont peu regardants quand aux risques encourus, on constate déjà de nombreux désastres sanitaires et environnementaux causés par l'entassement et le pseudo recyclage de ces déchets [RFV02, ZDN02].

L'étude sur les verres de tubes à rayons cathodiques nous a permis de montrer qu'il y avait peu de différences entre les caractéristiques physico-chimiques (température de transition vitreuse, coefficient de dilatation linéaire, ...) d'un fabricant de verre de TRC à l'autre. Ces grandeurs dépendant directement de la composition du verre, la valorisation du gisement dans son ensemble semble donc possible, sans avoir à tenir compte du type de verre et de son fabricant.

Le tableau I.9 présente un récapitulatif des diverses propriétés du verre qui nous ont permis de conclure quant à une valorisation du gisement dans son ensemble.

Après avoir fait le point sur l'état de l'art des différentes filières de valorisation, il nous a semblé prometteur de valoriser le verre de TRC en mousse de verre, matériau qui pourra être destiné à diverses applications.

L'état de l'art, effectué en fin de chapitre, nous a permis de mettre en évidence les différents procédés de fabrication de verre cellulaire. A partir de ce dernier, on pourra s'appuyer par la suite sur un procédé existant en s'affranchissant des closes du brevet qui le protègent.

Type de verre	Composition moyenne			Coeff. de dilatation linéaire α (10^{-6} K^{-1})	Temp. de transition vitreuse T_g ($^{\circ}\text{C}$)
	PbO	BaO	SrO		
Dalle couleur	0 – 3	9 – 11	6 – 10	9,7 (4) – 10,9 (5)	513 (4) – 523 (5)
Cône couleur	19 – 23	0 – 2	0 – 1	10,3 (4) – 10,7 (5)	476 (4) – 492 (4)

Tab. I.9.: Tableau récapitulatif des propriétés des verres de dalle et de cône (les compositions sont indiquées en % massique).

CHAPITRE II

Processus d'élaboration de la mousse de **verre**

I. Introduction

A travers le chapitre précédent, nous avons présenté les différentes filières possibles de recyclage des verres de TRC. Parmi elles, la fabrication de verre expansé nous a semblé être la plus prometteuse. C'est donc suite à ce travail que se place ce chapitre consacré à l'étude du verre expansé.

Dans une première partie, le procédé de fabrication de la mousse de verre qui fera l'objet de nos investigations sera développé.

Ce procédé ne pourra être validé que si les tests de lixiviation mettent en évidence des fractions d'éléments lourds relargués, qui se trouvent dans le lixiviat, dans des concentrations en deçà des normes européennes en vigueur. Ces tests feront l'objet d'une deuxième et dernière partie.

II. Procédé de fabrication

A travers cette première partie, nous allons développer le procédé de fabrication mis au point au laboratoire pour la fabrication de matériaux à structure cellulaire.

II.A. La matière première

Le procédé de fabrication retenu pour l'élaboration de notre matériau à structure cellulaire nécessite la présence de poudre de verre et d'un réducteur, à savoir le nitrure de titane ou le carbure de silicium.

II.A.1. La poudre de verre

Les verres de TRC, préalablement séparés en verre de cône et de dalle, sont réduits à l'état pulvérulent par concassage puis broyage. Le concassage est effectué manuellement de sorte que les morceaux de verre soient de dimensions adaptés au broyeur (0,5 à 1,5 cm³).

Le broyeur à mortier utilisé est de type Retsch RM100. Cette étape est suivie par un tamisage, tamis de type Retsch AS 200 Basic, effectué à l'aide d'une série de tamis normalisés, norme AFNOR NFX 11504. La maille des tamis utilisés vont de 1mm à 63µm. On obtient ainsi une poudre de granulométrie inférieure ou égale à 63µm.

II.A.2. Le réducteur

II.A.2.a. Le nitrure de titane (TiN)

La poudre de nitrure de titane utilisée est produite par la société Alfa Aesar (référence 014510). La pureté de la poudre est de 99,8% et la masse volumique est de $5,22 \text{ g.cm}^{-3}$. La granulométrie de cette poudre est inférieure à $10 \text{ }\mu\text{m}$.

II.A.2.b. Le carbure de silicium (SiC)

La poudre de carbure de silicium utilisée est produite par la société Aldrich Chemical Company (référence 409-21-2). Sa masse volumique est de $3,23 \text{ g.cm}^{-3}$. La granulométrie de cette poudre est inférieure à $63 \text{ }\mu\text{m}$.

II.A.3. L'oxydant

L'oxydant utilisé pour la fabrication de verre expansé est l'oxyde de magnésium (MgO). Cet oxyde est déjà présent dans le verre en tant que modificateur de réseau dans les proportions 0,2% en masse dans le verre de dalle couleur et 1,8% en masse dans le verre de cône couleur (cf. chapitre I, §.III.B.1, tableau I.2).

La poudre d'oxyde utilisée est produite par la société Aldrich Chemical Company (référence 1309-48-4). Sa masse volumique est de $3,58 \text{ g.cm}^{-3}$.

II.A.4. Détermination de la distribution des tailles de particules

Afin de valider les informations concernant la taille des particules des poudres entrant dans la préparation des mousses de verre, il a été effectué des mesures de granulométrie par granulométrie laser.

Le granulomètre utilisé est de type Malvern Instruments avec module Hydro 2000MU couplé à un logiciel de traitement des données Mastersizer 2000. Les poudres analysées sont le carbure de silicium, le nitrure de titane et les poudres de verre, poudre de verre de cône et poudre de verre de dalle. Le dispersant utilisé pour ces essais est l'eau, il n'a pas été nécessaire d'utiliser un défloculant.

La figure II.1 met en évidence la distribution des tailles des particules des différentes poudres analysées.

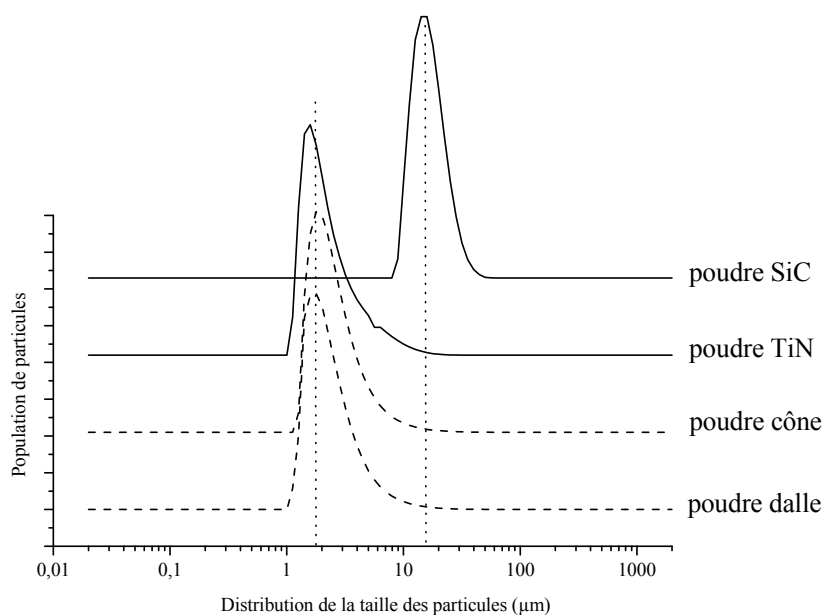


Fig.II.1 : Distributions de taille de particules en fonction de leur population pour SiC, TiN, cône et dalle.

Le tableau II.1 permet d'exploiter les courbes de la figure II.1 et de montrer l'écart entre la granulométrie mesurée par cette technique et la granulométrie annoncée par les fabricants de poudre.

	10% des particules	50% des particules	90% des particules	Taille de particules annoncées
Poudre SiC	10,6 µm	15,0 µm	23,4 µm	< 63µm
Poudre TiN	1,3 µm	1,9 µm	4,6 µm	< 10µm
Poudre cône	1,4 µm	2,1 µm	4,5 µm	< 63µm
Poudre dalle	1,3 µm	2,0 µm	4,2 µm	< 63µm

Tab.II.1: Résultats des populations de particules en µm.

Le tableau II.1 montre d'une part que les granulométries des poudres des verres de cône et de dalle sont très proches l'une de l'autre. D'autre part, les résultats concernant les réducteurs vérifient bien les données annoncées par les fabricants de poudres à savoir que la granulométrie du carbure de silicium est inférieure à 63µm avec une distribution moyenne de

tailles de particules de $15\mu\text{m}$ et que la granulométrie du nitrure de titane est inférieure à $10\mu\text{m}$ avec une distribution moyenne de tailles de particules de $2\mu\text{m}$.

D'un point de vue bibliographique, on a peu d'information concernant la granulométrie des poudres de verre et de réducteur (tableau II.1). Seul un des trois brevets CERNIX fait état d'une granulométrie d'environ $50\mu\text{m}$ pour la poudre de verre et de moins de $50\mu\text{m}$ pour le réducteur [GAR98]. De ce fait, l'importance de la granulométrie de ces poudres n'a pas été étudiée mais il a été montré que pour des poudres de granulométrie inférieure à $15\mu\text{m}$ il y avait peu d'influence sur la réalisation des mousses cellulaires et notamment sur la porosité.

Pour des granulométries supérieures à $15\mu\text{m}$, il a été constaté une diminution significative de la porosité en fonction de la taille des particules [TAS91]. Dans notre étude, on se placera dans le cas de particules dont la taille est inférieure à $15\mu\text{m}$, résultats confirmés par granulométrie laser.

II.B. Etapas de fabrication

Les étapes de fabrication du verre expansé sont présentées dans le synoptique de la figure II.2. Ce dernier permet d'avoir un aperçu général du processus d'élaboration mais il convient de développer chaque étape de façon plus précise.

II.B.1. Démantèlement du moniteur – Séparation du cône et de la dalle

Afin de permettre un recyclage du verre de tube à rayon cathodique, il est indispensable de séparer les différentes pièces qui composent le moniteur par catégories de matériaux de façon à isoler le verre de tube. Cette étape de séparation est mise en évidence figure I.1 (cf.chapitre I, §.II.A). Verre, plastique, câbles et cartes sont séparés dans cette étape.

Ensuite, il est nécessaire de séparer le verre de dalle du verre de cône. Pour cela, il est utilisé une machine de type « Vycor » permettant par choc thermique (à une température légèrement supérieure à la température de transition vitreuse du verre) une coupure fine et précise. La séparation est effectuée juste en dessous de la jointure cône - dalle, de sorte à ne pas introduire de plomb dans la partie verre de dalle.

Le verre est alors nettoyé des luminophores, qui recouvrent la partie interne du verre de dalle, par aspiration puis il est retiré le cache interne en aluminium. Le verre de cône est séparé au niveau du col du canon à électrons, de sorte qu'en fin de démantèlement il ne reste plus que le verre de cône d'un côté et le verre de dalle de l'autre côté.

II.B.2. Préparation du mélange pulvérulent

Le verre est concassé puis broyé, de façon indépendante, jusqu'à obtention d'une poudre fine (cf. §.III.A.1). L'étape de tamisage permet d'obtenir une poudre de granulométrie inférieure à 63 μm . À cette poudre de verre, on ajoute le réducteur qui peut être soit le nitrure de titane soit le carbure de silicium et un oxydant qui est dans les deux cas l'oxyde de magnésium. Le réducteur est introduit dans des proportions allant de 1 à 30% massique, et l'oxydant est introduit en respectant un rapport % oxydant / % réducteur = 0,75 dans le cas de TiN et 0,6 dans le cas de SiC.

Afin de permettre une étude la plus complète possible, 3 types de mousse seront élaborés :

- Mousse à base de verre de cône,
- Mousse à base de verre de dalle,
- Mousse à base de mélange cône dalle, mélange effectué en respectant la composition massique du moniteur à savoir 2/3 de verre de dalle – 1/3 de verre de cône.

II.B.3. Préparation du pré-compact

A partir du mélange pulvérulent obtenu, composé du verre, du réducteur et de l'oxydant, on forme un pré-compact par pressage uniaxial à froid. On ajoute un liant aqueux contenant de la gomme arabique, introduit à hauteur de 1% en masse puis on forme la pastille après avoir rendu le mélange le plus homogène possible. Le pressage se fait entre 300 et 400 MPa. Ensuite, la pastille est placée dans une étuve, à température comprise entre 80 et 100°C pendant 120 à 180 minutes de sorte à bien évaporer l'eau du liant après le compactage.

II.B.4. Traitement thermique

Le traitement thermique se fait dans un four électrique traditionnel avec une prise d'air direct sur l'extérieur. La température de chauffage dépend des conditions opératoires, elle s'effectue entre 700 et 1200°C pendant 30 à 180 minutes suivant les propriétés du verre expansé que l'on désire obtenir.

On obtient ainsi une mousse de verre, matériau ayant une expansion en diamètre et en épaisseur entre 50 et 150%.

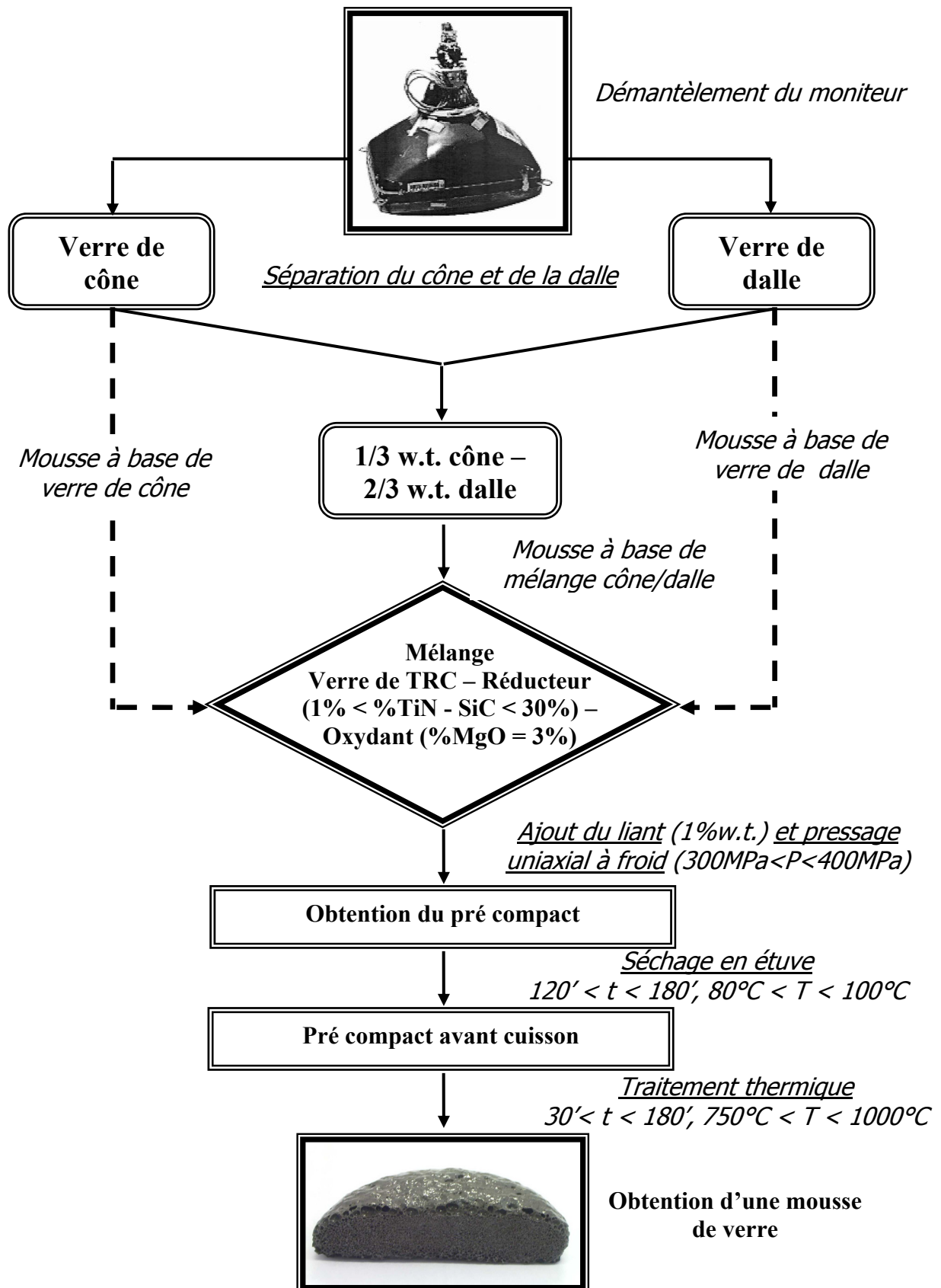


Fig.II.2 : Synoptique des étapes de fabrication de la mousse de verre.

III. Tests préliminaires de lixiviation

La recherche d'un procédé de valorisation des verres de tubes à rayons cathodiques et plus particulièrement, la validation d'un tel procédé, passe par la réalisation de tests de lixiviation. Ces tests ont pour objectif de doser les éléments nocifs dissous par le milieu naturel (les eaux de ruissellement) pour l'Homme et son environnement, à court et à long terme [DEC02, GTI01].

Ces essais ont été réalisés par la Société Française de Céramique (SFC). Une étude préalable à ces tests de dosage chimique est effectuée par Microscopie Electronique à Balayage couplée à un Spectromètre à Dispersion d'Energie, cette technique permet une évaluation semi quantitative rapide des éléments présents dans le verre.

Le mode opératoire utilisé pour l'extraction par lixiviation suit en grande partie la norme AFNOR X31-210, utilisée pour l'admission en décharge [AFN98]. Compte tenu de la faible densité de notre matériau, nous nous sommes basés sur une prise d'essai plus faible que celle stipulée par la norme, à savoir 1 kg de matière. Les résultats, exprimés en mg.kg^{-1} (de matière) tiennent évidemment compte de cette différence.

III.A. Tests de lixiviation : protocole expérimental

La lixiviation est un procédé permettant la séparation de substances solubles et de substances insolubles par lavage à l'aide d'un solvant tel que l'eau [WEB13].

Dans un premier temps, l'échantillon à analyser est broyé à une granulométrie de 4 mm.

40 g de cette poudre sont introduit ensuite dans un flacon cylindrique dont le volume est de 2 litres auquel on ajoute 400mL d'eau distillée. La norme NF 31-210 préconise un prélèvement de 100 g d'échantillon à introduire dans un volume de 1L d'eau minéralisée. Cette quantité a été diminuée pour des raisons matérielles de centrifugation due à notre échantillon.

Le flacon de prélèvement est alors hermétiquement fermé puis agité à l'aide d'un dispositif d'agitation à rouleaux entraînant la mise en mouvement du flacon horizontalement, autour de son axe, avec une vitesse de 60 tr.min^{-1} .

Après 16 heures, le flacon est retiré de l'agitation, et le lixiviat obtenu est séparé du déchet résiduel. Cette phase aqueuse est alors centrifugée et filtrée afin d'obtenir une solution limpide qui représente le premier lixiviat.

A l'intégralité de la phase solide (culot de centrifugation compris) provenant de la séparation précédente, on ajoute 400 mL d'eau distillée, afin de réaliser un deuxième test.

Après à nouveau 16 heures d'agitation, on obtient par séparation le deuxième lixiviat.

La procédure décrite précédemment est alors répétée une troisième fois afin d'obtenir le troisième lixiviat.

Le dosage des métaux lourds, que sont le baryum, le strontium et le plomb, est alors réalisé sur chaque lixiviat. Les résultats permettent de différencier des comportements de solubilisation décroissante, constante ou croissante au cours des mises en contact successives.

III.B. Résultats des tests de lixiviation relatifs aux éléments plomb – baryum – strontium

Le dosage des métaux lourds, baryum, strontium et plomb, contenus dans les lixiviats sont réalisés par spectroscopie ICP (Inductively Coupled Plasma) (annexe 4).

Les résultats des dosages, exprimés en mg.kg^{-1} de matière, réalisés par ICP sont regroupés dans les tableaux II.2 à II.5. Le tableau II.2 met en évidence les quantités lixiviées pour les trois lixiviats alors que les tableaux II.3 à II.5 donnent les quantités lixiviées pour chaque lixiviat.

Lixiviat I + II + III	Plomb	Baryum	Strontium
Verre de cône	13,0	13,3	1,7
Cône – 5%SiC	2,1	0,6	5,2
Cône – 4%TiN	111,3	2,9	6,9
Verre de dalle	8,0	20,1	17,0
Dalle – 5%SiC	2,4	37,9	43,6
Dalle – 4%TiN	1,0	40,4	49,7
Cône/Dalle – 5%SiC	2,1	19,1	51,3
Cône/Dalle – 4%TiN	5,0	12,4	46,2

Tab.II.2 : Résultats des dosages ICP, lixiviat I+II+III, pour les éléments Pb, Ba et Sr (exprimés en mg.kg^{-1} de matière).

Lixiviat I	Plomb	Baryum	Strontium
Verre de cône	13,0	5,5	1,1
Cône – 5%SiC	< 1,0	0,1	2,6
Cône – 4%TiN	2,3	1,6	5,3
Verre de dalle	4,9	12,9	12,0
Dalle – 5%SiC	< 1,0	17,4	21,9
Dalle – 4%TiN	1,0	19,1	25,0
Cône/Dalle – 5%SiC	1,0	1,4	24,4
Cône/Dalle – 4%TiN	1,5	0,9	21,9

Tab.II.3 : Résultats des dosages ICP, lixiviat I, pour les éléments Pb, Ba et Sr (exprimés en mg.kg^{-1} de matière).

Lixiviat II	Plomb	Baryum	Strontium
Verre de cône	< 1,0	5,5	0,4
Cône – 5%SiC	1,0	0,3	1,7
Cône – 4%TiN	35,0	0,9	1,1
Verre de dalle	1,8	5,1	3,4
Dalle – 5%SiC	1,4	11,8	12,4
Dalle – 4%TiN	< 1,0	11,5	13,7
Cône/Dalle – 5%SiC	< 1,0	7,7	13,7
Cône/Dalle – 4%TiN	1,1	3,2	9,1

Tab.II.4 : Résultats des dosages ICP, lixiviat II, pour les éléments Pb, Ba et Sr (exprimés en mg.kg^{-1} de matière).

Lixiviat III	Plomb	Baryum	Strontium
Verre de cône	< 1,0	2,3	0,2
Cône – 5%SiC	1,1	0,2	0,9
Cône – 4%TiN	74,0	0,4	0,5
Verre de dalle	1,3	2,1	1,6
Dalle – 5%SiC	1,0	8,7	9,3
Dalle – 4%TiN	< 1,0	9,8	11,0
Cône/Dalle – 5%SiC	1,1	10,0	13,2
Cône/Dalle – 4%TiN	2,4	8,3	15,2

Tab.II.5 : Résultats des dosages ICP, lixiviat III, pour les éléments Pb, Ba et Sr (exprimés en mg.kg^{-1} de matière).

On constate lorsqu'on passe du lixiviat I (tableau II.3) au lixiviat III (tableau II.5) une diminution des quantités en éléments lourds « relargués ».

En effet, si l'on regarde l'élément plomb, sauf si l'on considère TiN comme réducteur, la fraction en plomb relarguée est décroissante du lixiviat I au lixiviat III. Les éléments strontium et baryum se comportent de la même manière mais toutefois ils sont « relargués » en quantité plus importante dans les mousses de verre que dans les verres massifs.

Il est difficile d'expliquer l'évolution importante de la quantité en plomb « relarguée » dans le cas de la mousse à base de cône et de TiN.

Cette augmentation pourrait s'expliquer par l'hétérogénéité du matériau et par la présence de plomb sous une forme autre que celle observée dans le verre de départ. En effet, le plomb est au degré d'oxydation (+II) dans le verre de TRC et, comme nous le verrons lors d'un prochain chapitre, une partie de ce plomb (+II) se réduit pour passer au degré d'oxydation (0).

Cette augmentation de la quantité en plomb dans le lixiviat III pourrait donc s'expliquer par le fait que le plomb métal serait plus sensible à la corrosion aqueuse que le plomb (+II).

Cette valeur élevée peut également être due à une erreur de manipulation lors de la réalisation des essais à la SFC (échantillonnage, agitation, ...).

Quoi qu'il en soit, les valeurs en éléments lourds contenus dans les lixiviats après dosage des échantillons élaborés à base de mélange cône – dalle devraient se trouver à des quantités proportionnelles au rapport de masse utilisé lors du mélange en verre de cône et de dalle à savoir 1/3 et 2/3.

Ce rapport de proportionnalité n'étant pas respecté, l'hypothèse fondée sur la présence de Pb métal dans la mousse après un processus de réduction semble la plus probable.

A ce stade de l'étude des tests de lixiviation et de l'avancé des travaux sur la caractérisation des mousses à structure cellulaire, il est difficile de conclure quant à la validité de ces tests :

- D'une part, la cinétique de certains tests montrent qu'il aurait fallu augmenter les temps de lixiviation de telle sorte à mettre en évidence un palier correspondant à une stabilité de la quantité en élément lourd relargué, comme par exemple le cas de la mousse de TiN et cône.
- D'autre part, la norme utilisée pour effectuer ces tests est une norme destinée au stockage des déchets en décharge, CET de classe 1. Cette dernière n'étant pas nécessairement adaptée à d'éventuels débouchés de notre matériau, tel que l'utilisation dans le milieu du bâtiment où une norme relative à cette application serait donc nécessaire.

Les figures II.3.a) à d) permettent une vision plus schématique des résultats des tests de lixiviation.

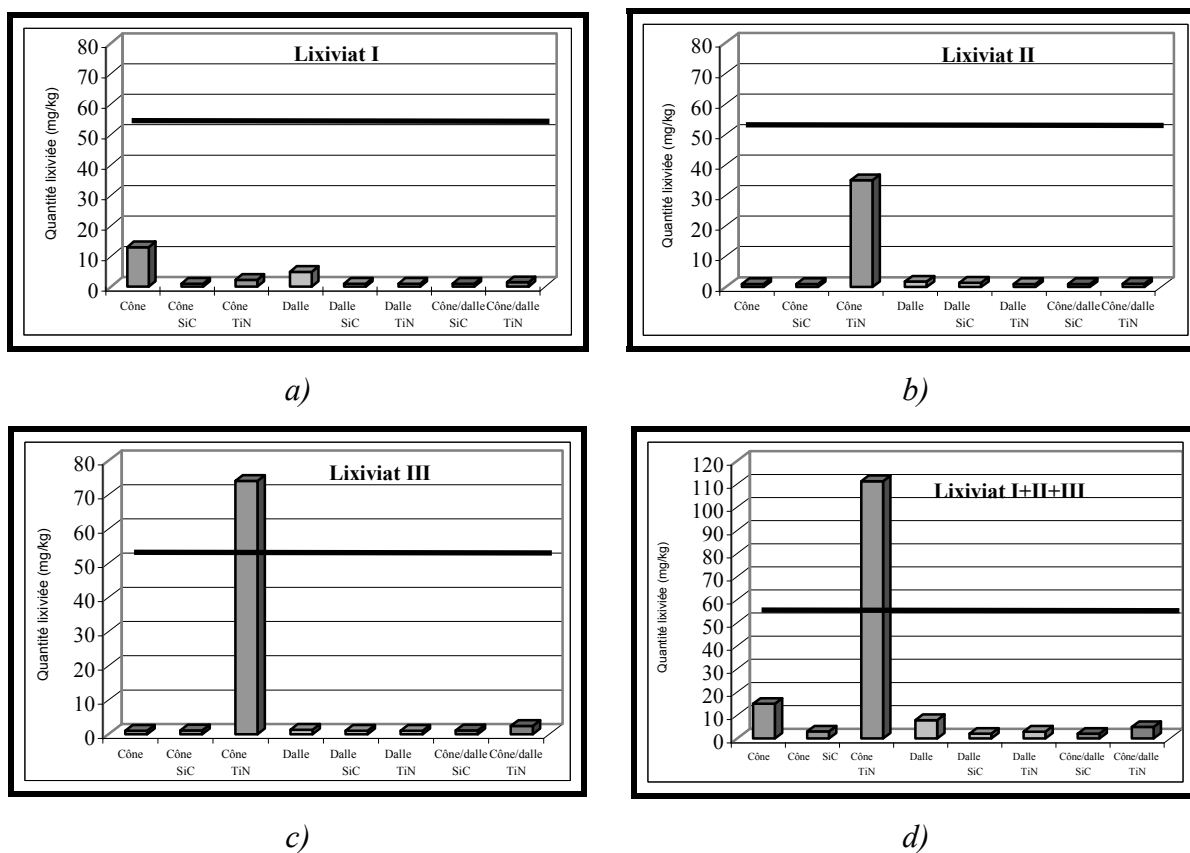


Fig.II.3 : Evolution de la quantité de plomb lixivié en mg/kg en fonction de la composition :

a) lixiviat I. b) lixiviat II. c) lixiviat III. d) lixiviat I+II+III.

III.C. Normalisation européenne

La normalisation européenne en matière de déchet est très stricte. Les conditions d'application sont les suivantes :

- Les déchets pourront être admis en décharge, CET de classe 1 (cf. chapitre I, §.II.B) s'ils respectent les seuils suivants :
 - $4 < \text{pH} < 13$: mesure effectuée sur le lixiviat
 - fraction soluble globale $< 10\%$ en masse de déchet sec
 - siccité $> 30\%$ en masse du déchet sec.

- Les seuils portent sur la fraction extraite du lixiviat, exprimée en mg.kg^{-1} de déchet stabilisé sec :
 - $\text{Pb} < 50 \text{ mg.kg}^{-1}$
 - $\text{Ba} < 300 \text{ mg.kg}^{-1}$
 - $\text{COT} < 1000 \text{ mg.kg}^{-1}$

Outre les valeurs limites de lixiviation, les déchets admis en installation de stockage de déchets dangereux doivent, après une éventuelle stabilisation, contenir des quantités en carbone organique total (COT) inférieures ou égales à 6% en masse de déchet sec. Si ce seuil est dépassé, une valeur plus élevée peut être admise à la condition que la limite de 1000 mg.kg^{-1} soit respectée pour le COT sur le lixiviat sur la base d'un pH 7 ou au pH du déchet.

Les résultats des tests de lixiviation montrent que dans le cadre de la norme NF X31-210, c'est-à-dire notamment à pH 7, les résultats des quantités lixiviées en éléments lourds sont, exceptés avec la mousse cône-TiN en dessous des normes en vigueur. Il apparaît donc que cette voie est dans le cas du carbure de silicium une filière de valorisation prometteuse.

Ces résultats permettent surtout de situer la filière de valorisation par rapport aux normes environnementales, toutefois on cherchera grâce à une étude systématique des conditions d'élaboration (cf. chapitre V) à donner une explication à cette importante évolution de la quantité en plomb relarguée dans le cas de la mousse à base de cône et de TiN.

IV. Conclusion

La fabrication de mousse de verre est un procédé connu bien que peu utilisé dans le domaine du bâtiment. En effet, le procédé de fabrication de la société MISAPOR SA. apporte un intérêt dans le choix du réducteur entrant dans la composition de la mousse. Toutefois, les conditions de traitement thermique ainsi que le type de verre utilisé diffèrent sensiblement entre le procédé MISAPOR SA. et le procédé que nous avons mis en place, procédé détaillé dans le chapitre I, §.V.D.

Le procédé mis au point dans notre laboratoire présente l'avantage de s'adapter au type de verre utilisé, verre de cône, verre de dalle ou mélange de verre de cône et de verre de dalle, ainsi qu'au type de réducteur utilisé, carbure de silicium ou nitrure de titane. La mousse de verre présente ainsi des caractéristiques différentes, modulables suivant les utilisations ultérieures. Au vu des résultats de lixiviation, l'utilisation du carbure de silicium comme réducteur semble d'un point de vue environnemental le plus adapté. Néanmoins, l'utilisation du nitrure de titane comme réducteur fera l'objet d'études approfondies.

CHAPITRE III

Caractérisations physico-chimiques **de la mousse de verre**

I. Introduction

Dans ce nouveau chapitre, les propriétés intrinsèques de la mousse de verre ont été caractérisées par différentes techniques physico-chimiques.

Une première étude consiste en l'analyse de la composition du verre cellulaire à l'aide de la microsonde de Castaing, afin de la comparer à celle réalisée sur le verre massif.

Une seconde étude permet de mettre en évidence la densité et la porosité du matériau grâce à deux techniques distinctes :

- la pycnométrie à hélium : détermination de la densité et de la porosité totale du verre cellulaire,
- la porosimétrie à mercure : détermination de la distribution de taille de pores ainsi que la porosité ouverte.

En combinant les résultats de ces deux techniques, on peut en dernier lieu calculer la porosité fermée du matériau.

La détermination des surfaces spécifiques du matériau cellulaire a été effectuée par adsorption de krypton.

L'étude morphologique, réalisée par microscopie électronique à balayage, permet de mettre en évidence la distribution de pores ainsi que l'influence de la composition sur la taille et la géométrie de ces pores.

Enfin, le coefficient de dilatation linéaire ainsi que la température de transition vitreuse ont été déterminés par des mesures de dilatométrie.

II. Etude de la composition des mousses de verre par microsonde de Castaing

L'étude de la composition des mousses de verre a été effectuée par microsonde de Castaing, de la même manière que lors de l'étude du verre massif.

La préparation des échantillons à analyser est sensiblement identique à celle mise en place lors des essais sur verre massif excepté le fait que l'on a placé la lamelle de mousse de verre dans une résine organique de type époxy pour permettre une meilleure manipulation lors de

son polissage. En effet, par sa structure poreuse, le matériau devenu très fragile est plus difficile à manipuler.

Le tableau III.1 rassemble les résultats obtenus à la microsonde de Castaing. Afin de permettre une comparaison entre le verre de TRC et la mousse cellulaire élaborée à partir du même type de verre, les résultats des analyses précédentes sur le verre massif sont rappelés.

Les compositions de mousse de verre sont une moyenne de celles obtenues pour des échantillons élaborés à base de SiC et de TiN ; la nature de ce dernier ne modifiant pas sensiblement ces résultats.

La dernière colonne concerne la mousse élaborée à partir de mélange de verre de TRC, 1/3 cône – 2/3 dalle, la colonne concernant la composition du verre est une moyenne arithmétique des deux autres colonnes concernant la composition du verre de cône et de dalle pondérée des coefficients respectifs 1/3 et 2/3.

La figure III.1 met en évidence graphiquement les résultats obtenus pour la composition de chaque élément en fonction du type de verre utilisé lors de l'élaboration de la mousse, avec en référence les résultats obtenus sur le verre massif.

<i>% massique</i>	Verre de cône		Verre de dalle		Mélange 1/3cône – 2/3dalle	
Eléments	<i>Verre</i>	<i>Mousse</i>	<i>Verre</i>	<i>Mousse</i>	<i>Verre (exp.)</i>	<i>Mousse (exp.)</i>
O	35,21	35,38	39,09	37,39	37,80	36,95
Si	23,77	24,22	27,82	26,54	26,47	26,39
Al	1,92	1,87	1,11	1,03	1,38	1,07
Pb	21,63	20,39	0,01	0,09	7,21	5,35
Ti	0,04	0,04	0,22	0,34	0,16	0,18
Na	4,17	3,46	5,33	5,05	4,95	4,12
K	6,22	5,24	6,28	5,49	6,26	5,45
Ca	2,68	2,80	0,22	1,04	1,04	1,41
Mg	1,07	1,17	0,03	0,90	0,38	0,88
Fe	0,06	0,15	0,04	0,03	0,05	0,04
Sr	0,55	0,97	7,40	6,36	5,12	5,24
Ba	0,41	1,02	8,57	8,01	5,85	6,34

Tab.III.1 : Composition élémentaire (en % massique) des différents types de verre et de mousses réalisées à partir de nos verres.

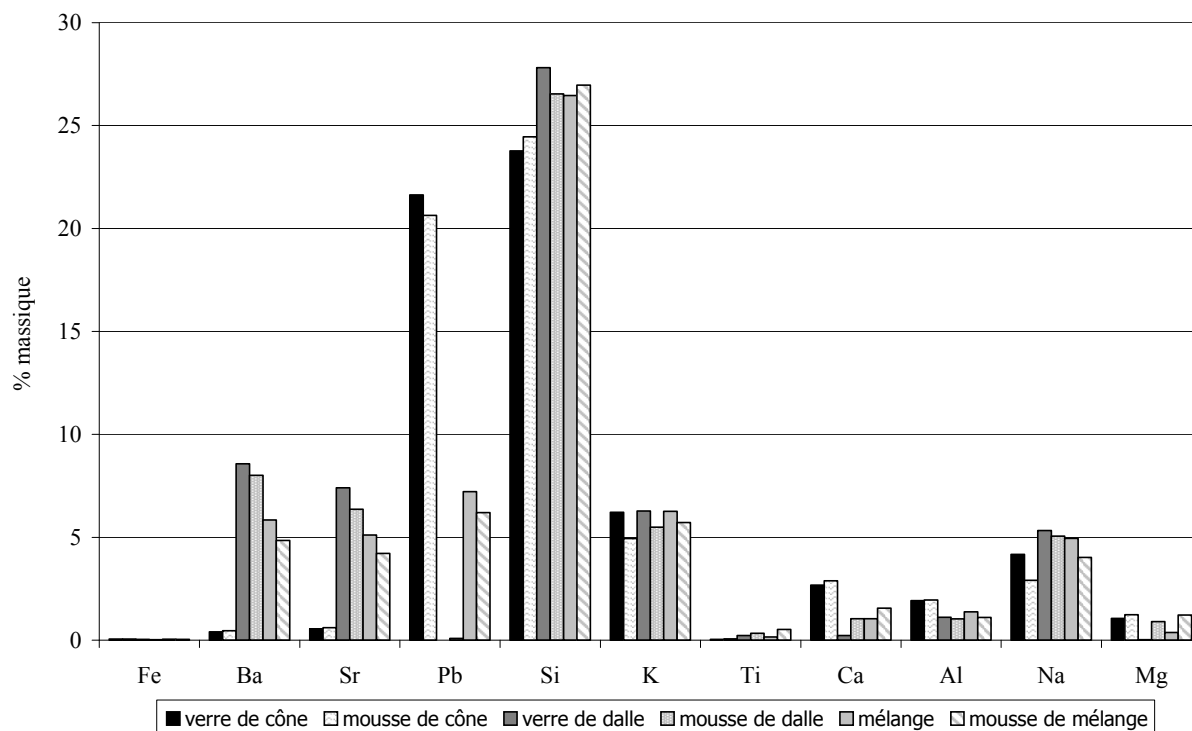


Fig.III.1 : Composition des différents types de verre et de mousses sous forme d'histogramme.

On constate, à partir de ces résultats, que la composition trouvée pour les mousses est très proche de celle trouvée pour le verre de départ.

Cela pourrait s'expliquer par deux faits :

- la mesure est effectuée de façon ponctuelle en surface, entre les pores et donc sur une partie du matériau peu affectée par la libération du gaz,
- la réaction est incomplète.

A titre d'exemple, l'élément plomb présent à hauteur de 22% dans le verre de cône, sous forme d'oxyde, est toujours présent à hauteur de 21 – 22% dans la mousse à base de verre de cône. Cette technique ne nous permet pas, toutefois, de dire si le plomb est toujours présent, en cette quantité, sous forme d'oxyde, c'est-à-dire au degré d'oxydation (+II) ou sous forme de plomb métal. Il en va de même pour tous les autres éléments y compris le baryum et le strontium, éléments présents en quantité importante dans le verre de dalle.

III. Mesures de densité et de porosité

III.A. Pycnométrie à hélium - Echantillonnage

Les mesures de densité ont été effectuées par pycnométrie à hélium (annexe 2) suivant le même principe qu'au chapitre I (cf. chapitre I, §.III.B.2.a). Dans un premier temps la mesure porte sur un barreau de mousse cellulaire, on détermine alors la densité « bulk », puis dans un second temps, après broyage du barreau de mousse, on détermine la densité de la poudre (de mousse de verre).

Le tableau III.2 présente la composition des échantillons analysés par pycnométrie à hélium. Les échantillons sont réalisés à partir soit de verre de cône, soit de verre de dalle, soit d'un mélange cône – dalle avec deux réducteurs SiC et TiN. Cette étude devrait permettre d'observer l'influence du verre initial sur la densité finale du matériau expansé.

Références	Verre	% réducteur	% oxydant
S1	1/3 cône – 2/3 dalle	3% SiC	3% MgO
S2	1/3 cône – 2/3 dalle	5% SiC	3% MgO
S3	cône	5% SiC	3% MgO
S4	dalle	5% SiC	3% MgO
T1	1/3 cône – 2/3 dalle	4% TiN	3% MgO
T2	cône	4% TiN	3% MgO
T3	dalle	4% TiN	3% MgO

Tab.III.2 : Compositions des échantillons analysés par pycnométrie à hélium.

III.B. Résultats et analyses

Les résultats de densité obtenus par pycnométrie à hélium sont regroupés dans le tableau III.3. Sont aussi présentés les résultats obtenus par calcul de la porosité de la mousse de verre. Ce calcul se fait à partir des densités obtenues par pycnométrie. La formule [III.1] donne l'expression de la porosité en fonction des densités mesurées :

$$Porosité = 1 - \frac{\text{densité apparente}}{\text{densité poudre}} = 1 - \text{densité relative} \quad [III.1]$$

	S1	S2	S3	S4	T1	T2	T3
Densité poudre	2,83 (6)	2,85 (6)	2,69 (5)	2,79 (6)	2,57 (5)	2,58 (5)	2,72 (5)
Densité apparente	0,63 (1)	0,56 (1)	0,49 (1)	1,25 (3)	0,55 (1)	0,45 (1)	1,04 (2)
Porosité mousse %	77,8 (1,6)	80,3 (1,6)	81,6 (1,6)	55,3 (1,1)	78,5 (1,6)	82,6 (1,7)	61,5 (1,2)

Tab.III.3 : Résultats de densité et porosité obtenus sur diverses compositions d'échantillons par pycnométrie à hélium.

Les résultats de densité laissent apparaître une variation importante en fonction de la composition du mélange de départ. En effet, suivant le type de verre utilisé, pour un même réducteur, on constate une augmentation de la porosité supérieure à 25% dans le cas de TiN et supérieure à 30% dans le cas de SiC. Les valeurs de porosité sont plus faibles avec le verre de dalle que celle obtenue avec le verre de cône.

L'utilisation, ou l'introduction d'une certaine quantité, de verre de cône (un tiers de la masse de verre dans le cas d'un mélange) influence de façon importante la porosité. Ceci montrerait qu'un des constituants présent dans le verre de cône mais non dans le verre de dalle modifierait la porosité de manière importante et influencerait, d'un point de vue réactionnel, le procédé de moussage. Cet élément est très certainement le plomb.

IV. Détermination de la distribution et de la taille des pores

Les mesures de distribution de taille de pores ont été réalisées par porosimétrie à mercure au laboratoire sur un appareillage de type Micromeritics Autopore II 9220 (annexe 5).

IV.A. Porosimétrie à mercure - Echantillonnage

Les mesures ont été effectuées en basse puis en haute pression sur les échantillons de mousse de verre dont la densité avait été préalablement déterminée par pycnométrie à hélium. En couplant les résultats de porosimétrie à mercure aux résultats de densité obtenus par pycnométrie, il est alors possible de déterminer la proportion de porosité ouverte et de porosité fermée. L'échantillon est préalablement cassé et placé dans un pénétromètre réservé aux mesures d'échantillons solides. Le pénétromètre est placé dans un premier temps dans le

poste associé à la basse pression puis dans un second temps, dans le poste associé à la haute pression de telle sorte à affiner la mesure et pouvoir déterminer la distribution de taille de pores la plus large possible.

Le tableau III.4 présente la composition des échantillons analysés en porosimétrie à mercure.

Le pourcentage massique en réducteur et oxydant, à la fois pour SiC et TiN, est différent d'un échantillon à l'autre mais un rapport entre la quantité en réducteur et en oxydant égale à 0,6 dans le cas de SiC et à 0,75 dans le cas de TiN est conservé et correspond au choix indiqué dans le chapitre II.

Références	Verre	% réducteur	% oxydant	%oxy / %red
S5	1/3 cône – 2/3 dalle	3,34% SiC	2% MgO	0,6
S6	1/3 cône – 2/3 dalle	5% SiC	3% MgO	0,6
S7	1/3 cône – 2/3 dalle	6,68% SiC	4% MgO	0,6
T4	1/3 cône – 2/3 dalle	2,66% TiN	2% MgO	0,75
T5	1/3 cône – 2/3 dalle	4% TiN	3% MgO	0,75
T6	1/3 cône – 2/3 dalle	5,32% TiN	4% MgO	0,75

Tab.III.4 : Compositions des échantillons analysés par porosimétrie à mercure.

IV.B. Résultats et analyses

Le tableau III.5 regroupe les résultats de densité et de porosités obtenues par porosimétrie à mercure. On définit la densité apparente comme étant celle de la mousse c'est-à-dire la densité du matériau possédant une porosité ouverte et/ou fermée. De la même façon, on définira la densité du squelette comme étant la densité du matériau possédant une porosité fermée.

Références	Densité apparente	Densité du squelette	Porosité ouverte (%)
S5	0,76	2,60	70,7
S6	0,99	2,71	63,6
S7	0,48	2,55	81,0
T4	0,70	2,65	73,7
T5	0,53	2,53	79,2
T6	0,51	2,53	79,7

Tab.III.5 : Densités et porosités obtenues sur diverses compositions d'échantillons par porosimétrie à mercure.

Cette dernière est peu différente de la densité de la poudre de mousse de verre (poudre issue de la mousse), à la différence près que dans le cas de l'analyse par porosimétrie à mercure, la mesure se fait sur un échantillon massif alors que par pycnométrie à hélium la mesure se fait sur de la poudre issue d'un échantillon de mousse de verre préalablement broyé.

De plus, cette différence peut s'expliquer aussi par le fait que dans un cas, on utilise un liquide, Hg, et dans l'autre cas un gaz, He ; le fragment issu de l'échantillon analysé en porosimétrie à mercure n'étant pas nécessairement le même que celui analysé en pycnométrie à hélium, ce qui peut de même engendrer des variations de densité.

Les figures III.2 et III.3 mettent en évidence les distributions de tailles de pores associées aux densités et porosités définies précédemment. Sur ces figures, il est représenté le logarithme décimal du différentiel d'intrusion en mL.g^{-1} en fonction du diamètre des pores, en échelle logarithmique.

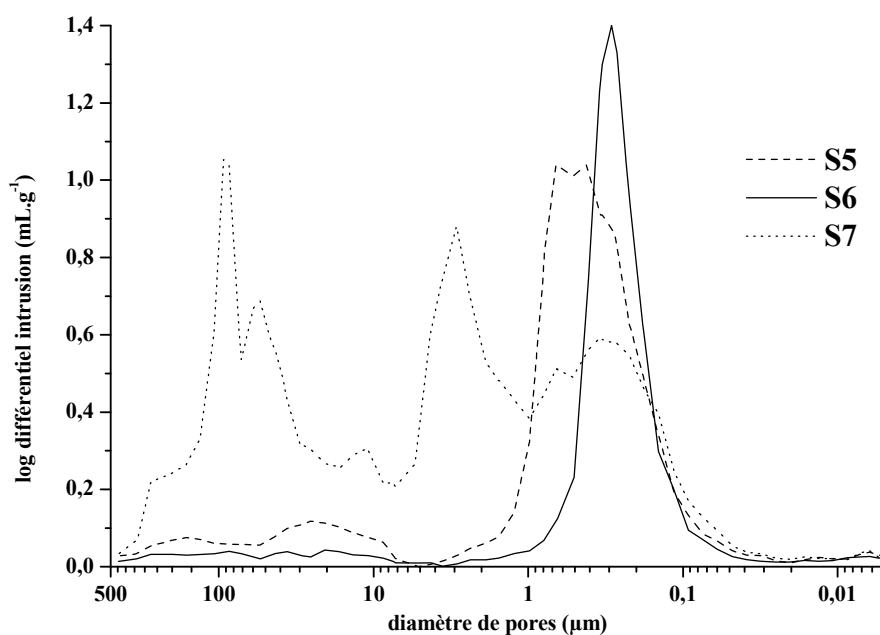


Fig.III.2: Distribution de taille des pores obtenue par porosimétrie à Hg pour différentes compositions de mousses à base de SiC.

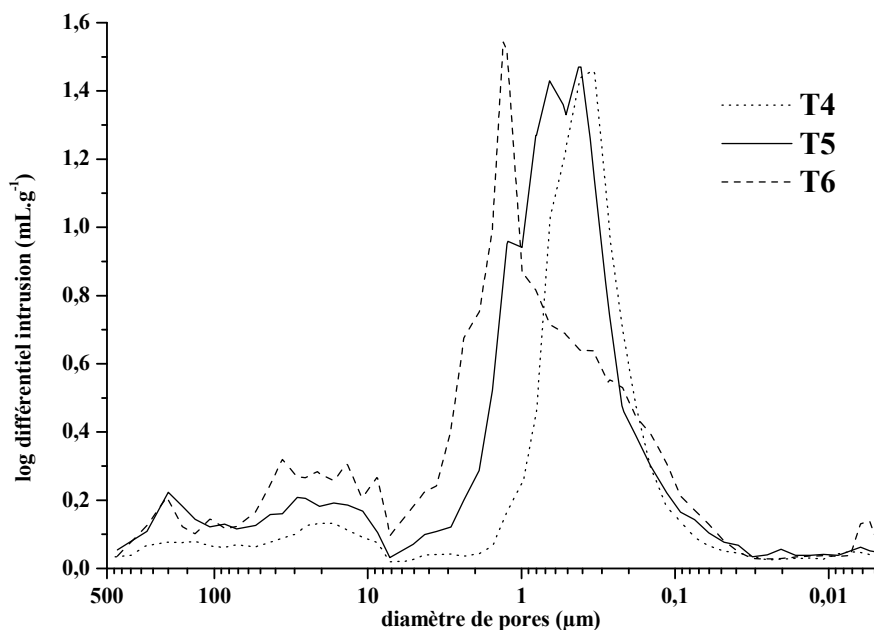


Fig.III.3: Distribution de taille des pores obtenue par porosimétrie à Hg pour différentes compositions de mousses à base de TiN.

On peut voir, dans le cas des échantillons élaborés à base de SiC, que la distribution de tailles de pores est très différente selon la composition de la mousse analysée.

En effet, si l'on compare l'échantillon S6 avec l'échantillon S7, on remarque une triple distribution de tailles de pores dans le cas de S7. L'une est centrée vers 100 μm , une autre vers 3 μm et une dernière vers 0,3 μm . Dans le cas de S6, on remarque une distribution monotone majoritairement centrée vers 0,2 – 0,3 μm . Dans le cas de S5, la distribution est, elle aussi, unique, centrée vers 0,5, mais on est en présence d'une distribution beaucoup plus large qui s'étend sur un micron environ.

A titre de comparaison, cette distribution monotone de tailles de pores obtenue pour l'échantillon S6 s'apparente à celle des nanocomposites à structure poreuse de type $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ possédant une porosité d'environ 50 à 70% avec une distribution centrée vers 0,6 - 0,8 μm suivant la température d'élaboration [YAN02].

Dans le cas des échantillons à base de TiN, on remarque que les distributions ne sont pas centrées autour d'une valeur unique comme dans le cas de S6. On a des distributions, certes peu importantes, mais présentes dans les grandes tailles de pores, autour de 200 μm , et cela

dans les trois compositions de mousses étudiées T4, T5 et T6. Dans le cas de T5, la distribution majoritaire est centrée vers 0,4 – 0,5 μm ; dans le cas de T6, la distribution majoritaire s'étend entre 0,2 et 2 μm et dans le cas de T4, la distribution majoritaire est centrée autour de 0,3 μm .

Si l'on compare ces résultats avec ceux obtenues par porosimétrie mercure, on s'aperçoit que les distributions les plus fines sont obtenues pour les mousses de porosités les plus faibles (ex. S6 : ϕ # 0,3 μm et p # 64%, S5 : ϕ # 0,5 μm et p # 71%).

A partir de la classification de tailles de pores recommandée par l'IUPAC [COT00]:

- Macropores : $\phi > 50 \text{ nm}$,
- Mésopores : $2 < \phi < 50 \text{ nm}$,
- Micropores : $\phi < 2 \text{ nm}$.

La plupart des échantillons correspondent à des matériaux macroporeux.

La technique de porosimétrie à mercure est utilisée pour déterminer la distribution et la taille des pores. Les analyses microscopiques (cf. chap.III, VI) montrent que l'on mesure en fait la taille d'accès aux pores, qui sont des canaux de forme cylindriques qui permettent une connexion entre les pores [DES02, LEM00, MER00].

Le tableau III.6 regroupe les résultats de densités et de porosités obtenues par pycnométrie à hélium sur les mêmes échantillons précédemment analysés par porosimétrie à mercure.

Références	Densité apparente	Densité poudre	Porosité totale (%)
S5	0,76 (2)	2,86 (6)	73,4 (1,5)
S6	0,99 (2)	2,83 (6)	65,1 (1,3)
S7	0,48 (1)	2,76 (6)	82,5 (1,7)
T4	0,70 (1)	2,76 (6)	74,7 (1,5)
T5	0,53 (1)	2,70 (5)	80,5 (1,6)
T6	0,51 (1)	2,64 (5)	80,6 (1,6)

Tab.III.6 : Résultats de densité et porosité obtenus sur diverses compositions d'échantillons par pycnométrie à hélium.

Le tableau III.7 présente un récapitulatif des résultats obtenus de porosités : porosité ouverte, porosité totale et proportion en porosité fermée pour chaque type de mousse. On constate, en fonction de la composition, que la porosité fermée s'échelonne entre 0,9 et 2,7 %.

Références	Porosité totale	Porosité ouverte	Porosité fermée
S5	73,4	70,7	2,7
S6	65,1	63,6	1,5
S7	82,5	81,0	1,5
T4	74,7	73,7	1,0
T5	80,5	79,2	1,3
T6	80,6	79,7	0,9

Tab.III.7 : Détermination de la porosité fermée à partir des résultats de porosité totale et ouverte.

Si l'on compare ces mousses de verre cellulaires aux mousses de verre fabriquées par la société MISAPOR SA. (« Misapor ») ou encore aux mousses de Polyuréthane (PU) ou de Polychlorure de Vinyle (PVC) (tableau III.8), on constate une différence peu significative en terme de porosité dans le cas de la mousse « Misapor » mais importante dans les deux autres cas. Par contre, la différence est très significative dans les trois cas de mousse en ce qui concerne le diamètre moyen de pores. En effet, la distribution de taille de pores est beaucoup plus fine avec les mousses de verre à base de TRC :

$$\phi_{\text{mousse TRC}} < \phi_{\text{mousse PVC}} < \phi_{\text{mousse PU}} < \phi_{\text{mousse Misapor}}$$

	Mousse S6	Mousse « Misapor »	Mousse PU	Mousse PVC
Diamètre moyen de pores	0,29 µm	62,2 µm	21,3 µm	2,7 µm
Porosité totale	65,1%	67,8 %	59,3 %	92,2 %

Tab.III.8 : Comparaison de la taille des pores et de la porosité en fonction du type de mousse.

V. Mesures de surfaces spécifiques

Les mesures de surface spécifique ont été réalisées sur un appareillage de type Micromeritics ASAP 2010 au Laboratoire de Matériaux Minéraux du CNAM (Conservatoire National des Arts et Métiers) à Paris (annexe 6).

Les mesures ont été réalisées par adsorption de krypton, à une température de 77,3 K (température de l'azote liquide).

V.A. Détermination du gaz d'adsorption

La mesure de la surface spécifique est basée sur la détermination du volume gazeux nécessaire pour former, à 77,3 K, une monocouche de gaz adsorbé à la surface de l'échantillon.

La mesure de la surface spécifique des mousses de verre cellulaire a été effectuée, en première approche, par adsorption d'azote, puis, de par les faibles valeurs de surfaces spécifiques obtenues, l'utilisation du krypton s'est révélée nécessaire [DAV].

L'utilisation de l'azote est très utilisée dans le cas de caractérisation des matériaux poreux et plus particulièrement dans le cas de matériau microporeux et mésoporeux [SIN01]. Toutefois, dans le cas de surfaces spécifiques très faibles ($< 1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), on utilise des gaz inertes dont la pression de vapeur saturante à 77K est basse, comme par exemple le krypton dont la pression $P_0 = 270\text{Pa}$ à 77K [DAV].

L'étude de l'adsorption des gaz rares tel que le krypton et le xénon est très développée. En effet, ces espèces constituent un système modèle de physisorption [DUN03].

Le krypton est aussi très utilisé lors de l'adsorption sur le carbone C_{60} fullerence ou sur le carbone graphite [KRA99, MAD98]. Les échantillons élaborés à partir de ces formes de carbone présentent une surface spécifique très faible nécessitant l'utilisation du krypton comme gaz d'adsorption.

L'argon et le krypton sont aussi choisis pour la nature comparativement simple de leurs forces interatomiques et l'accessibilité facile des limites de phase appropriées [JON03].

V.B. Comparaison entre les modèles Langmuir et BET [SIN98]

Si l'on étudie les différents types d'isotherme possibles définies par l'IUPAC parmi les cinq présentés, figures III.4.a) à e), on constate que c'est l'isotherme de type II qui est la plus adaptée à notre matériau (figure III.4.b)).

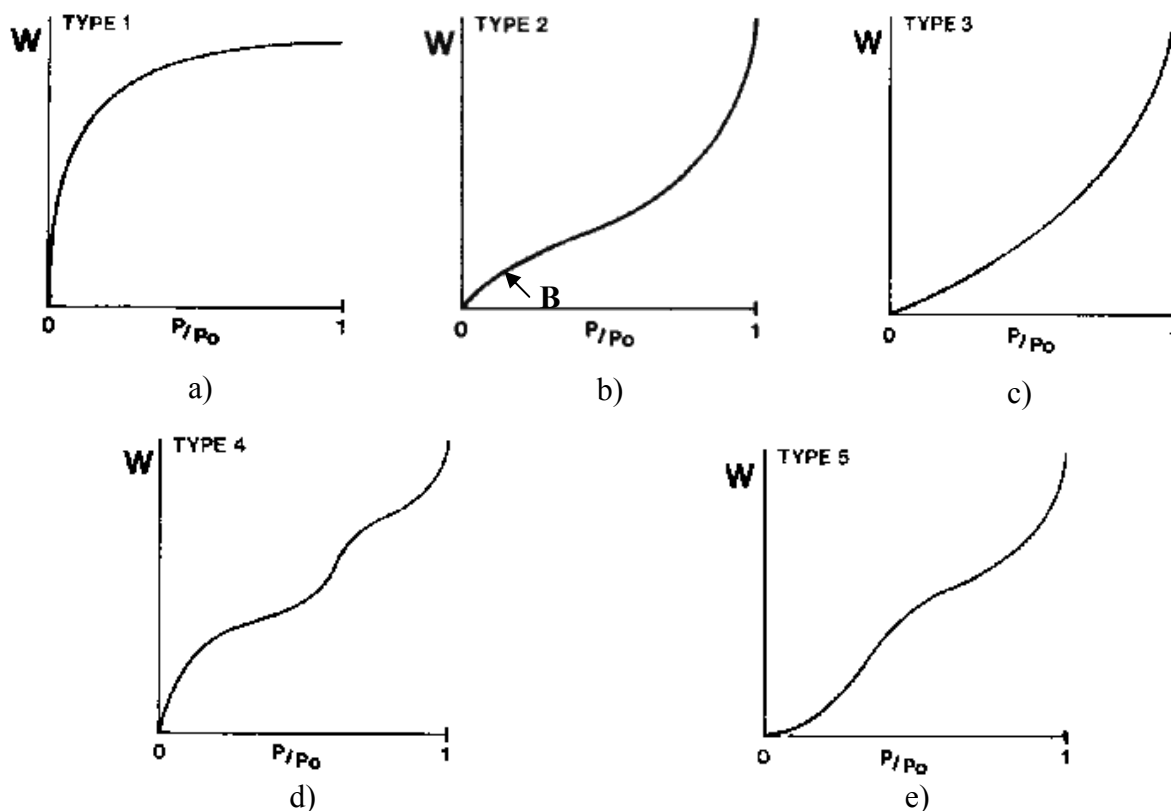


Fig. III.4 : Types d'isothermes selon la classification de l'IUPAC :

a) Isotherme de type I, b) Isotherme de type II, c) Isotherme de type III, d) Isotherme de type IV, e) Isotherme de type V.

L'isotherme de type I est utilisée dans le cas de matériau ayant une distribution de taille de pores microporeux. La surface est donc essentiellement composée de ces micropores, qui, une fois remplis d'adsorbat, ont peu de surface externe disponible pour une adsorption supplémentaire [BRU40, GOM01]. Ce critère faisant référence à une adsorption monocouche serait en accord avec nos résultats mais les distributions de taille de pores obtenues pour nos matériaux sont de types macroporeux. Ce qui exclut le type d'isotherme I.

Le type II d'isotherme est quand à lui utilisé quand l'adsorption a lieu sur des poudres non poreuses ou sur des poudres avec des diamètres de pore plus grand que des micropores, ce qui

pourrait être le cas [BRU40, GOM01]. Le point d'inflexion, représenté sur la figure III.4.b) par le point B, de l'isotherme arrive habituellement au remplissage presque complet de la première monocouche adsorbée, et, avec l'augmentation de la pression relative, les couches suivantes sont remplies jusqu'à saturation. Ce changement de pente n'a pas été visualisé lors des essais d'adsorption.

Toutefois, le changement de pente représentant le passage de la première couche à la deuxième couche après remplissage de cette première, est plus ou moins « tranchant ». Si telle n'est pas le cas, cela caractérise une adsorption monocouche [ROU99]. Ce type d'isotherme est donc bien adapté à notre matériau, car il remplit à la fois le critère d'adsorption monocouche, comme l'isotherme de type I, et s'adapte aux matériaux macroporeux.

Le type d'isotherme III est caractérisés principalement par des chaleurs d'adsorption inférieures à la chaleur de liquéfaction de l'absorbât, critère qui n'a pas été mise en évidence lors des essais d'adsorption.

Pour des raisons d'adsorption multicouche, dû au changement de pente lors du remplissage de la première couche, les isothermes de types IV et V sont exclus des possibilités d'adsorption.

La figure III.5 permet d'illustrer ce phénomène de remplissage des couches et de montrer la différence entre le modèle de Langmuir et le modèle BET [DAV].

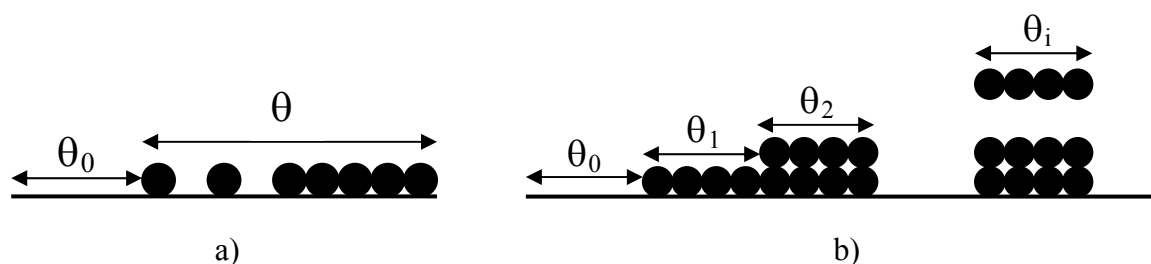


Fig.III.5 : Représentation schématique des modèles d'adsorption : a) Modèle de Langmuir, b) Modèle BET.

Le modèle de Langmuir suppose une surface énergétiquement homogène, la limite d'adsorption étant atteinte lorsque la surface est recouverte d'une couche monomoléculaire d'adsorbat.

$\theta_0 = 1 - \theta$ représente la fraction de surface non recouverte et θ celle recouverte d'une couche monomoléculaire pour une pression P donnée. Lorsque l'équilibre thermodynamique entre la surface et l'adsorbât est établi, on doit avoir :

$$\text{Vitesse d'adsorption } V_a = \text{vitesse de désorption } V_d$$

Brunauer, Emmett et Teller partent des hypothèses de Langmuir et supposent que l'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide est multicouche dès le début de l'adsorption ; ainsi une couche de rang i peut servir de centre d'adsorption pour former une couche $i + 1$, ou désorber pour donner naissance à une couche $i - 1$ bien avant que la quantité totale adsorbée corresponde à un recouvrement monomoléculaire.

Les figures III.6 et III.7 montrent les isothermes d'adsorption du krypton lors des essais sur les échantillons de mousse de verre élaborés l'un à base de mélange cône-dalle, 5%SiC et 3%MgO et l'autre à base de mélange cône-dalle, 4%TiN et 3%MgO.

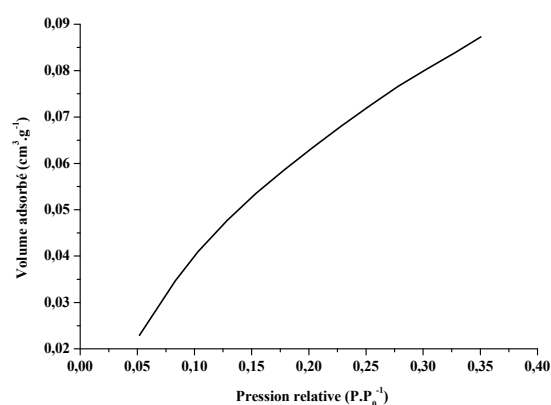
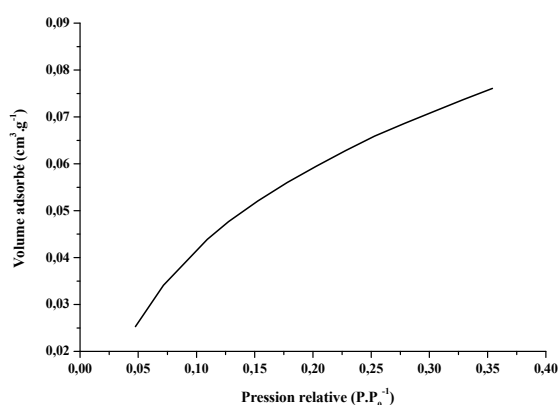


Fig.III.6 : Isotherme d'adsorption du krypton à $T = 77,3$ K de l'échantillon à base de SiC.

Fig.III.7 : Isotherme d'adsorption du krypton à $T = 77,3$ K de l'échantillon à base de TiN.

Ces isothermes, obtenues à 77K par adsorption de krypton, sont conformes avec les isothermes de type II.

V.C. Résultats et analyses

Le tableau III.9 présente les résultats de mesures de surfaces spécifiques obtenues par adsorption de krypton.

Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique du matériau [BEC99].

Comme nous l'avons montré précédemment, le modèle le plus adapté à notre matériau est le modèle de Langmuir. En comparaison, nous avons montré les résultats obtenus pour les deux modèles avec les coefficients de corrélation associés à chaque modèle pour chaque échantillon analysé.

Nous pouvons voir que ce coefficient est, dans le cas des deux échantillons, supérieur pour le modèle de Langmuir. C'est une autre façon de montrer que ce modèle est mieux adapté à notre matériau. Les figures III.8 et III.9 mettent en évidence ces isothermes de Langmuir pour les deux types d'échantillons ainsi que la quasi linéarité de ces deux isothermes.

	Modèle BET		Modèle Langmuir	
	Coeff. de corrélation	Valeur de surf. spécifique	Coeff. de corrélation	Valeur de surf. spécifique
Cône-dalle/ 5%SiC/3%MgO	0,99718	$0,31 \pm 0,01 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	0,99874	$0,62 \pm 0,01 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$
Cône-dalle/ 4%TiN/3%MgO	0,99644	$0,39 \pm 0,01 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	0,99877	$0,93 \pm 0,01 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$

Tab.III.9 : Surfaces spécifiques obtenues en fonction du modèle utilisé.

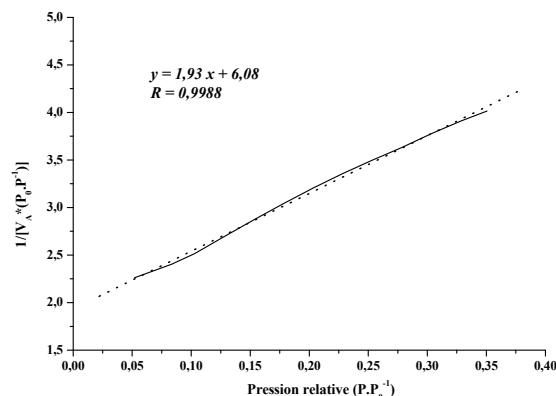
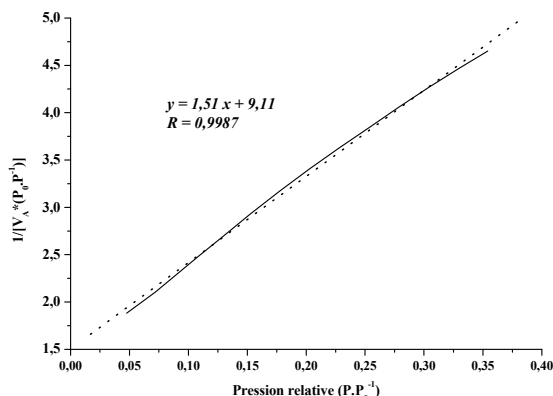


Fig.III.8 : Isotherme de type Langmuir relatif

à l'échantillon à base de SiC.

Fig.III.9 : Isotherme de type Langmuir relatif

à l'échantillon à base de TiN.

Bien que supérieur aux valeurs obtenues par BET, les résultats de surfaces spécifiques restent toutefois très faibles, $< 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, trop faible pour envisager, comme nous le verrons à travers le §.VII, l'utilisation potentiel de notre matériau comme membrane de filtration ou encore comme support de catalyse.

VI. Morphologie des échantillons de mousse de verre

La distribution et la taille des pores de nos échantillons de mousse de verre étant connues, nous avons étudié la morphologie des échantillons par microscopie électronique à balayage (annexe 7). Ces analyses ont été effectuées au laboratoire sur un microscope de type Hitachi S-4500 I équipé d'un canon à émission de champ et cathode froide.

VI.A. Microscopie Electronique à Balayage – Echantillonnage

Les échantillons étudiés sont réalisés à partir d'un mélange de verre, 1/3 cône – 2/3 dalle, de 3% MgO et de réducteur. Le premier échantillon est élaboré avec 3% SiC, le second avec 5% SiC et le troisième avec 4% TiN. Ceci permet de comparer l'utilisation de l'un ou l'autre des réducteurs et pour SiC, de comparer l'influence sur la microstructure de la quantité en SiC introduit dans le mélange de poudre de verre. Après obtention de nos échantillons, seul un fragment d'environ $\frac{1}{2} \text{ cm}^3$ est placé sur un support prévu à cet effet. Les échantillons sont métallisés au carbone de manière à s'affranchir d'un éventuel effet de charge lors de la manipulation.

VI.B. Résultats et analyses

Les figures III.10 et III.11 représentent la microstructure des échantillons de verre cellulaire respectivement à base de 3% SiC et 5% SiC. La figure III.12 représente la microstructure de la mousse de verre à base de TiN.

Afin de permettre une comparaison entre les microstructures des trois échantillons, le grossissement utilisé pour la réalisation des trois micrographies est identique et égale à 130.

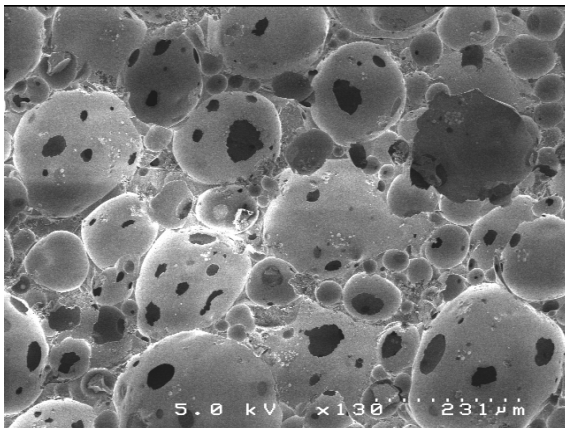


Fig.III.10 : Micrographie d'un échantillon de verre cellulaire élaborée à partir de mélange cône-dalle / 3%SiC / 3%MgO.

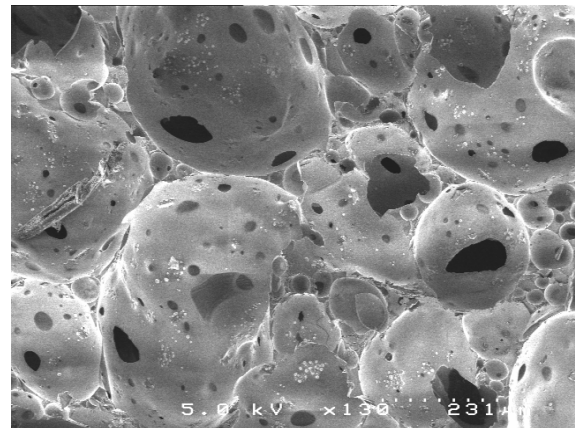


Fig.III.11 : Micrographie d'un échantillon de verre cellulaire élaborée à partir de mélange cône-dalle / 5%SiC / 3%MgO.

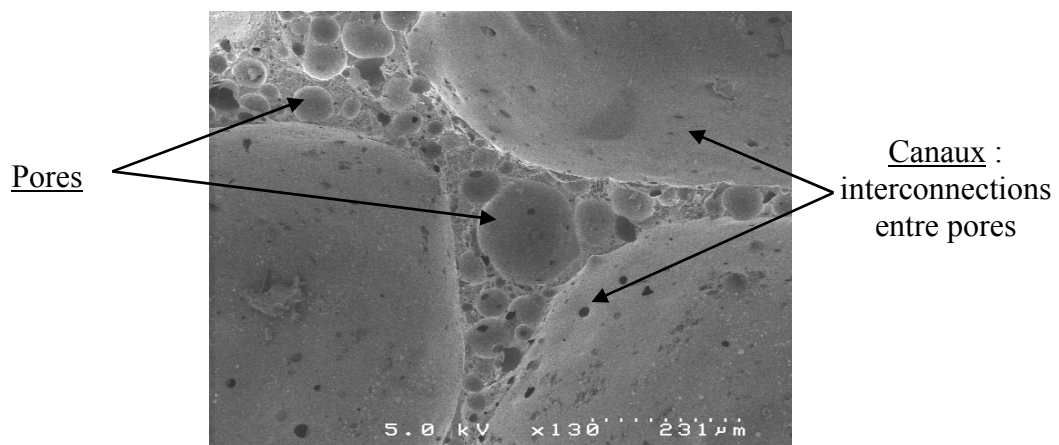


Fig.III.12 : Micrographie d'un échantillon de verre cellulaire élaborée à partir de mélange cône-dalle / 4%TiN / 3%MgO.

A travers les micrographies relatives aux échantillons élaborés avec SiC, la distribution de tailles de pores s'étend de quelques microns, pour les plus petits, à environ 200 µm pour les

plus grands. L'ajout d'une quantité plus importante en SiC, figure III.11, augmente légèrement leur taille.

Les tâches sombres, comme indiquées sur la figure III.12, en surface de pores correspondent aux accès des pores, formées après « éclatement » de la paroi du pore sous la pression du gaz, CO₂ dans ce cas. Ce sont ces accès aux pores que l'on mesure en porosimétrie à mercure. Ce qui explique la différence apparente observée entre ces deux techniques : le MEB met en évidence la taille des cavités, la porosimétrie à mercure donnant la taille des connexions entre ces cavités.

La micrographie relative à l'échantillon à base de TiN montre une distribution de taille de pores beaucoup plus large, de quelques microns à plusieurs centaines de microns (500 µm).

En revanche, elle met en évidence une double distribution relativement homogène, avec des petits pores qui s'insèrent entre les gros pores mais dont la taille ne varie que faiblement au sein d'une même distribution. Alors que dans le cas de verre expansé élaboré avec SiC, la distribution de taille de pores est moins « large » mais beaucoup plus hétérogène, avec un arrangement entre pores beaucoup plus aléatoire que dans le cas de TiN.

D'un point de vue microstructural, il est possible de comparer nos échantillons à des mousses polymères, qui ont une distribution de taille de pores et des connexions entre pores, dont les valeurs sont similaires : à savoir 20-30µm pour le pore moyen et 1µm pour les connexions [DEL02, MER00].

On peut aussi les comparer aux mousses métalliques à base d'aluminium ou encore à des mousses céramiques poreuses telles que des mousses de verre renforcées par des ajouts organiques qui ont des tailles de pores allant jusqu'à 500µm comme dans le cas de la mousse à base de TiN (figure III.12) [PRA02, SAN01].

VII. Relations : microstructures - applications

Le tableau III.10 récapitule les caractéristiques, surfaces spécifiques - porosité, de membranes utilisées dans la grande majorité des cas comme membrane de filtration. Sur ce tableau, on s'aperçoit non seulement que les valeurs des surfaces spécifiques sont très grandes ($> 16 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) mais également que la porosité est très différente de celle mesurée sur nos matériaux. En effet, suivant la taille des pores, la porosité ne dépasse pas 50% avec une

moyenne autour de 30%, ce qui est très différent des 80% de porosité obtenus sur nos mousses.

Applications potentielles	Surf. Spécif. (m ² .g ⁻¹)	Tailles de pores (nm)	Porosité (%)	Réf. Biblio.
Adsorption des ions Cd (II)	16,5	100		[BUY01]
Nanofiltration		1,4	18	
Application catalytique	110	2 - 50		[COT00]
Séparation de gaz		< 0,7		
Procédé d'ultrafiltration dans l'industrie alimentaire et le traitement des eaux usées ...	315 – 15 *	3,7 – 78 *	41 -(55)- 41 *	[LEE84]
Nanofiltration pour traitement des eaux	148,6 – 177,2	< 2	27,6 – 32,5	[VAC98]
Microfiltration de résidus d'huile		200 – 300		[LEE02b]
Support pour microfiltration		98,6 – 218,5 105 – 250	32,3 – 50,4 19,5 – 45,7	[GUL96]
Filtration, Centrifugation, ...		100 – 1000 15 - 5000	4 – 16 0,1 - 15	[HER98]
Support de catalyse, adsorbants, ...	79 - 112	16	50	[GIL02]

* Caractéristiques des membranes fonction de la température de fabrication (T=200–1000°C)

Tab.III.10 : Etude bibliographique sur quelques types de membranes.

De la même manière, une classification en fonction de la taille des pores est effectuée pour les applications de filtration des membranes, à savoir [GUL96, HUA93]:

- Fine filtration : $2000 < \phi < 10000$ nm ($2 < \phi < 10$ μm),
- Microfiltration : $20 < \phi < 2000$ nm,
- Ultrafiltration : $1 < \phi < 20$ nm.

En ce qui concerne la taille de pores (taille d'accès aux pores), on voit que notre matériau cellulaire se situe dans le domaine de la microfiltration ($20 < \phi < 2000$ nm) mais compte tenu

de nos valeurs de porosité et surtout de nos valeurs de surfaces spécifiques, il n'est pas du tout adapté à cette application.

Afin de compléter la comparaison avec notre matériau, on peut citer quelques exemples de matériaux poreux (différents des membranes) tels que les matrices de graphites expansés, verres silicatés mésoporeux et autres structures poreuses.

En ce qui concerne les matrices de graphites poreux on constate que la mesure de surface spécifique (BET), effectuée sous azote, diminue ($39,5 - 19,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) lorsque le volume poreux augmente, ce qui est en accord avec les résultats obtenus pour les membranes [HAN98].

Les verres de type poreux dont la composition varie selon les auteurs ont comme point commun une surface spécifique qui augmente lorsque le diamètre des pores et le volume poreux diminuent [LEV, LEV98, SAR03, SCH91].

Sarbak et al. ont travaillé sur la modification des cendres volantes et ont, par traitement chimique augmenté la surface spécifique de leur matériau [SAR02].

La surface spécifique initiale du matériau est de $3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (avant traitement chimique), cette dernière augmente jusqu'à $105 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ suivant le traitement chimique (NaOH, NaOH/NH₄HCO₃, EDTA ou HCl). Cette augmentation de surface spécifique est directement liée à la modification structurale du matériau, c'est-à-dire à un effet combiné de la modification de la taille des pores et du volume de pores.

Enfin, pour terminer, on peut citer l'exemple des mousses d'oxyde à base de MgO qui ont une surface spécifique comprise entre 31 et $37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Cette dernière diminue lorsque la densité relative augmente [RUL02].

Cette évolution de la surface spécifique n'est donc pas liée au type de matériau mais est liée de façon générale à un effet combiné de la porosité et de la taille de pores.

VIII. Détermination du coefficient de dilatation et de la température de transition vitreuse

Dans le but de compléter la caractérisation des verres à structures cellulaires, nous avons effectué des mesures de coefficient de dilatation linéaire ainsi que des mesures de températures de transition vitreuse. Une première série de mesures de ces deux paramètres a déjà été effectuée sur le verre massif, verre de cône et verre de dalle ; ces mesures sont regroupées au chapitre I, §.III.B.2.b et §.III.B.2.c.

VIII.A. Dilatométrie – Echantillonnage

Les mesures ont été effectuées sur un dilatomètre NETZSH 402 EP (annexe 3). La montée en température s'effectue avec une rampe de $7,5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, de la température ambiante jusqu'à 650°C .

Les échantillons sur lesquels nous avons effectué ces essais ont été préparés dans les mêmes conditions que lors des précédents essais, à savoir sur des échantillons parallélépipédiques de section de $0,5\text{ cm}^2$ et une longueur de 2,5 à 4,0 cm. Les échantillons ont été découpés dans des mousses de verre à l'aide d'une scie à disque diamanté BUELHER ISOMET 2000.

VIII.B. Résultats et analyses

La figure III.13 met en évidence l'évolution dilatométrique d'un échantillon de verre cellulaire (mousse à base de mélange de verre cône-dalle, 4%TiN et 3%MgO).

Le coefficient de dilatation linéaire est déterminé entre 150 et 350°C , c'est-à-dire dans la partie linéaire de dilatation du matériau. Le changement de pente intervenant, dans notre cas autour de 500°C , met en évidence la température de transition vitreuse.

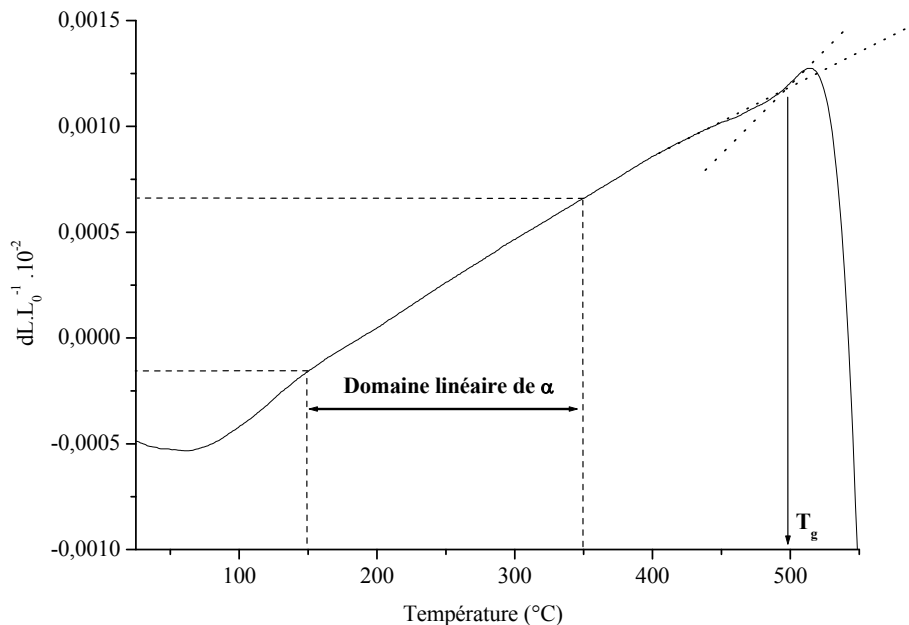


Fig. III.13 : Evolution dilatométrique d'une mousse de verre cellulaire.

Le tableau III.11 regroupe les résultats obtenus par dilatométrie sur différents échantillons : le coefficient de dilatation linéaire et la température de transition vitreuse. Les échantillons étudiés diffèrent par la nature du verre (verre de cône, verre de dalle et mélange cône-dalle), ainsi que par le type de réducteur (SiC ou TiN).

Afin de permettre une comparaison entre les résultats relatifs aux mousses et ceux relatifs aux verres à partir desquels ces dernières ont été élaborées, les coefficient de dilatation du verre de cône et de dalle massifs, ainsi que leur température T_g , ont été portés sur le tableau.

	Coefficient de dilatation linéaire $\alpha_{[150-350^\circ\text{C}]}$ (10^{-6} K^{-1})	Température de transition vitreuse T_g ($^\circ\text{C}$)
Verre de dalle	9,7 (0,4) à 10,9 (0,5) $\alpha_{\text{moy}} = 10,5$ (0,4)	513 (5) à 523 (5) $T_{g \text{ moy}} = 519$
Verre de cône	10,3 (0,4) à 10,7 (0,5) $\alpha_{\text{moy}} = 10,45$ (0,4)	476 (4) à 492 (4) $T_{g \text{ moy}} = 483$
Mousse cône / 5%SiC / 3%MgO	9,5 (0,4)	440 (4)
Mousse cône / 4%TiN / 3%MgO	9,9 (0,4)	440 (4)
Mousse dalle / 5%SiC / 3%MgO	10,3 (0,4)	500 (5)
Mousse dalle / 4%TiN / 3%MgO	10,3 (0,4)	500 (5)
Mélange Cône-dalle/ 5%SiC/3%MgO	9,7 (0,4)	500 (5)
Mélange Cône-dalle/ 4%TiN/3%MgO	9,9 (0,5)	498 (5)

Tab.III.11 : Coefficients de dilatation et de températures de transition vitreuse obtenus par dilatométrie.

Si on compare le coefficient de dilatation thermique obtenue pour les différentes mousses de verre à ceux obtenus pour le verre de cône et le verre de dalle, on constate qu'il n'y a aucune différence significative ; la valeur moyenne de ce coefficient étant, entre 150 et 350°C, de $10,0 \cdot 10^{-6}$ ($0,5 \cdot 10^{-6}$) K^{-1} . A titre de comparaison, la mousse commerciale Foamglas présente un coefficient de dilatation de $10,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [FOA00].

Les températures de transition vitreuse (T_g) obtenues pour les échantillons de verre cellulaire sont inférieures aux températures obtenues pour les verres à partir desquels ces mousses ont

été élaborées. En effet, les mousses à base de verre de dalle ont un T_g de 500°C alors qu'il est de 520°C pour le verre de dalle. Cette différence pourrait s'expliquer par le refroidissement lent des mousses. De la même façon, on explique la différence des T_g mesurés entre les mousses à base de verre de cône et le verre de cône massif.

IX. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la détermination de plusieurs caractéristiques physico-chimiques de la mousse de verre parmi lesquelles, la densité, la porosité, la surface spécifique, le coefficient de dilatation linéaire et la température de transition vitreuse. Ces caractéristiques ont pu être analysées grâce à une étude préalable de la composition du matériau cellulaire et à l'élaboration de sa morphologie microstructurale.

La composition du matériau expansé, effectué à la microsonde de Castaing, s'est avérée être peu différente de celle du verre de TRC à partir duquel le matériau a été élaboré.

D'un point de vue microstructural, on a pu mettre en évidence une distribution des pores et plus particulièrement, on a pu montrer que la porosimétrie mercure permettait de déterminer la taille des canaux permettant l'accès aux pores. En effet, c'est cette dernière distribution qui est effectivement déterminée en porosimétrie et non pas la taille des pores qui elle peut être déterminée par microscopie électronique à balayage.

L'étude des caractéristiques physico-chimiques a donc révélé :

- une porosité de notre matériau élevée (environ 80%),
- une distribution de taille d'accès aux pores pouvant être dans certains cas très fine (de l'ordre de 0,3 μ m),
- une surface spécifique très faible ($< 1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), ce qui exclu toutes utilisation comme membrane de filtration,
- et enfin un coefficient de dilatation linéaire équivalent à celui du verre massif ($\alpha = 10.10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et une température de transition vitreuse un peu plus faible que celle du verre de départ ($T_g \approx 500^\circ\text{C}$ pour les mousses à base de dalle et $T_g \approx 440^\circ\text{C}$ pour les mousses à base de cône).

Cette analyse des caractéristiques intrinsèques du matériau expansé va servir de base aux études portant sur la compréhension et l'interprétation du processus à l'origine du phénomène de moussage.

CHAPITRE IV

Etude du phénomène de “moussage”

I. Introduction

Les chapitres précédents nous ont permis de présenter le contexte de ce travail. Nous avons montré l'intérêt de fabriquer à partir de verres de TRC du verre sous forme expansé.

A présent, il nous faut expliquer et comprendre le(s) phénomène(s) réactionnel(s) se produisant lors du traitement thermique de l'échantillon élaboré.

Pour cela, nous travaillerons dans un premier temps sur les mélanges réactionnels susceptibles, par les dégagements gazeux libérés, d'être à l'origine du processus d'expansion. Les températures de réaction seront déterminées par analyse thermique différentielle et analyse thermogravimétrique.

La diffraction des rayons X associée à des observations en microscopie électronique à balayage et à une analyse en spectrométrie par dispersion d'énergie nous permettront de définir plus précisément les produits issus de la (des) réaction(s) à l'origine du phénomène de moussage et de proposer un (des) processus réactionnels.

Enfin, une approche thermodynamique réalisée à partir du logiciel Thermo-calc nous permettra de corréler ces résultats et d'en appréhender la cohérence d'un point de vue plus théorique.

II. Détermination des températures de réaction

II.A. Analyse Thermique Différentielle – Thermo-Gravimétrique

Les analyses thermiques différentielles et gravimétriques (ATD et ATG) ont été réalisées au laboratoire sur un appareillage de type Netzsch DTA 409EP (annexe 8).

II.B. Echantillons: SiC-MgO / TiN-MgO

Les analyses ATD-ATG ont été effectuées sur des mélanges de poudres commerciales de SiC, de MgO et de TiN. Les proportions de chacun des constituants sont identiques à ceux utilisés lors de la réalisation des mousses de verre à savoir 5% massique pour SiC, 4% massique pour TiN et 3% massique pour MgO. Le mélange pulvérulent, de 100mg environ, est introduit dans un creuset en alumine.

L'analyse est effectuée sur un intervalle de température allant de la température ambiante à 850°C, température utilisée lors de la réalisation des mousses de verre. La rampe de montée

en température est de $2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Ces conditions opératoires sont celles qui ont été utilisée pour tous les mélanges.

II.C. Résultats et analyses

Les figures IV.1 et IV.2 présentent les courbes des analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques relatives aux mélanges pulvérulents SiC-MgO et TiN-MgO.

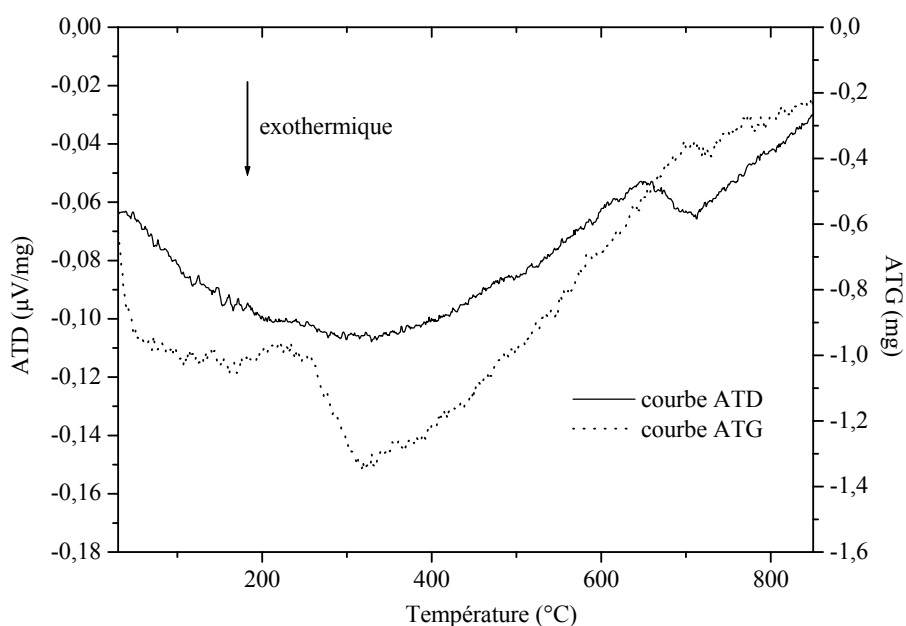
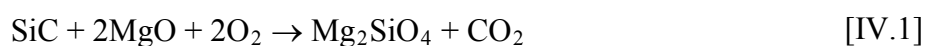


Fig.IV.1 : Thermogrammes d'un mélange de poudres SiC et MgO.

La courbe d'analyse thermique présente un accident de faible amplitude vers 700°C .

Cet accident se produisant à cette température pourrait correspondre à la formation d'un silicate de magnésium et à la libération de molécules de dioxyde de carbone, comme le montre l'équation [IV.1] :



On devrait alors observer une variation de masse voisine de 20%, or cette variation est négligeable, ce qui semble indiquer une réaction très incomplète entre ces deux réactifs SiC et MgO.

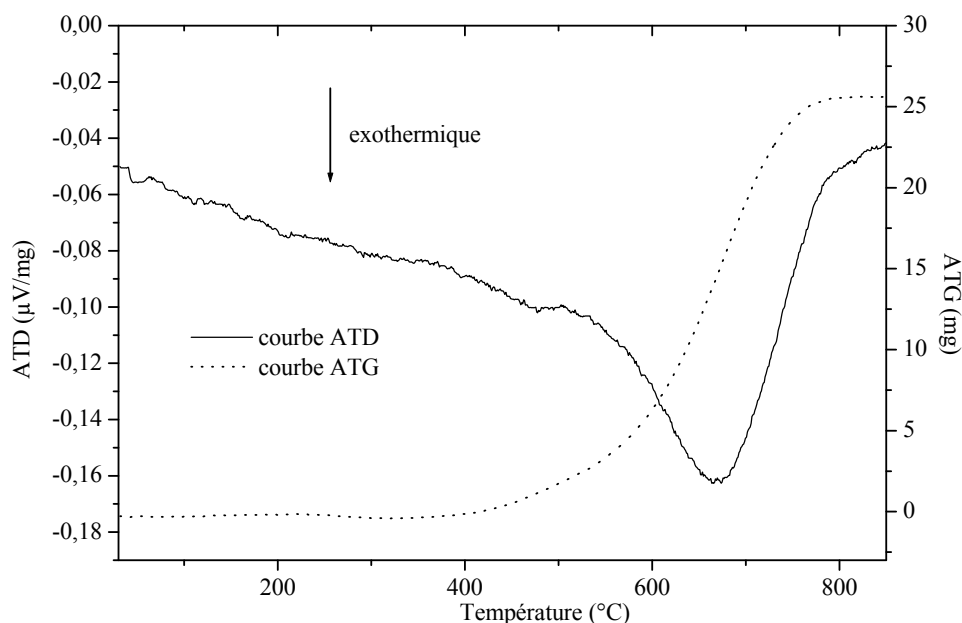


Fig.IV.2 : Thermogrammes d'un mélange de poudres TiN et MgO.

Concernant l'accident visible autour de la température de 300°C, il est difficile de trouver une explication compte tenu de la faible variation de masse que celui-ci engendre (environ 0,5%). A l'inverse, la réaction entre TiN et MgO est significative et se produit à partir de 600°C environ et sur un intervalle de température de 200°C. Ce processus réactionnel s'accompagne d'une augmentation de masse conséquente voisine de 25%.

III. Identification des produits de réaction

Comme nous l'avons exposé lors du paragraphe précédent, l'analyse des produits de réaction passe par une identification des phases formées par diffraction des rayons X sur poudre.

III.A. Diffraction des Rayons X

Les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X sur poudre (annexe 9) à l'aide d'un appareillage de type PANalytical X'Pert en tube capillaire de diamètre 0,3 mm. La diffraction en tube capillaire a été préférée à la diffraction sur lame de verre pour minimiser les phénomènes d'orientations préférentielles provoqués par de la poudre lors de la réalisation de l'échantillon.

III.B. Résultats et analyses

III.B.1. Mélanges réactionnels entre MgO et un réducteur

Les figures IV.3 et IV.4 présentent les diffractogrammes obtenus lors des analyses des poudres commerciales TiN, SiC et MgO ainsi que les diffractogrammes relatifs aux mélanges SiC et MgO d'une part et TiN et MgO d'autre part issus des échantillons analysés par ATD-ATG.

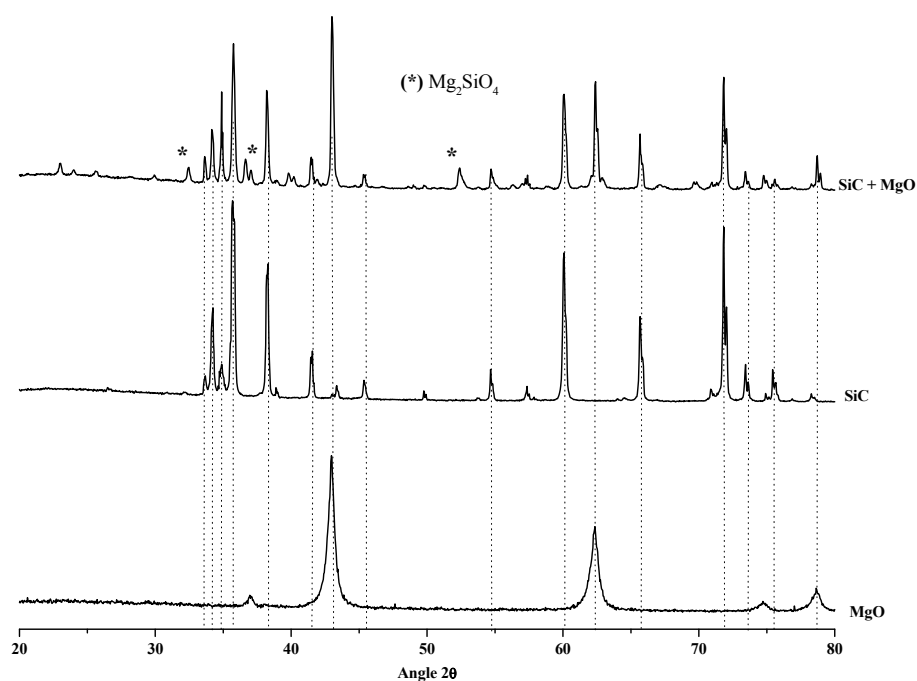


Fig.IV.3 : Diffractogrammes de poudres SiC, MgO et d'un mélange SiC et MgO après traitement thermique.

La figure IV.3 présente les diffractogrammes des poudres SiC et MgO et celui du mélange SiC et MgO. L'indexation des raies montre, à l'exception de quelques unes, qu'après traitement thermique, on retrouve le SiC [PDF93a] et le MgO [PDF93b] dans leur état initial ; ces raies étant les plus intenses. Les raies supplémentaires sont relatives à Mg_2SiO_4 (*) (forstérite) de type orthorhombique [PDF84].

On constate donc, après traitement thermique, la présence majoritaire sur le diffractogramme des raies de SiC et de MgO, ce qui confirme le résultat d'ATD-ATG à savoir, dans les conditions expérimentales utilisées, la faible probabilité de réaction entre ces deux phases.

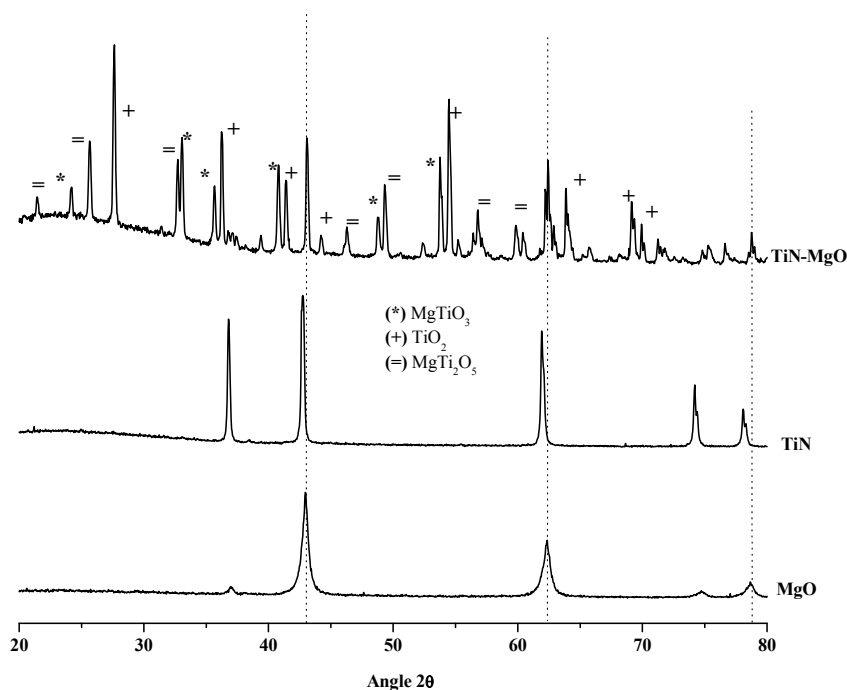


Fig.IV.4 : Diffractogrammes de poudres TiN, MgO et d'un mélange TiN et MgO après traitement thermique.

La figure IV.4 présente les diffractogrammes relatifs aux poudres de TiN et MgO et au mélange de ces deux poudres après traitement thermique à 850°C.

A l'inverse du cas précédent, on constate qu'il y a eu quasi disparition des raies de diffraction des deux réactifs TiN [PDF54], phase non stoechiométrique, et MgO [PDF93b] et donc une réaction fortement déplacée vers la droite.

L'analyse des spectres obtenues montre que la réaction entre ces deux composés a conduit à la formation de trois phases MgTiO_3 (*) [PDF55a] de symétrie rhomboédrique, TiO_2 (+) [PDF69] (rutile) de symétrie tétragonal et MgTi_2O_5 (=) [PDF97b] de symétrie orthorhombique.

III.B.2. Mélanges réactionnels réducteurs + verre

La figure IV.5 présente les diffractogrammes relatifs au verre de cône et au verre de dalle. Ces analyses en diffraction X ont pour objet de montrer leur caractère amorphe et l'absence de phase(s) cristallisée(s) qui pourrai(en)t présenter des raies de diffraction lors de la réalisation de mousse à structure cellulaire élaborée à partir de ces verres.

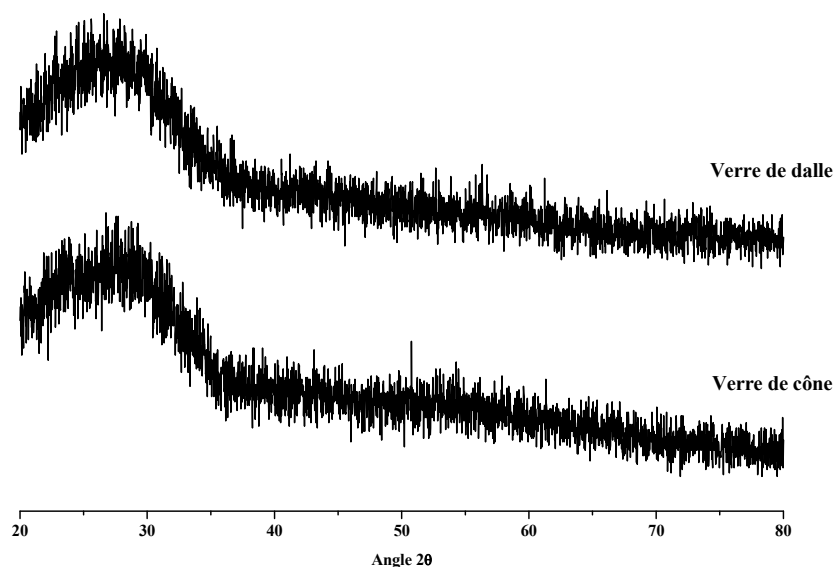


Fig.IV.5 : Diffractogrammes de poudres de verre de dalle et de verre de cône.

Les figures IV.6 et IV.7 présentent respectivement les diffractogrammes réalisés à partir des mousses élaborées respectivement à partir de mélange de verre de cône et de dalle, 5% SiC et 3% MgO et 4% TiN et 3% MgO.

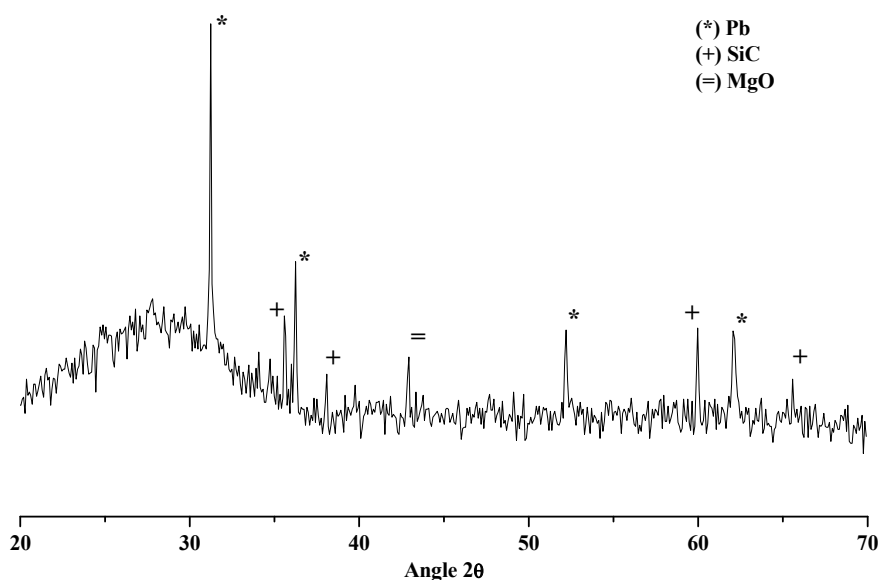


Fig.IV.6 : Diffractogramme d'un échantillon de verre cellulaire à base de SiC.

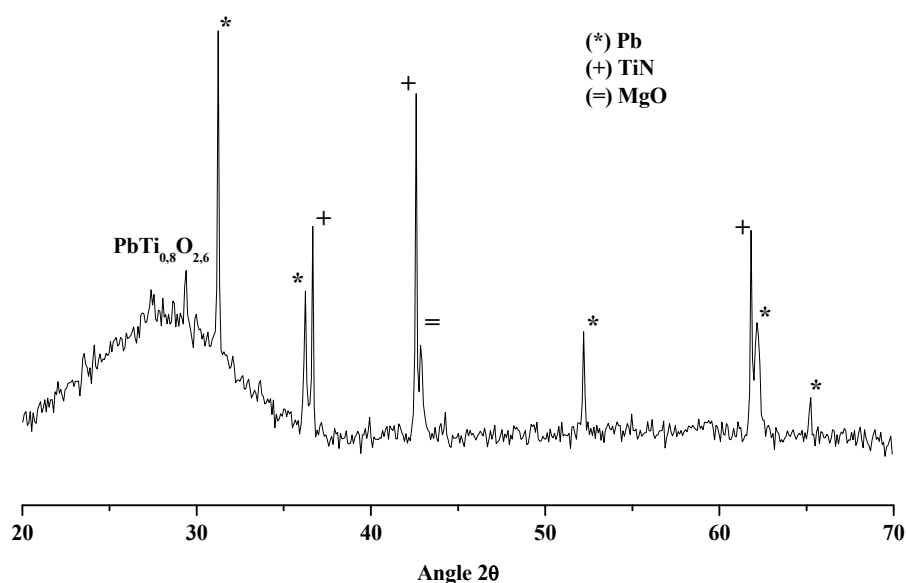


Fig.IV.7 : Diffractogramme d'un échantillon de verre cellulaire à base de TiN.

L'indexation des raies permet donc de mettre en évidence, outre la présence en réducteur et en oxydant n'ayant pas réagi, la présence de plomb au degré d'oxydation (0). Le plomb métal détecté en diffraction X est sous la forme cubique.

Ce résultat montre que l'ajout de l'oxydant MgO dans le mélange pulvérulent de départ qui devait réagir avec les réducteurs TiN ou SiC n'est pas nécessaire pour créer le dégagement gazeux à l'origine du phénomène de moussage, l'élément Pb présent dans le verre de cône à l'état d'oxydation (+II) jouant alors ce rôle.

Enfin, le diffractogramme relatif à la mousse à base de TiN présente une raie supplémentaire qui correspond à la raie la plus intense du titanate de plomb $\text{PbTi}_{0.8}\text{O}_{2.6}$ [PDF94], composé issu de la réaction entre PbO et TiN.

III.B.3. Mélanges réactionnels entre PbO, MgO et un réducteur

Pour mettre en évidence l'influence de PbO dans le processus réactionnel, deux mélanges (SiC-MgO-PbO et TiN-MgO-PbO) ont été préparés dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les mélanges SiC-MgO et TiN-MgO. L'oxyde de plomb utilisé pour les mélanges est de type « massicot ».

La figure IV.8 présente le diffractogramme du mélange pulvérulent SiC, MgO et PbO après traitement thermique à 850°C.

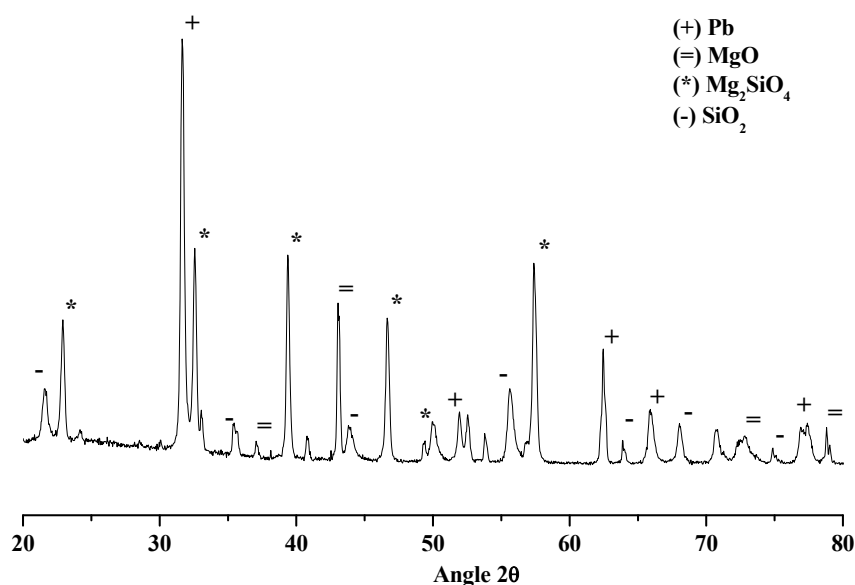


Fig.IV.8 : Diffractogramme du mélange SiC, MgO et PbO après traitement thermique.

L'indexation des raies de la réaction entre SiC, MgO et PbO montre la présence persistante des raies les plus intenses correspondants à MgO (=) et à l'apparition de Pb (+) [PDF26], SiO₂ (-) [PDF25] et Mg₂SiO₄ (*) (forstérite) de symétrie orthorhombique [PDF84].

La réaction principale entre ces trois composés correspond à la réaction de PbO par SiC selon :



Avec, formation de plomb métallique (réduction du Pb(+II)), de cristobalite SiO₂ et un dégagement de dioxyde de carbone CO₂, MgO n'intervenant pas dans le processus de réduction permettant la libération du gaz à l'origine du moussage.

La figure IV.9 présente le diffractogramme du mélange pulvérulent TiN, MgO et PbO après traitement thermique à 850°C.

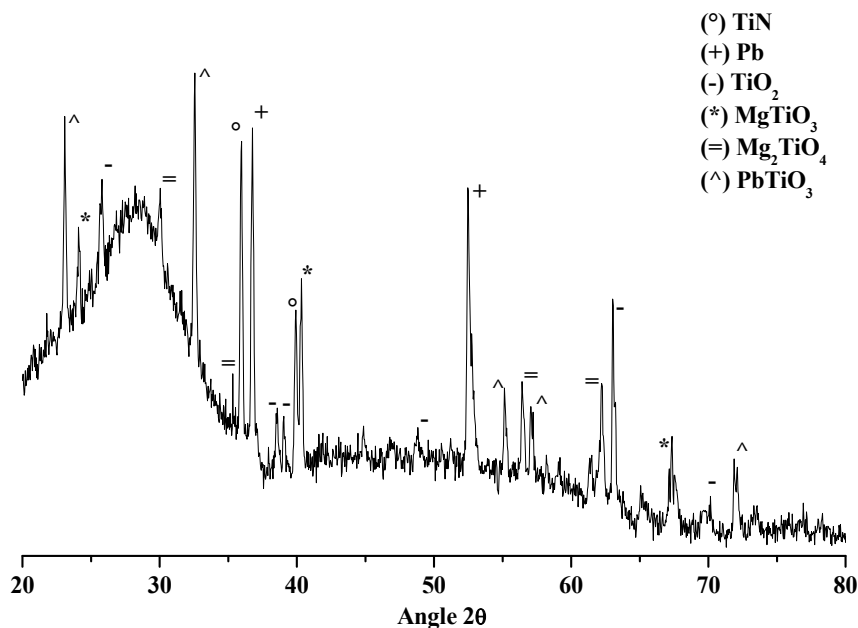
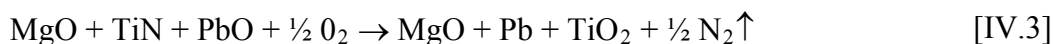


Fig.IV.9 : Diffractogramme du mélange TiN, MgO et PbO après traitement thermique.

Outre un large anneau de diffraction, l’indexation des raies de la réaction entre TiN, MgO et PbO montre la présence des raies les plus intenses de TiN (°), phase en excès dans le mélange, de Pb (+) [PDF26], de TiO₂ (-) [PDF97a], de deux titanates de magnésium MgTiO₃ (*) [PDF55] et Mg₂TiO₄ (=) [PDF97c] et d’un titanate de plomb PbTiO₃ (^) [PDF55b].

Il est possible d’écrire le processus réactionnel de la façon suivante [IV.3]:



Les trois réactions se produisant certainement simultanément.

La réaction entre PbO et TiN conduit donc de façon prépondérante à la formation de plomb au degré d’oxydation (0), de rutile TiO₂, d’un titanate de plomb, de deux titanates de magnésium et à un dégagement d’azote.

IV. Observation microscopique et analyse quantitative

La diffraction des rayons X et les analyses thermiques différentielles nous ont montré que les deux réducteurs TiN et SiC réagissaient de façon prépondérante avec PbO pour former du plomb métal.

La température à laquelle nous effectuons les traitements thermiques est de 850°C. La température de fusion du plomb étant de 326°C, il nous a semblé nécessaire de réaliser des observations des mousses de verre par microscopie électronique à balayage pour établir où se trouve réparti le plomb métal dans la structure cellulaire.

IV.A. Microanalyse par spectrométrie à dispersion d'énergie

Les analyses de spectrométrie EDS ont été réalisées à l'Institut Européen des Membranes sur un microscope électronique à balayage de type LEO S260 équipé d'un canon à émission thermoélectronique et associé à un Kevex « Delta » de type EDS (annexe 10).

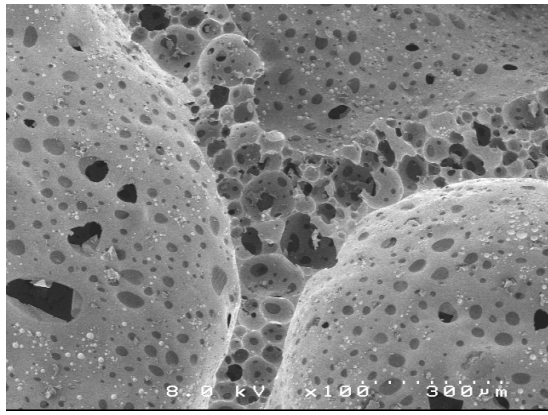
IV.B. Echantillonnage

La préparation des échantillons est identique à celle des échantillons analysés par microscopie électronique à balayage présentés dans le chapitre III, §.VI.B.

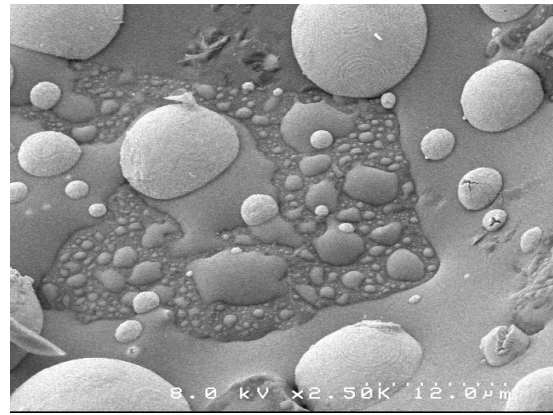
On prendra comme exemple un échantillon élaboré à partir de verre de cône, 5%SiC sans ajout de MgO, ce dernier ne semblant pas intervenir dans le processus réactionnel.

IV.C. Résultats et analyses

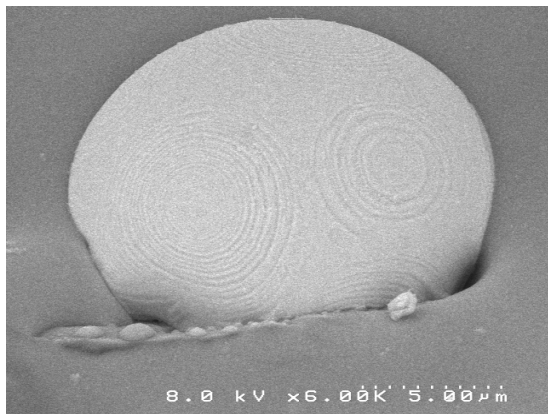
La figure IV.10 montre les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage à différents grossissements.



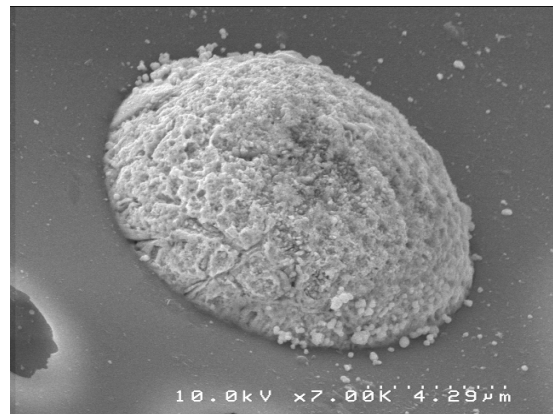
a)



b)



c)



d)

Fig.IV.10 : Micrographies de l'échantillon de verre cellulaire à différents grossissements :

a) gross. $\times 100$, b) gross. $\times 2500$, c) gross. $\times 6000$, d) gross. $\times 7000$.

Aux forts grossissements, figures IV.10.b), c), d), on observe des billes de couleur blanche situées en surface de pores dont le diamètre atteint plusieurs microns.

Les figures IV.11 et IV.12 montrent les spectres obtenus par spectrométrie EDS.

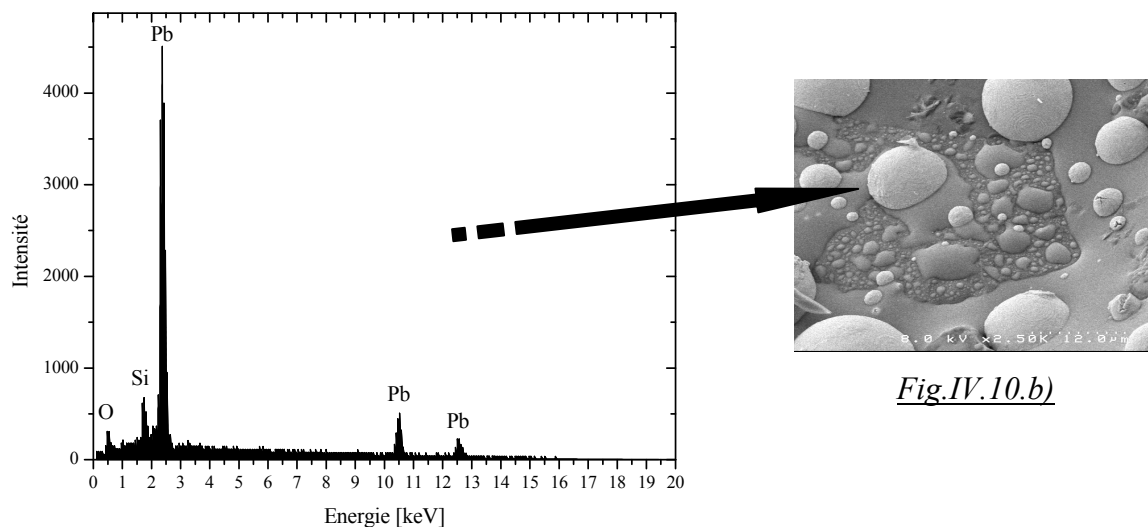


Fig.IV.10.b)

Fig.IV.11 : Spectre énergétique obtenu par analyse EDS.

Cette analyse indique que la goutte blanche située en surface de pore (figure IV.10.b)) correspond uniquement à du plomb métal.

Lors du refroidissement, après traitement thermique, le plomb se dépose sous forme de goutte en surface de pores. Une partie de la goutte semble immergée dans la structure vitreuse.

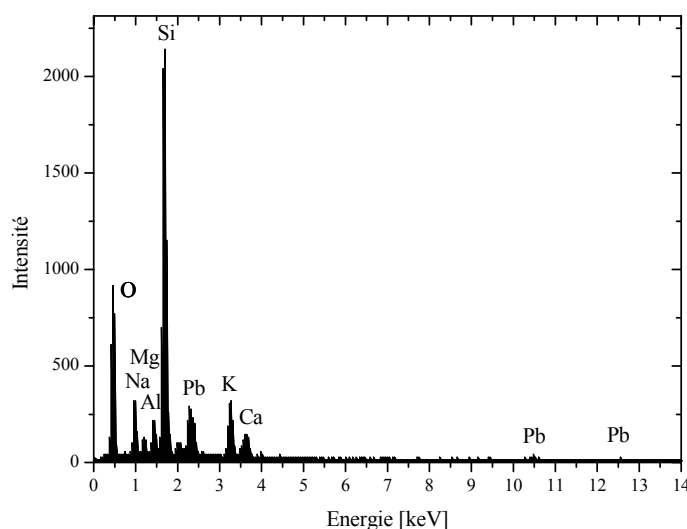


Fig.IV.12 : Spectre énergétique obtenu par analyse EDS.

La figure IV.12 montre le spectre d’une analyse effectuée juste à côté d’une goutte de plomb. On constate que l’élément plomb est alors minoritaire et que seul l’élément Si provenant de SiO_2 formateur par excellence du réseau vitreux est majoritaire. On retrouve aussi les autres éléments formant le verre de cône, verre de départ, à savoir Na, K, Ca, Al et Mg.

V. Interprétation du phénomène de moussage

Pour mieux cerner le rôle des réducteurs dans le processus de moussage, une étude en fonction des températures de réactions entre les réducteurs (TiN et SiC) et l’oxyde de plomb sera développée dans un premier temps.

Dans un second temps, nous présenterons de façon plus théorique, grâce à des considérations basées sur les concepts de la thermodynamique classique, les diverses réactions susceptibles de se produire lors du « moussage », ce qui revient à établir de façon théorique les diagrammes d’Ellingham.

V.A. Analyses Thermique Différentielle - Thermo-Gravimétrie

Afin de compléter les résultats de l’analyse thermique, nous avons procédé à l’étude des réactions entre SiC et PbO et entre TiN et PbO.

Les figures IV.13 et IV.14 montrent respectivement les courbes d’ATD-ATG des mélanges pulvérulents SiC-PbO et TiN-PbO.

Les proportions des divers constituants sont en accord avec les compositions massiques des verres de départ. Cependant, on ajoute un large excès de réducteur à savoir 5%SiC dans un cas et 4% de TiN dans l’autre cas.

Les conditions d’analyses sont identiques à celles réalisées précédemment, c'est-à-dire une montée en température de $2^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ jusqu’à une température maximum de 850°C .

La figure IV.13 montre donc les courbes d’analyses thermiques effectuées sur le mélange SiC-PbO. La courbe d’ATD laisse apparaître à partir de 600°C des phénomènes complexes exothermiques mettant en évidence une (des) réaction(s) entre SiC et PbO.

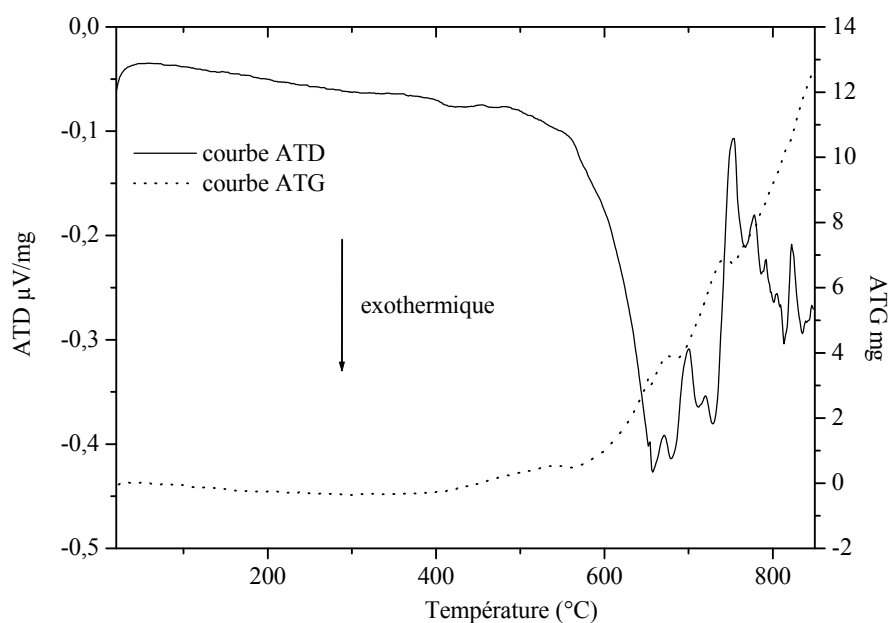
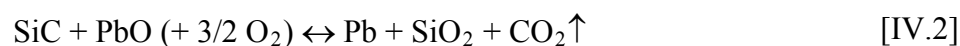


Fig.IV.13: Thermogrammes d'un mélange de poudres SiC et PbO.

Cette (ces) réaction(s), en milieu oxydant, s'accompagne(nt) d'un dégagement gazeux de CO_2 selon l'équation globale :



L'accident visible sur la courbe d'ATG autour de 480°C correspondrait à un départ d'impuretés contenues dans la poudre de PbO.

Les courbes d'analyses thermiques effectuées sur le mélange TiN-PbO sont présentées sur la figure IV.14.

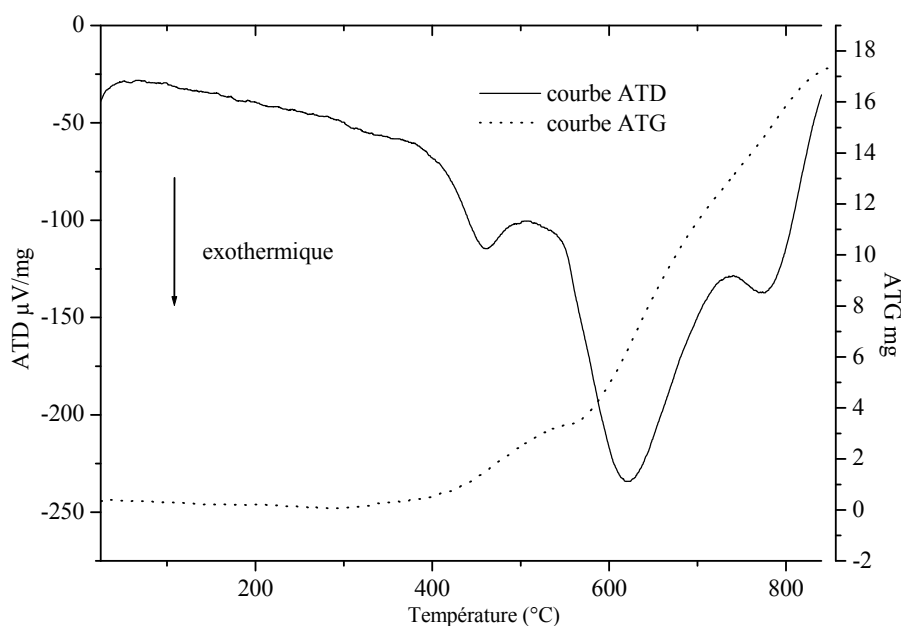
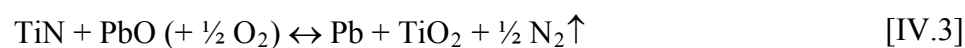


Fig.IV.15: Thermogrammes d'un mélange de poudres TiN et PbO.

La courbe d'ATD laisse apparaître un pic exothermique prépondérant vers 620°C mettant en évidence une réaction entre TiN et PbO. Cette réaction, en milieu oxydant, s'accompagne d'un dégagement gazeux de N₂.

Les deux autres pics exothermiques que l'on peut voir sur la courbe d'ATD semble être dû à la formation de composé, que l'on a identifié en diffraction X, issus de la réaction parallèle (PbTiO₃).

Comme dans le cas de SiC-PbO, l'analyse thermique semble être en accord avec les essais de diffraction X et l'hypothèse réactionnelle présentée au §.III.B.3, équation bilan [IV.3].



L'accident visible sur la courbe d'ATG et d'ATD autour de 480°C, plus visible que dans le cas du mélange PbO-SiC, correspondrait à un départ d'impuretés contenues dans la poudre de PbO.

V.B. Approche thermodynamique

Pour mieux cerner le processus réactionnel responsable du procédé de moussage, nous avons conduit une étude plus théorique en essayant d'évaluer les variations d'enthalpies libres des réactions les plus probables. Pour cela, nous avons mis en œuvre le logiciel Thermo-Calc®.

Nous avons calculé des variations d'enthalpies libres ΔG des différentes réactions entre 20°C et 850°C sous 1atm.

Ces courbes s'apparentent aux diagrammes d'Ellingham pour les carbures et les nitrures ; diagrammes beaucoup moins utilisés que celui des oxydes d'où l'utilité du logiciel Thermo-Calc®.

V.B.1. *Etude des réactions entre SiC et PbO*

Dans un premier temps, nous avons déterminé les températures des réactions susceptibles de se produire entre le réducteur SiC et les oxydes MgO et PbO.

La figure IV.15 montre les courbes de l'énergie libre ΔG° en fonction de la température pour diverses réactions.

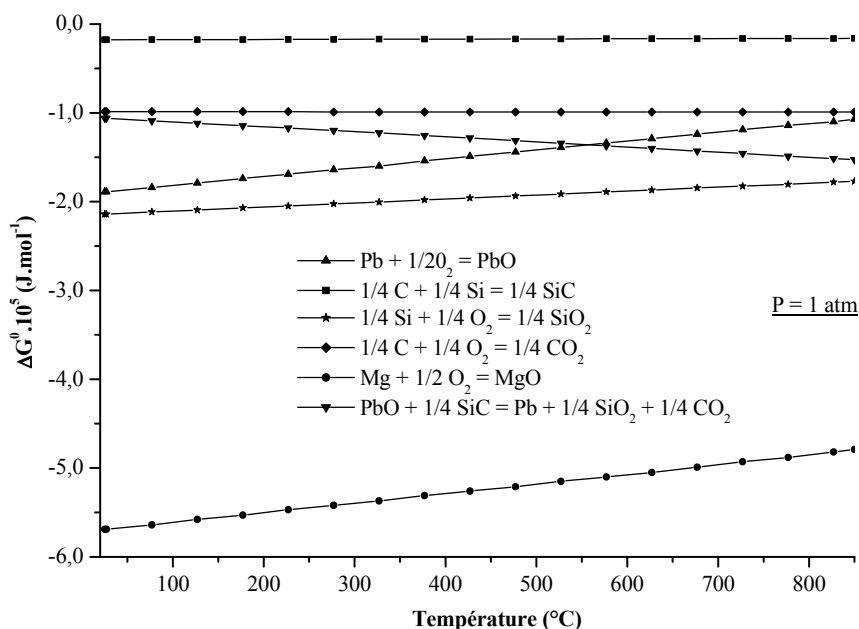


Fig.IV.15: Diagrammes obtenus par le logiciel thermo-calc pour les réactions relatives au cas du carbure de silicium.

Les réactions étudiées sont les suivantes :

Réactions	Enthalpie libre (J.mol^{-1}) (20 - 850°C)
$\text{Pb} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{PbO}$	$-1,889.10^{-5}$ (20°C) $-1,076.10^{-5}$ (850°C)
$\frac{1}{4} \text{C} + \frac{1}{4} \text{Si} \leftrightarrow \frac{1}{4} \text{SiC}$	$-0,177.10^{-5}$ (20°C) $-0,161.10^{-5}$ (850°C)
$\frac{1}{4} \text{Si} + \frac{1}{4} \text{O}_2 \leftrightarrow \frac{1}{4} \text{SiO}_2$	$-2,141.10^{-5}$ (20°C) $-1,773.10^{-5}$ (850°C)
$\frac{1}{4} \text{C} + \frac{1}{4} \text{O}_2 \leftrightarrow \frac{1}{4} \text{CO}_2$	$-0,986.10^{-5}$ (20°C) $-0,990.10^{-5}$ (850°C)
$\text{Mg} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{MgO}$	$-5,690.10^{-5}$ (20°C) $-4,790.10^{-5}$ (850°C)
$\text{PbO} + \frac{1}{4} \text{SiC} \leftrightarrow \text{Pb} + \frac{1}{4} \text{SiO}_2 + \frac{1}{4} \text{CO}_2$	$-1,060.10^{-5}$ (20°C) $-1,526.10^{-5}$ (850°C)

Ce diagramme montre clairement que SiC réagira de façon préférentielle avec PbO plutôt qu’avec MgO. En effet, SiC réduira plus facilement l’oxyde qui a une enthalpie libre la plus voisine de la sienne. Ce qui est bien le cas pour PbO.

V.B.2. Etude des réactions entre TiN et PbO

De la même façon que précédemment, nous avons déterminé les températures des réactions susceptibles de se produire entre le réducteur TiN et les oxydes MgO et PbO.

La figure IV.16 montre les courbes de l’énergie libre ΔG° en fonction de la température pour diverses réactions.

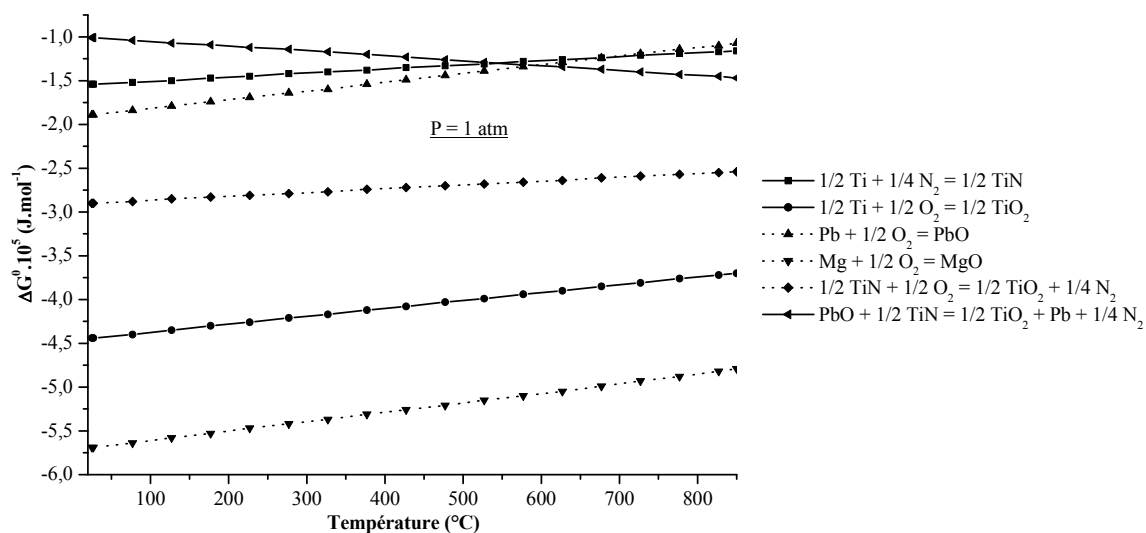


Fig.IV.16: Diagrammes obtenus par le logiciel thermo-calc pour les réactions relatives au cas du nitrure de titane.

Les réactions étudiées sont les suivantes :

<u>Réactions</u>	<u>Enthalpie libre (J.mol⁻¹) (20 - 850°C)</u>
$\text{Pb} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{PbO}$	$-1,889.10^{-5}$ (20°C) $-1,076.10^{-5}$ (850°C)
$\frac{1}{2} \text{Ti} + \frac{1}{4} \text{N}_2 \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{TiN}$	$-3,090.10^{-5}$ (20°C) $-2,310.10^{-5}$ (850°C)
$\frac{1}{2} \text{Ti} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{TiO}_2$	$-4,440.10^{-5}$ (20°C) $-3,700.10^{-5}$ (850°C)
$\frac{1}{2} \text{TiN} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{TiO}_2 + \frac{1}{4} \text{N}_2$	$-2,020.10^{-5}$ (20°C) $-2,930.10^{-5}$ (850°C)
$\text{Mg} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{MgO}$	$-5,690.10^{-5}$ (20°C) $-4,790.10^{-5}$ (850°C)
$\text{PbO} + \frac{1}{2} \text{TiN} \leftrightarrow \text{Pb} + \frac{1}{2} \text{TiO}_2 + \frac{1}{4} \text{N}_2$	$-1,010.10^{-5}$ (20°C) $-1,470.10^{-5}$ (850°C)

A partir de ce diagramme, on montre ici aussi que TiN réagit de façon préférentielle avec PbO plutôt qu'avec MgO.

Pour plus de clarté, nous discuterons sur ces températures à partir de la figure IV.17 qui montre sur un intervalle d'enthalpie libre plus restreint les courbes relatives aux réactions qui nous intéressent de façon prépondérante.

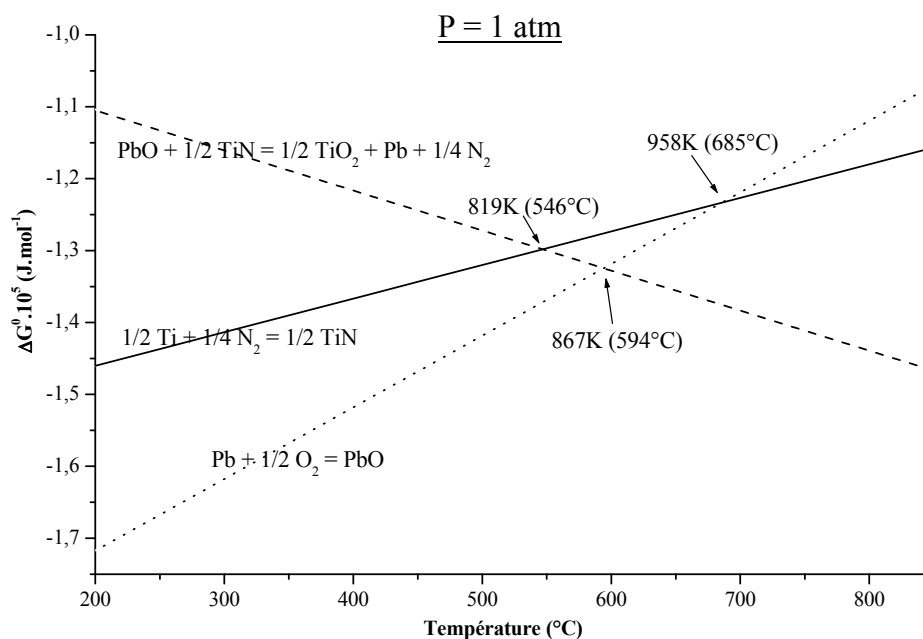
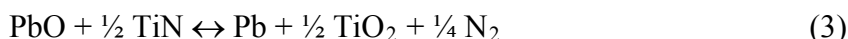


Fig.IV.17: « Zoom » du diagramme obtenu par le logiciel Thermo-Calc pour les réactions relatives au cas du nitrure de titane.

Sur ce diagramme, on a représenté trois réactions, dont une, la réaction (3) est combinaison des deux autres.



Les réactions (1) et (2) conduisant à la réaction (3) sont déplacées l’une dans le sens de formation de Pb et l’autre dans le sens de formation de N₂ jusqu’à atteindre l’équilibre à 685°C. Cette température correspond avec une bonne approximation à celle mise en évidence par ATD-ATG comme étant la température de réaction entre PbO et TiN. On trouve bien là une cohérence entre les résultats expérimentaux et théoriques.

VI. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l’étude du (des) phénomène(s) se produisant lors de la réaction à l’origine phénomène de moussage.

Dans un premier temps, les analyses thermiques ATD-ATG ont permis de déterminer les températures de réaction entre les différents constituants entrant dans la composition du mélange initial.

Dans un second temps, la diffraction des rayons X sur poudre nous a permis d’identifier les phases cristallines formées et de préciser le processus global susceptible d’être à l’origine du phénomène de moussage par dégagement gazeux :

- dans le cas de SiC : $\text{SiC} + \text{PbO} \leftrightarrow \text{Pb} + \text{SiO}_2 + \text{CO}_2 \uparrow$
- dans le cas de TiN : $\text{TiN} + \text{PbO} \leftrightarrow \text{Pb} + \text{TiO}_2 + \text{N}_2 \uparrow$

Des microanalyses par spectrométrie à dispersion d’énergie ont permis de montrer que le plomb métal se déposait en surface de pore sous forme de gouttelettes.

Dans un dernier temps, à l’aide du module « TAB » du logiciel Thermo- Calc®, le processus réactionnel à l’origine de l’obtention de la mousse de verre a été validé d’un point de vue plus théorique. Ces analyses ont permis de montrer que l’oxydant MgO, initialement introduit dans le mélange réactionnel et devant réagir avec le réducteur pour libérer le gaz à l’origine de la réaction, n’était pas nécessaire ; le réducteur réagissant de façon préférentielle avec l’oxyde de plomb, présent dans les verres à traiter.

Dans les chapitres suivants, l’oxyde de magnésium, MgO, ne sera plus introduit dans le mélange pulvérulent.

CHAPITRE V

Etude quantitative et structurale de
l'élément plomb dans la matrice vitreuse
Relations microstructure – paramètres
d'élaboration

L'identification des phases cristallisées formées lors de la réaction de moussage a fait l'objet d'une étude préliminaire par diffraction des rayons X sur poudre. Elle a montré la présence de plomb métal. Nous allons, à présent, nous attacher à quantifier le plomb formé.

Dans une première partie, nous déterminerons, en fonction des conditions expérimentales utilisées lors du moussage, les quantités de plomb formées par calorimétrie différentielle à balayage.

Nous étudierons, dans une deuxième partie, sous quelle forme se trouve le plomb restant dans la matrice vitreuse. Trois techniques expérimentales seront utilisées :

- La spectroscopie photoélectronique à rayonnements X (XPS),
- La micro spectrométrie Raman,
- La spectroscopie d'absorption des Rayons X (XAFS).

Enfin, dans une dernière partie, nous essayerons de mettre en évidence les relations entre la microstructure (taille et distribution des pores) et les paramètres d'élaboration (temps, température, composition).

Partie A

Etude de la formation du plomb métal dans la matrice vitreuse

I. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons déterminé le processus réactionnel susceptible d'être à l'origine du phénomène d'expansion. Nous avons montré que le plomb au degré d'oxydation (+II), c'est-à-dire sous sa forme oxyde, était réduit en plomb (0) et entraînait la formation du gaz à l'origine de la structure cellulaire du matériau.

L'étude de la formation de ce plomb métal fera l'objet de ce chapitre. Les mousses de verre sont élaborées dorénavant sans ajout d'oxyde de magnésium MgO dont nous avons montré la non réactivité. Nous étudierons l'influence des paramètres d'élaboration, temps, température et composition, respectivement entre 10 et 180 minutes, 700 et 1000°C et 1 et 19% massique en réducteur, sur la quantité de plomb formé. Nous utiliserons uniquement le verre contenant du plomb (Pb^{2+}), le verre de cône, pour effectuer l'étude sur cet élément.

Nous étudierons par diffraction des rayons X la présence éventuelle de nouvelles phases lors de l'évolution des paramètres d'élaboration.

Les mesures calorimétriques (DSC) permettront, dans un second temps, de quantifier ce plomb métal.

II. Etude de l'influence des paramètres d'élaboration par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet l'identification des phases cristallisées formées lors de l'évolution des paramètres temps, température et composition.

Comme pour les analyses présentées au chapitre IV, nous avons utilisé un appareillage de type PANalytical X'Pert (cf. chapitre IV, §.III.A).

II.A. Influence du temps

Le premier paramètre d'élaboration des mousses de verre étudié est le temps de traitement thermique. Il sera compris entre 10 et 180 minutes. La température de synthèse est fixée à 850°C, et les pourcentages massiques en SiC et TiN sont fixés respectivement à 5% et 4%.

Les figures V.A.1 et V.A.2 montrent les diffractogrammes obtenus pour différents temps d'élaboration.

Seuls les diffractogrammes pour des temps de cuisson allant de 10 à 90 minutes sont présentés; au-delà, aucune évolution concernant l'intensité et la position des raies n'est observée.

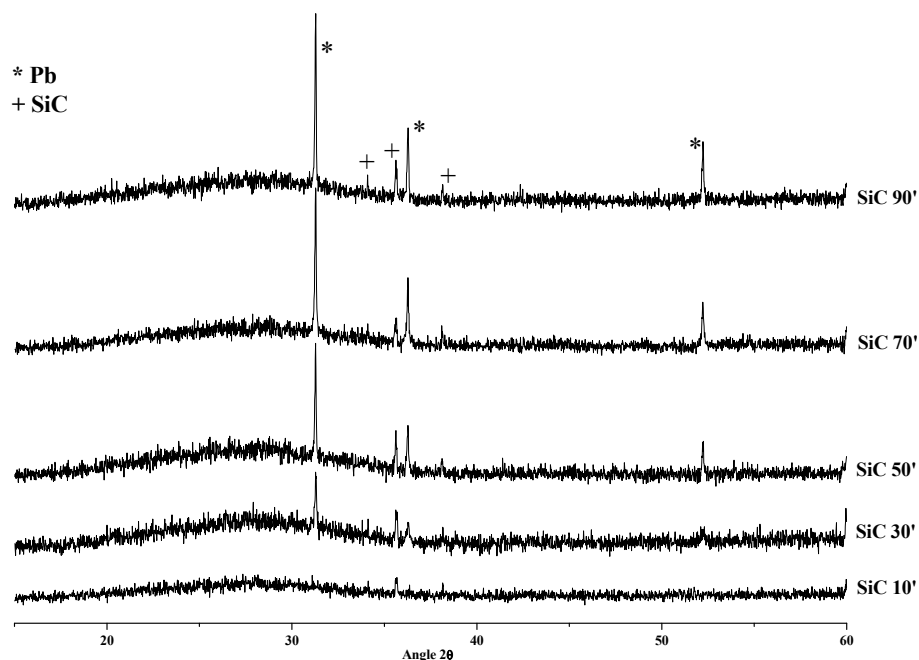
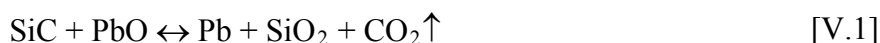


Fig.V.A.1: Diffractogrammes de mousses à base de SiC montrant l'influence du temps.

Comme nous l'avons présenté au chapitre 4, les raies présentes sur les diffractogrammes relatifs aux mousses élaborées à partir de verre de cône et de SiC sont celles du Pb métal [PDF53] et celles de SiC résiduel [PDF93a].

Bien que la diffraction des rayons X ne soit pas une méthode quantitative, il est possible de suivre l'évolution du rapport des intensités des deux raies les plus intenses du mélange Pb et SiC. Ceci est d'autant plus vrai que les analyses ont été réalisées dans des capillaires de même dimensions avec une quantité de poudre introduite identique d'un capillaire à l'autre. L'augmentation de ce rapport avec le temps de cuisson, entre 10 et 90 minutes, montre clairement que la réaction évolue dans le sens de la formation du plomb métal (équation [V.1]).



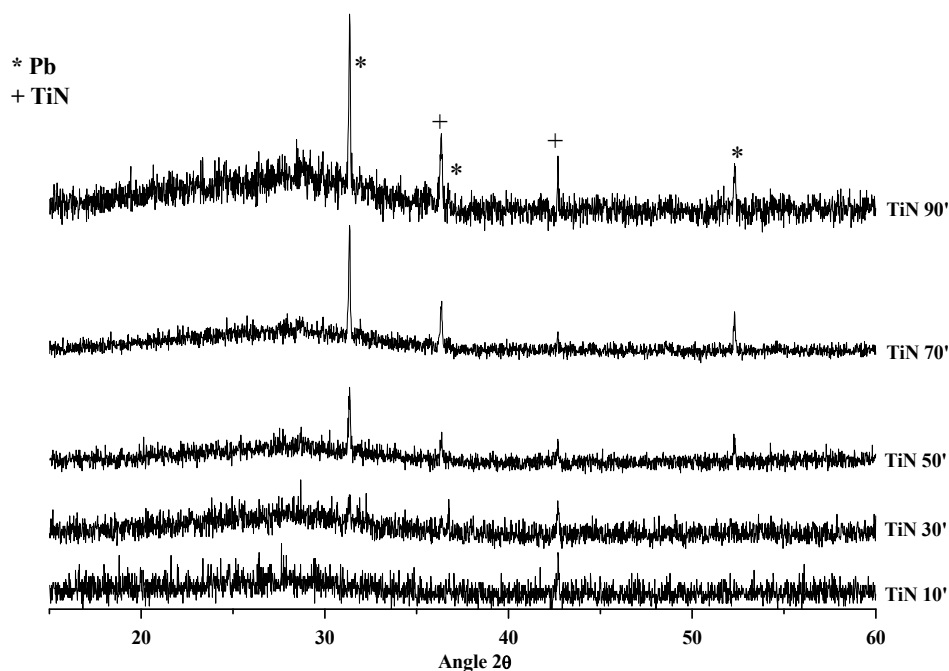


Fig.V.A.2: Diffractogrammes de mousses à base de TiN montrant l'influence du temps.

De la même façon, les raies présentes sur les diffractogrammes relatifs aux mousses à base de verre de cône et de TiN sont celles de Pb métal [PDF53] et celles de TiN résiduel [PDF54]. On peut ici aussi en conclure que l'évolution de l'intensité des raies (figure V.A.2) traduit une évolution de la réaction de moussage dans le sens de la formation du plomb (équation [V.2]) pour des temps compris entre 10 et 90 minutes. Au-delà, il semblerait, pour la température choisie, qu'un équilibre soit atteint.



II.B. Influence de la température

Le second paramètre étudié est la température de synthèse, que nous avons fait varier entre 700 et 1000°C. Le temps de traitement thermique est fixé à 90 minutes, temps pour lequel l'équilibre semble atteint, et les pourcentages massiques en SiC et TiN respectivement égaux à 5% et à 4%.

L'étude de ce paramètre en dessous de 700°C n'étant pas utile, la réaction à l'origine du moussage se situant autour de 700°C, comme nous l'avons montré au chapitre IV. §.II.C.

Les figures V.A.3 (réducteur SiC) et V.A.4 (réducteur TiN) présentent les diffractogrammes obtenus pour différentes températures d'élaboration.

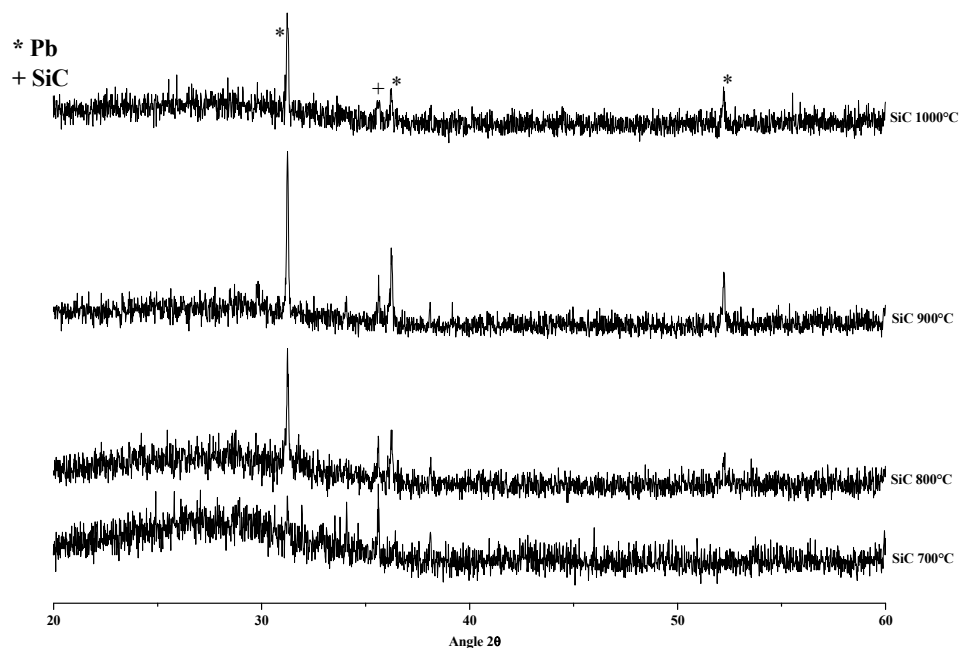


Fig.V.A.3: Diffractogrammes de mousses à base de SiC montrant l'influence de la température.

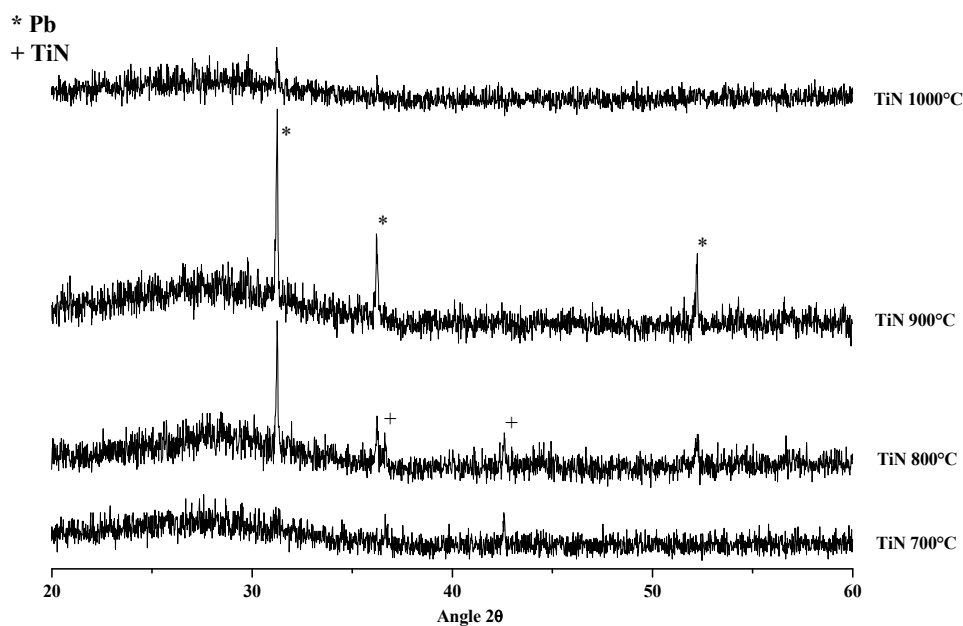


Fig.V.A.4: Diffractogrammes de mousses à base de TiN montrant l'influence de la température.

Les seules raies présentées sur ces diffractogrammes sont dans un cas (figure V.A.3) celles de SiC et Pb et dans l'autre cas (figure V.A.4) celles de TiN et Pb.

L'augmentation de la température, bien au-delà de la température de réaction (700°C), n'a pas pour effet de modifier le processus réactionnel ou de créer d'autres phases cristallisées par des réactions parallèles.

Les diffractogrammes des rayons X des échantillons élaborés à 1100 et 1200°C ne présentent pas de raies de diffraction. Pour ces températures, on constate la disparition de la structure cellulaire et un important anneau de diffusion caractéristique d'une phase vitreuse.

II.C. Influence de la composition

Le dernier paramètre d'élaboration des mousses de verre étudié est la composition. La quantité en réducteur introduite dans le mélange initial varie entre 1 et 19% massique. La température d'élaboration est fixée à 850°C pour un temps de 60 minutes.

Les figures V.A.5 et V.A.6 présentent les diffractogrammes obtenus pour différentes compositions d'élaboration respectivement pour SiC et TiN.

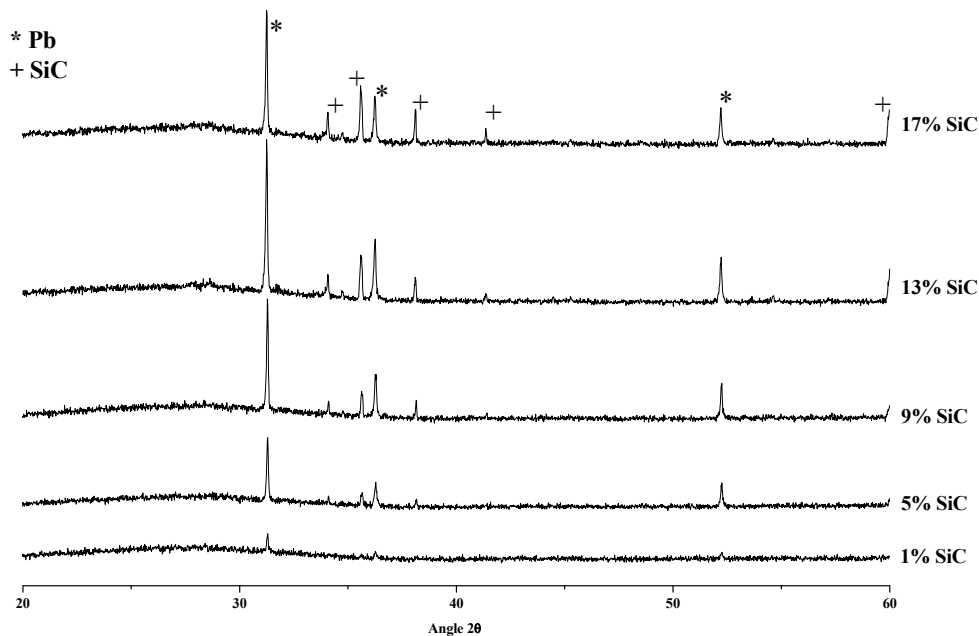


Fig.V.A.5: Diffractogrammes de mousses à base de SiC montrant l'influence de la composition.

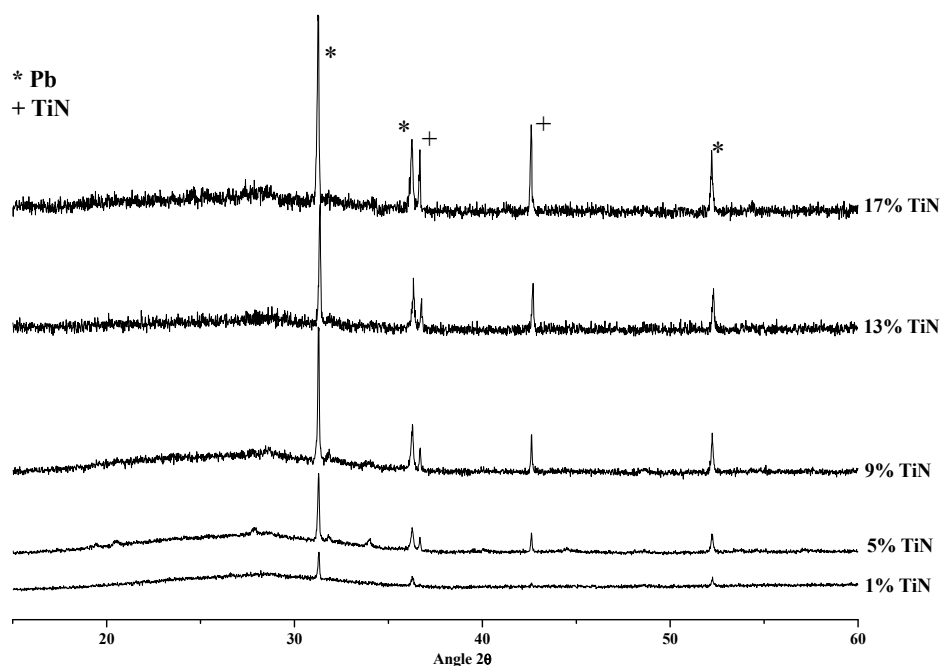


Fig.V.A.6 : Diffractogrammes de mousses à base de TiN montrant l'influence de la composition.

A partir des diffractogrammes des figures V.A.5 et V.A.6 nous pouvons constater l'influence de la composition en réducteur sur la formation du plomb métal. L'augmentation du pourcentage en réducteur a le même effet que l'augmentation du temps : augmentation du pourcentage de plomb (0) et présence constante d'un anneau de diffusion caractéristique d'un résidu vitreux.

Ici aussi, et bien que la diffraction des rayons X ne soit une méthode quantitative, on peut souligner que l'évolution de l'intensité des raies relatives à SiC ou TiN et à Pb tend à montrer un déplacement de la réaction [V.1] ou [V.2] vers la formation de Pb métal. L'augmentation relative de l'intensité des raies de SiC ou de TiN s'expliquent par la présence de plus en plus marqué d'un excès de ces deux constituants. La stoechiométrie est théoriquement atteinte pour environ 4 – 5 % massique en SiC et en TiN.

III. Etude de l'influence des paramètres d'élaboration par calorimétrie différentielle à balayage

La quantité de plomb métal formé au cours du processus réactionnel a été quantifiée par calorimétrie différentielle à balayage pour les trois paramètres temps, température et composition.

Pour cela, une courbe d'étalonnage a été réalisée. A partir de mesure de DSC effectuée sur des échantillons de plomb métal pur à 99,99% de différentes masses. A chaque masse correspond un pic de fusion dont l'aire augmente avec la masse de plomb de départ. La figure V.A.7 montre une courbe de DSC et plus particulièrement le pic de fusion du plomb observé à 326,8°C ($T_f \text{ Pb} = 327,7^\circ\text{C}$).

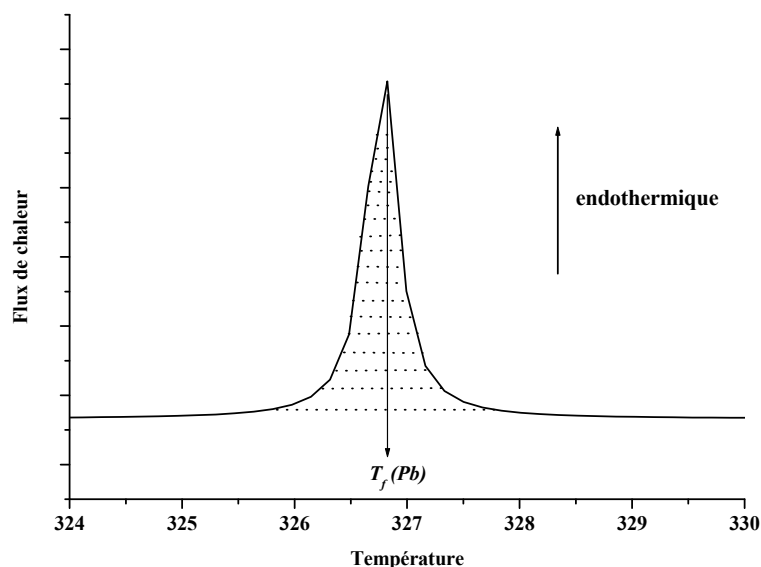


Fig.V.A.7 : Exemple de courbe obtenue par calorimétrie à balayage différentiel mettant en évidence le pic de fusion du plomb.

Pour chacun des paramètres étudiés, des mesures à intervalles réguliers ont été effectuées de sorte à montrer l'évolution du pourcentage en plomb métal formé dans les échantillons de mousse de verre. Environ 15 mg de poudre de mousse de verre obtenue après un broyage méticuleux sont placés dans une capsule en aluminium puis chauffés de 25 à 400°C à raison de 1°C.min⁻¹.

III.A. Influence du temps

La figure V.A.8 montre l'évolution du pourcentage massique de plomb métal en fonction du temps de traitement thermique. Les échantillons ont été élaborés avec du verre de cône et 5% de SiC ou 4% de TiN. La température de synthèse est égale à 850°C. L'étude porte sur des temps de traitement variant de 20 à 180 minutes.

La contribution de différents paramètres ayant une influence sur la mesure par calorimétrie différentielle à balayage a fait l'objet de plusieurs travaux. Il a été montré que la

détermination de la chaleur spécifique est donnée avec une incertitude de 1,5% [RUD02]. Dans notre cas, il nous faut tenir compte de l'incertitude sur la détermination de l'aire du pic de fusion et de l'erreur due à l'élaboration de la mousse (pesée).

Nous avons retenu, pour suivre l'avancement de la réaction de réduction, le pourcentage massique de plomb formé par rapport au plomb total contenu dans l'échantillon.

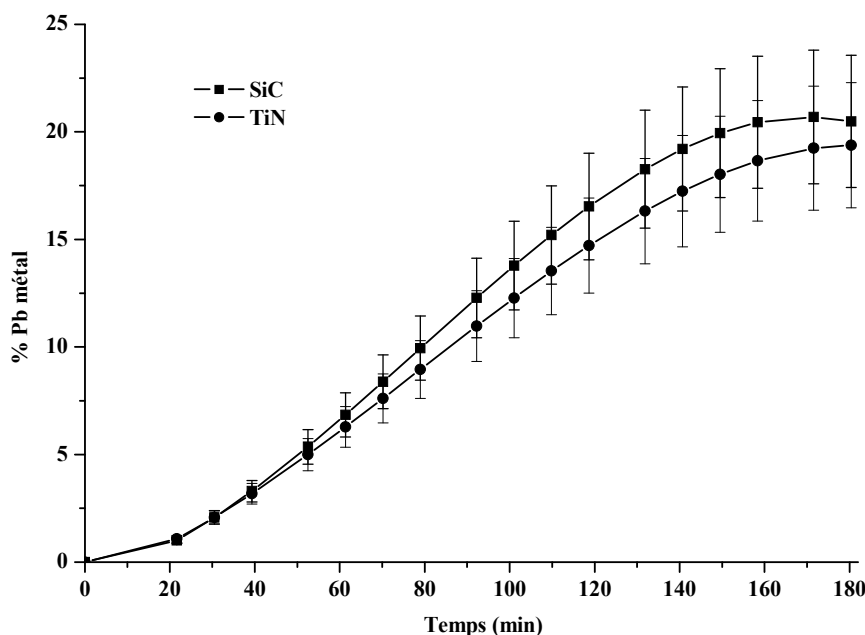


Fig.V.A.8 : Evolution de la quantité de plomb métal formé en fonction du temps.

La quantité de plomb métal formée croît en fonction du temps pour atteindre un palier autour de 20% massique vers 140 minutes. On ne remarque pas de différence significative entre l'utilisation de TiN ou de SiC. On remarquera tout de même que pour des temps inférieurs à 20 minutes, on ne peut pas parler de matériau cellulaire car la réaction n'a quasiment pas débutée et la porosité est très voisine de celle du pré-compact initial.

III.B. Influence de la température

Sur la figure V.A.9, nous avons reporté le pourcentage massique de plomb métal formé en fonction de la température de synthèse. Les échantillons ont été élaborés avec du verre de cône et 5% de SiC ou 4% de TiN. Le temps de traitement thermique est fixé à 90 minutes. Ce temps a été choisi car il représente un bon compromis entre le degré d'avancement de la

réaction et la tenue mécanique des échantillons. Il ne faut pas perdre de vue les applications fixées. L'étude porte sur un intervalle de températures s'étend entre 700 et 1000°C.

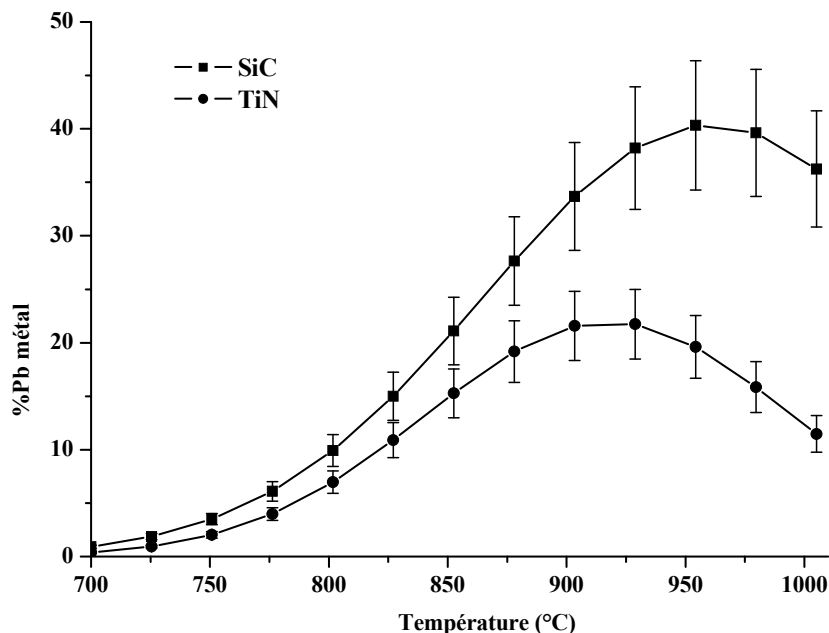


Fig.V.A.9 : Evolution de la quantité de plomb métal formé en fonction de la température, entre 700 et 1000°C.

La quantité de plomb métal varie avec la température. De 700 à 800°C, la proportion en plomb (0) augmente faiblement, que ce soit dans le cas de SiC ou de TiN comme réducteur. Au-delà de 800°C, on observe deux comportements différents pour les deux réducteurs. Avec TiN, la quantité de Pb (0) augmente pour atteindre un maximum de 20% massique vers 900°C. Avec SiC, la quantité de plomb (0) augmente de façon plus rapide pour atteindre un maximum de 40% massique à 950°C. Au-delà, on constate une diminution de la quantité de plomb métal dans les mousses.

Afin de mettre en évidence ce qui se passe au-delà de 1000°C, la figure V.A.10.a) présente, l'évolution de la quantité en plomb métal en fonction de la température sur un intervalle compris entre 700 et 1200°C.

A ce point, le problème de l'échantillonnage est très important. En effet, sous l'effet de la température, les billes de plomb grossissent et se localisent dans les pores (figure V.A.10.b) (P)). Nous pouvons mécaniquement les éliminer. Les thermogrammes, présentés figure V.A.10.a), correspondent alors aux parties les moins poreuses du matériau (figure V.A.10.b) (M)).

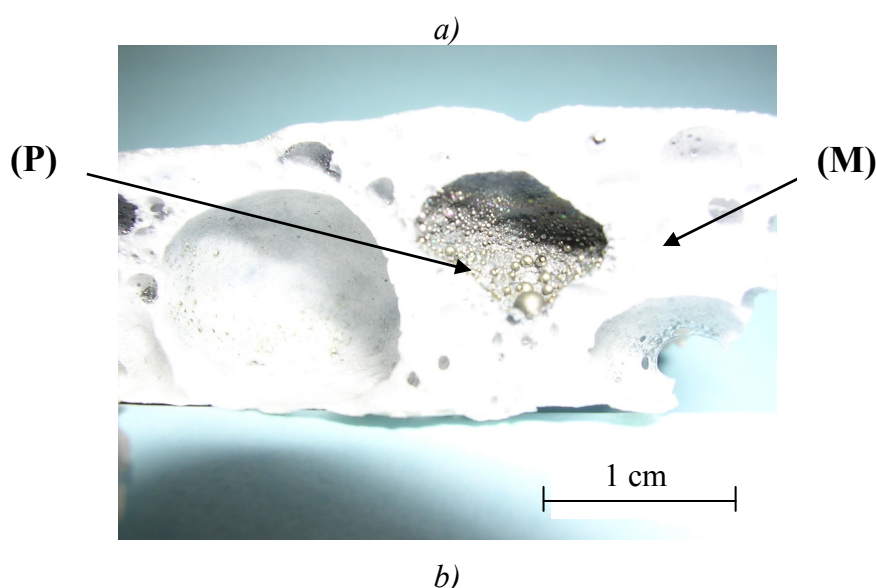
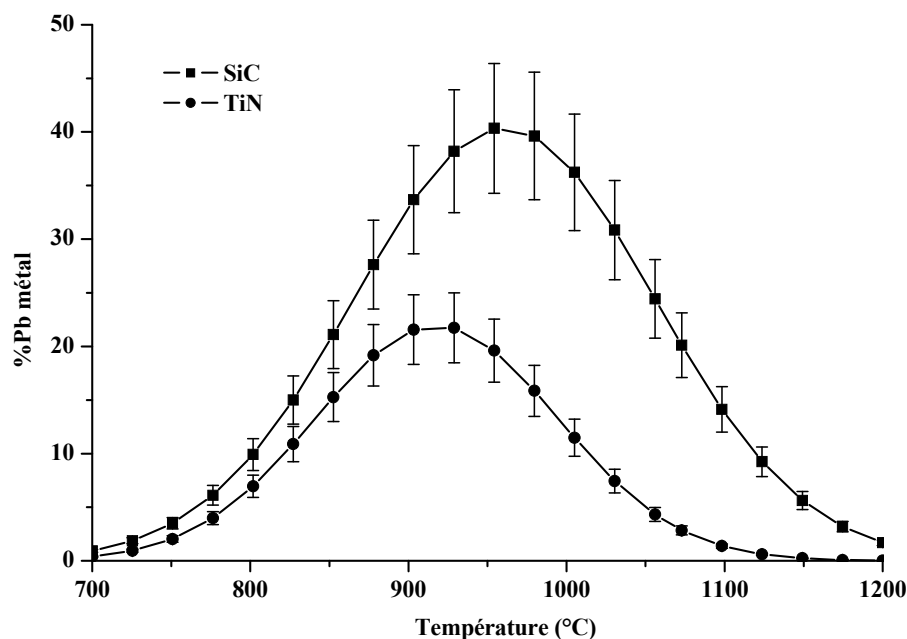


Fig.V.A.10 : a) Evolution de la quantité de plomb métal formé en fonction de la température, entre 700 et 1200°C b) Mise en évidence des billes de plomb à l'échelle macroscopique.

Au-delà de 1000°C, on constate que les valeurs en pourcentage massique de plomb métal tendent vers zéro. Ce résultat est en accord avec la diffraction des rayons X où l'on avait constaté une diminution puis disparition des raies du plomb (0) au-delà de 1000°C.

La figure V.A.10.b) montre les billes de plomb métal obtenues sur un échantillon à base de SiC élaboré à 1100°C pendant 90 minutes. On remarque que ces billes de plomb ne sont plus à l'état microscopique (cf. chapitre IV, §.IV) mais à l'état macroscopique. Les billes ont subi une coalescence pour constituer des billes de plus grande dimension. Il est alors possible de

les retirer. Ainsi, on peut diminuer le pourcentage en plomb métal et donc diminuer la quantité totale de plomb contenue dans le matériau.

Plus la température augmente, plus le phénomène de coalescence permet de former des billes de plus grandes dimensions plus aisées à enlever.

III.C. Influence de la composition

La quantité massique de plomb métal en fonction de la composition du mélange pulvérulent initial est reportée sur la figure V.A.11. Le pourcentage massique en réducteur introduit varie entre 1 et 19% dans le cas de SiC et de TiN, pour des échantillons élaborés à 850°C pendant 60 minutes.

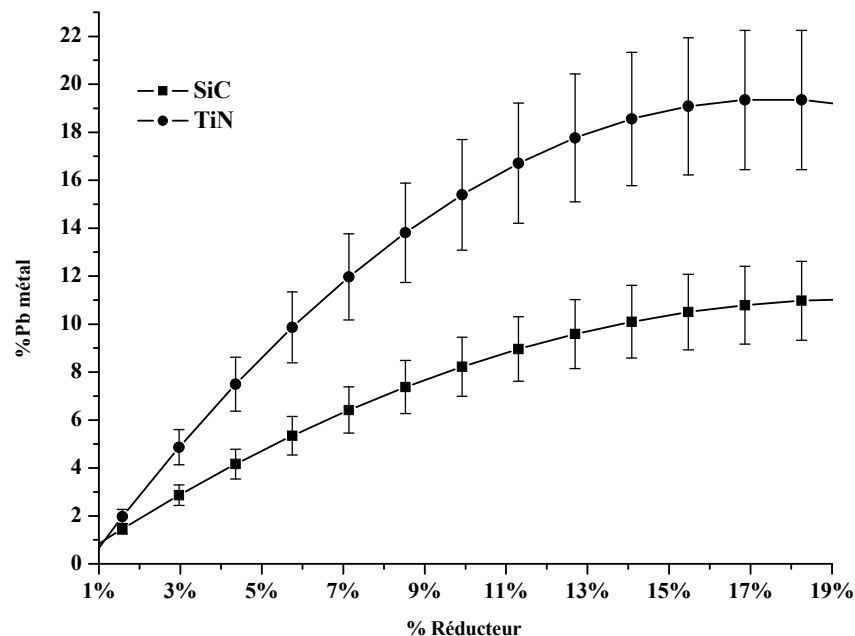


Fig.V.A.11 : Evolution de la quantité de plomb métal formé en fonction de la composition.

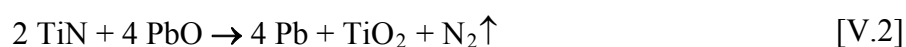
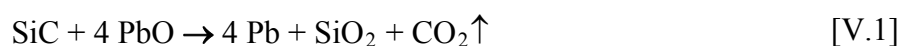
On constate une augmentation de la quantité de plomb métal en fonction de la quantité du réducteur dans le mélange initial. Cette augmentation rapide au début plafonne ensuite.

Sur les courbes de la figure V.A.11, on observe qu'au-delà de 14% massique en réducteur ajouté, la quantité de plomb métal formé tend vers une valeur limite de 12% massique dans le cas de SiC et de 20% massique dans le cas de TiN. Cette notion de valeur limite a déjà été montrée sur des matériaux poreux par d'autres auteurs [TAS91]. De plus, il semble que TiN a un effet plus rapide sur la réaction de réduction que SiC. La quantité de plomb (0) formée est plus importante avec le nitrure qu'avec le carbure.

III.D. Approche cinétique

A partir de l'étude systématique, il est possible de déterminer une loi cinétique corrélant la concentration en plomb métal au temps de réaction. Cette loi cinétique simple lie la vitesse de réaction aux concentrations des réactifs.

Les lois cinétiques dépendent de l'ordre de la réaction. Dans les cas présentés, on doit rappeler que les réducteurs sont en excès et que par conséquent, on doit observer une dégénérescence de l'ordre global de la réaction. Soit :



Avec les lois de vitesse :

$$V_1 = k_1 [\text{PbO}]^a [\text{SiC}]^b = k_1' [\text{PbO}]^a \quad [\text{V.A.1}]$$

$$V_2 = k_2 [\text{PbO}]^c [\text{TiN}]^d = k_2' [\text{PbO}]^c \quad [\text{V.A.2}]$$

k_1' et k_2' sont les constantes de vitesse des réactions [V.1] et [V.2] et a et c sont les ordres partiels par rapport au réactif PbO. Pour retrouver ces ordres, on trace $\text{Ln} [\text{PbO}] = f(t)$ (figure V.A.12).

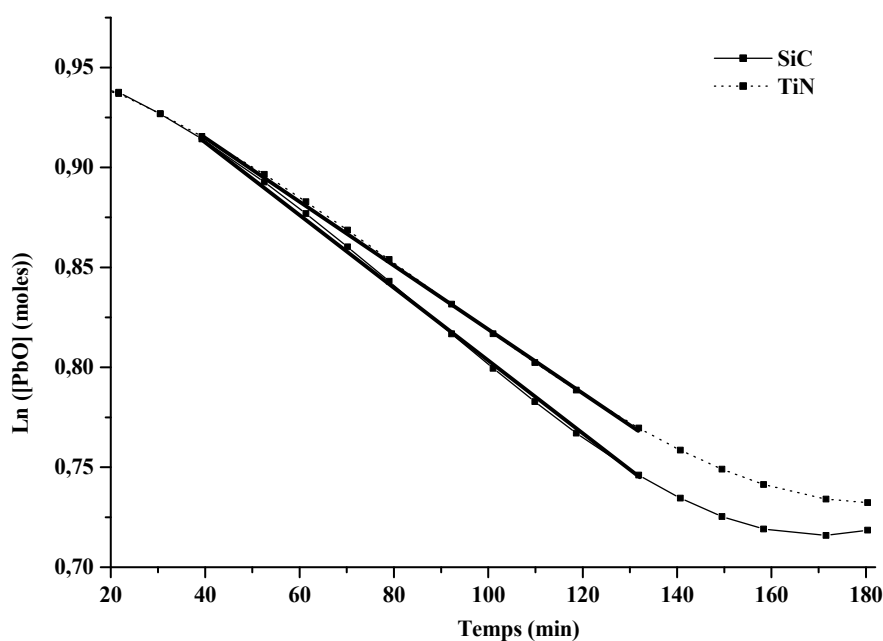


Fig.V.A.12 : Evolution de $\text{Ln} [\text{PbO}]$ en fonction du temps.

On peut alors en déduire que l'ordre des réactions [V.1] et [V.2] est 1. On a :

$$\text{Ln [PbO]} \propto -\alpha.k.t \quad [\text{V.A.3}]$$

La pente de la droite est donc dans les deux cas $-\alpha.k$ ou plus précisément $-4k$ (α correspondant au coefficient stoechiométrique du réactif PbO).

On montre qu'à 850°C, la réaction entre l'oxyde de plomb (PbO) et les réducteurs, SiC et TiN, en excès, est efficace dans les mêmes conditions de cuisson (système ouvert) pour des temps compris entre 40 et 140 minutes (intervalle de temps où $\text{Ln [PbO]} = f(t)$ est une droite).

On peut alors écrire :

$$V_1 = 1,87.10^{-3} [\text{PbO}]$$

et

$$V_2 = 1,61.10^{-3} [\text{PbO}]$$

Ces lois cinétiques très proches montrent bien que le constituant en défaut (ici PbO) est celui qui détermine la vitesse de réaction. Le réducteur n'intervient pas dans ce cas. Si on veut relier ces résultats à ceux obtenus lors de l'étude en température on ne pourra observer l'influence de la température sur la réaction chimique que de manière qualitative ; les résultats précédents n'ayant été obtenus qu'à une seule température (850°C).

Si l'on reprend la relation générale :

$$V = k [\text{PbO}] \quad [\text{V.A.4}]$$

On montre que la constante de vitesse k dépend de la température : $k(T)$. Si l'on suppose que l'énergie d'activation de la réaction E_a est indépendante de la température, on obtient la loi d'Arrhenius :

$$k = Ae^{-E_a / RT} \quad [\text{V.A.5}]$$

Il aurait fallu connaître k à deux températures différentes pour pouvoir déterminer E_a et le terme pré exponentiel A qui est relié aux collisions efficaces entre les entités réagissant. Si on trace $\text{Ln}(k.T) = f(1/T)$ à partir de la courbe de la figure V.A.9 qui présente jusqu'à 900°C

(température limite de réalisation de mousse donc de réaction) une allure exponentielle, on pourrait retrouver E_a et A pour chaque réaction.

Dans une approche très simplifiée des relations pouvant exister entre l'énergie d'activation et les grandeurs thermodynamiques, on peut écrire :

$$\Delta_r H^0 \propto E_a$$

Or, lors de l'étude thermodynamique (diagrammes d'Ellingham présentés dans le chapitre IV), on a montré qu'à 850°C ([V.1] et [V.2] représentent respectivement les réactions avec SiC et avec TiN) :

$$\Delta_r H^0 ([V.1]) < \Delta_r H^0 ([V.2])$$

$$\begin{aligned} \text{D'où, l'énergie d'activation,} \quad E_a ([V.1]) &< E_a ([V.2]) \\ &\text{et} \\ -E_a ([V.1]) &> -E_a ([V.2]) \end{aligned}$$

$$\text{Donc,} \quad k([V.1]) > k([V.2])$$

Ce qui expliquerait l'augmentation plus rapide lorsque l'on utilise SiC comme réducteur. Il est utile de préciser ici que la forme en cloche de la courbe de la figure V.A.10 n'est pas, à partir de 950°C, représentative d'une réaction de moussage contrôlée.

L'influence de la concentration en réducteur introduit est intéressante car elle montre qu'à 850°C pendant 60 minutes (conditions correspondant aux cas étudiés ci-dessus), l'ajout de réducteur au-delà de l'excès peut déplacer la réaction vers la droite (formation de plomb métal et de gaz) de façon plus marquée avec le TiN qu'avec SiC.

On rejoint ici la notion de dégénérescence de l'ordre global présentée dans les lois cinétiques.

Dans une première étude nous avons défini les constantes apparentes :

$$k_1' = k_1 [\text{SiC}]^b$$

et

$$k_2' = k_2 [\text{TiN}]^d$$

Et on a déterminé un ordre partiel égal à un ($a = c = 1$) dans les deux cas. Si on avait fait des études cinétiques avec des pourcentages en SiC et TiN différents et supérieurs à 5 et 4 % respectivement, on aurait déterminé des nouvelles valeurs pour k_1' et k_2' et on aurait déduit les valeurs des ordres partiels b et d par rapport aux réactifs SiC et TiN.

Dans les réactions [V.1] et [V.2], 4 moles de PbO réagissent avec une mole de SiC et 4 moles de PbO réagissent avec deux moles de TiN. Cette différence de rapport stoechiométriques va jouer sur les expressions de k_1 et k_2 . Ceci expliquerait que le même pourcentage en réducteur serait plus favorable à un déplacement de la réaction de la gauche vers la droite lorsqu'il s'agirait de TiN.

Ces études, basées sur des concepts thermodynamiques et cinétiques en système fermé, semblent cohérentes dans notre cas dans des domaines précis de temps, température et de pourcentage en réducteurs. On observe seulement des réactions à l'état solide ; la pression en dioxygène de l'atmosphère du four ne semble pas influencer. Mais il ne faut pas oublier que les réactions globale [V.1] et [V.2] sont issues de demi-réactions intermédiaires où la pression en dioxygène intervient (ce dioxygène est-il issu du réseau vitreux ou de l'atmosphère du four ?). Le procédé d'expansion fondé sur la formation de phases gazeuses comme CO_2 ou N_2 ne semble donc régir que par la réaction en phases solides de réactifs tels que PbO et SiC ou TiN.

IV. Conclusion

Cette première partie de ce chapitre a été consacrée à étudier l'influence des différents paramètres d'élaboration, (temps, température, composition), sur la formation du plomb métal.

Cette étude systématique a permis de montrer que l'augmentation du temps de traitement thermique permettait la formation de 20% massique de plomb métal par rapport à la quantité totale de plomb contenue dans le verre initial, quelque soit le réducteur, que l'ajout de réducteur permettait d'atteindre autour de 12% massique de plomb métal dans le cas de SiC et 20% massique dans le cas de TiN et enfin que l'augmentation de la température permettait la réduction de l'oxyde PbO en plomb métal de 40% massique dans le cas de SiC et 20% massique dans le cas de TiN. C'est ce dernier paramètre qui semble être permettre la formation de la plus grande quantité de plomb métal.

Le tableau V.A.1 regroupe les valeurs minimum et maximum de plomb métal formé lorsque l'on fait varier les différents paramètres temps, température et composition.

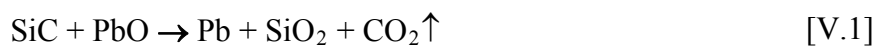
<i>Echantillons</i>	<i>Influence du temps</i> $20 \leq t \text{ (min)} \leq 180$	<i>Influence de la température</i> $700 \leq T \text{ (°C)} \leq 1000$	<i>Influence de la composition</i> $1 \leq \text{Red (\%)} \leq 19$
Verre de cône - SiC	1 – 20 (*)	0 – 40 (*)	1 – 12 (*)
Verre de cône - TiN	1 - 18	0 - 20	1 - 20

Tab.V.A.1 : Influence des différents paramètres sur la formation en plomb métal.

(() exprimée en % massique par rapport au plomb total contenu initialement dans le verre)*

Dans ces trois cas, la diffraction des rayons X sur poudre n'a montré la présence de phases supplémentaires autres que celles déjà détectées lors des précédentes analyses, à savoir plomb métal, SiC ou TiN résiduel.

L'ensemble de ces résultats met en évidence l'évolution de la quantité en plomb métal en fonction du temps, de la température et de la composition. Ceci rend compte du déplacement des réactions [V.1] et [V.2] dans le sens de la réduction de l'oxyde de plomb.



Nous avons montré l'influence importante de la température, son augmentation conduit à la possibilité de former des billes de plomb de grandes tailles. Avec un procédé adapté, il semble possible de les retirer du verre et donc de dépolluer ce dernier.

Partie B

Etude de l'environnement du plomb dans la matrice vitreuse

I. Introduction

Cette partie est consacrée à l'étude de l'environnement du plomb dans la matrice vitreuse. Trois techniques expérimentales ont été mises en œuvre:

- La spectroscopie photoélectronique à rayonnements X (XPS) permet d'identifier et de quantifier de façon relative les composés à base de plomb,
- La micro spectrométrie Raman permet d'identifier les modes de vibrations d'entités présentes dans le matériau,
- La spectroscopie d'absorption des Rayons X (XAFS) permet de mettre en évidence l'environnement du plomb contenu dans les verres de cône de TRC.

II. Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnements X

La calorimétrie différentielle à balayage a permis de quantifier le plomb métal formé après traitement thermique.

Afin de déterminer les proportions relatives en plomb (0) et en plomb (+II) restant dans la matrice vitreuse, nous avons utilisé la spectroscopie photoélectronique à rayonnements X (XPS) (annexe 12). Les analyses ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Théorique et Physico-Chimie Moléculaire de l'Université de Pau (UMR 5624).

Compte tenu de l'hétérogénéité des matériaux, les analyses ont été conduites sur des poudres finement broyées.

Afin de mieux identifier les pics obtenus pour nos échantillons, nous avons utilisés comme étalons XPS le plomb métal, le silicate de plomb PbSiO_3 cristallisé (environnement le plus répandu dans les verres) et l'oxyde de plomb PbO (système orthorhombique) pour le plomb au degré d'oxydation (+II) et Pb_3O_4 pour le plomb au degré d'oxydation (+II) et (+IV). Les valeurs des énergies de liaison obtenues seront utilisées comme références.

Les figures V.B.1 et V.B.2 présentent respectivement le doublet de la couche externe 4f du composé PbSiO_3 et de l'élément plomb.

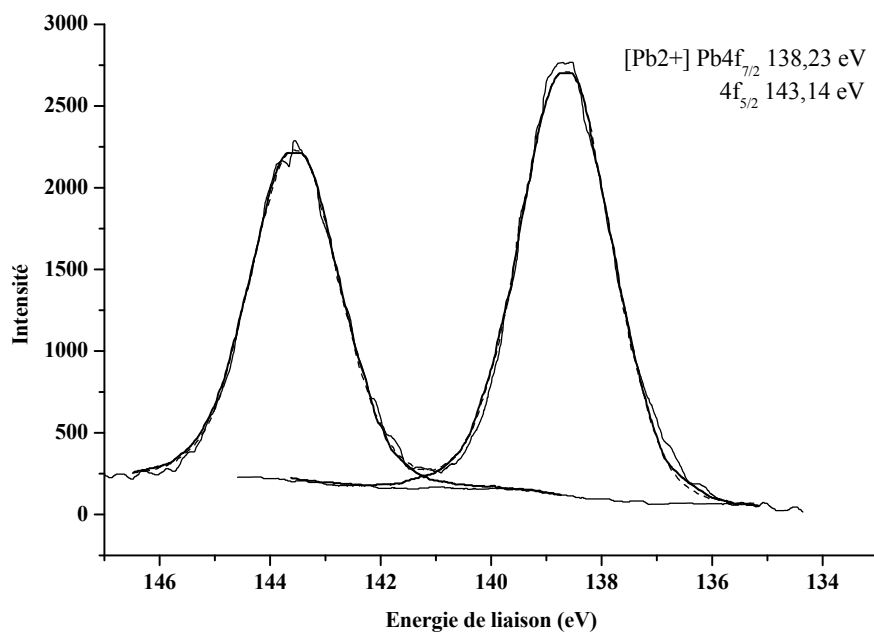


Fig.V.B.1 : Spectre XPS du composé PbSiO_3 .

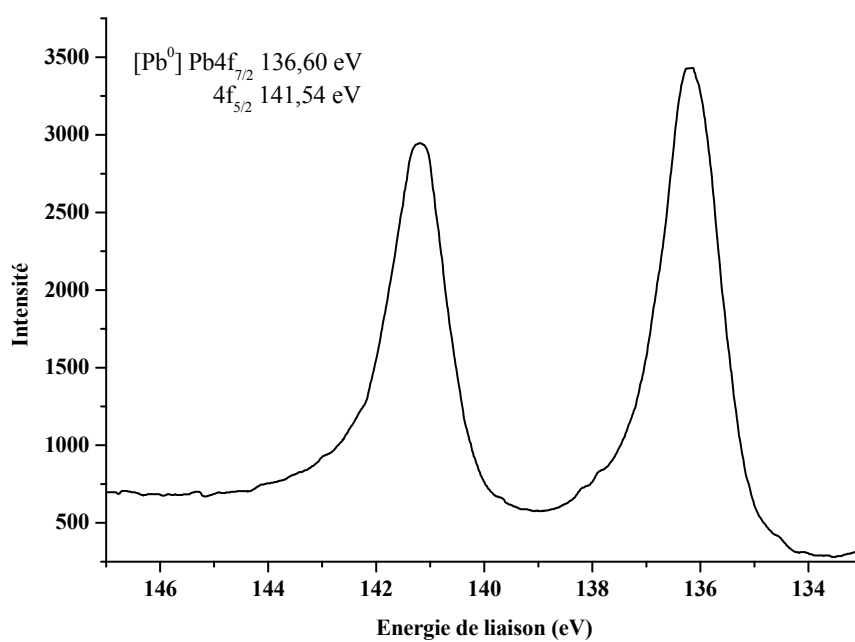


Fig.V.B.2 : Spectre XPS de l'élément Plomb [WAG79].

Les figures V.B.3 et V.B.4 présentent la courbe expérimentale déconvoluée des doublets relatifs au plomb. On distingue le doublet relatif au plomb (+II) de celui du plomb (0).

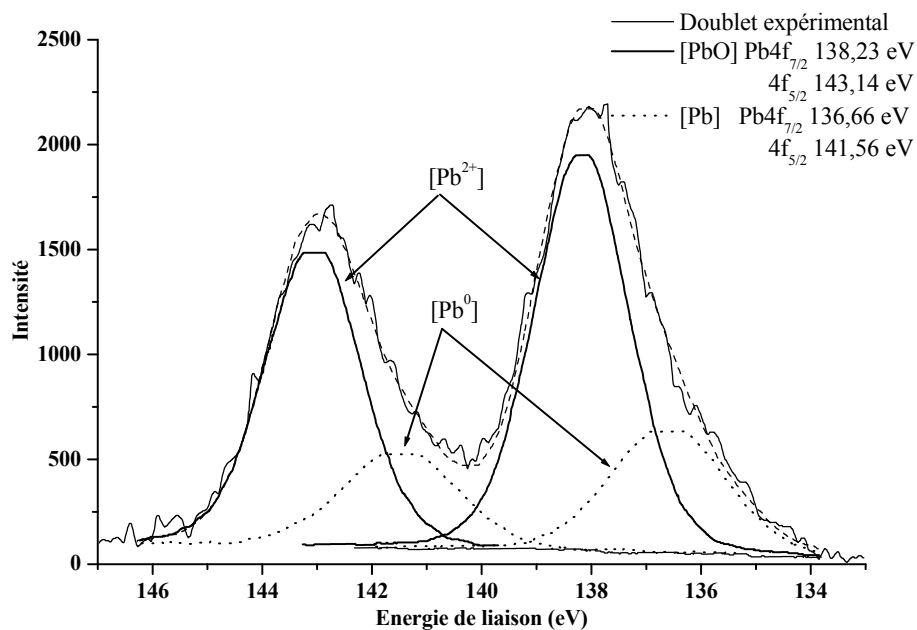


Fig.V.B.3 : Spectre XPS d'un échantillon élaboré à base de verre de cône-5%SiC à 850°C pendant 60 minutes.

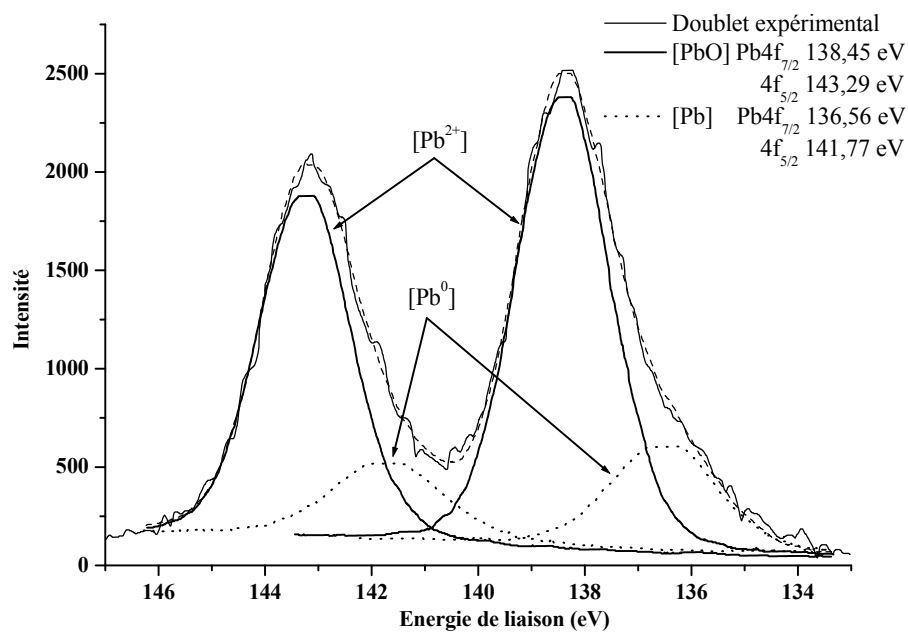


Fig.V.B.4 : Spectre XPS d'un échantillon élaboré à base de verre de cône-5%TiN à 850°C pendant 60 minutes.

La désomation du doublet expérimental permet de dissocier les deux doublets du plomb (+II) et du plomb (0) et de déterminer leur proportion relative.

Sur ces spectres (figures V.B.3 et V.B.4), la proportion en plomb (+II) est d'environ 75% pour 25% de plomb (0). Ces pourcentages représentent la répartition relative des quantités de plomb initialement contenu dans le verre ; le plomb étant contenu dans le verre dans des quantités voisines de 22% massique (cf. chapitre I, §.III.B.1).

Le tableau V.B.1 présente les énergies de liaison des doublets relatifs aux différents composés.

Energie de liaison (eV)	Mousse à base de SiC	Mousse à base de TiN	PbO β	Pb ₃ O ₄	PbSiO ₃	Pb métal
Pb ^{II} 4f _{7/2}	138,23	138,45	137,50	137,40	138,23	-
Pb ^{II} 4f _{5/2}	143,14	143,29	142,40	142,30	143,14	-
Pb ⁰ 4f _{7/2}	136,66	136,56	-	-	-	136,60
Pb ⁰ 4f _{5/2}	141,56	141,77	-	-	-	141,54

Tab.V.B.1 : Energies de liaison des différents doublets relatifs aux différentes analyses.

Les résultats obtenus pour les énergies de liaison sont en accord avec la littérature [KAN02]. En effet, celle-ci fait état, pour la 4f_{7/2} du Pb^{II} de 138,2eV et pour 4f_{7/2} du Pb⁰ de 136,6eV.

Une comparaison avec les résultats obtenus sur les références (figures V.B.1 et V.B.2 et tableau V.B.1) ont permis de montrer que le plomb identifié dans les échantillons est bien du plomb (0), et que le plomb (+II) issu de l'oxyde était dans un environnement proche du composé PbSiO₃ (On notera la similitude des énergies de liaison dans le cas de PbO et de Pb₃O₄ et l'absence de pics du plomb (+IV) dans le cas de Pb₃O₄).

Dans PbSiO₃ cristallisé, la structure est constituée de chaînes de tétraèdres SiO₄ en zigzags et de chaînes hélicoïdales de chaînes constituées de polyèdres PbO_n (n = 3 ou 4) [BOU68, IMA86].

Le tableau V.B.2 montre les résultats obtenus lors des essais effectués sur des mousses de différentes compositions.

Dans le cadre de l'étude systématique, il a été étudié des mousses dont l'ajout en réducteur SiC et TiN est égal à 1%, 5% et 9% massique.

	Pb^{II} 4f_{7/2} (eV)	Pb^{II} 4f_{5/2} (eV)	Pb⁰ 4f_{7/2} (eV)	Pb⁰ 4f_{5/2} (eV)
Pb métal	-	-	136,60	141,54
Verre de cône	138,40	143,30	-	-
PbSiO₃	138,23	143,14	-	-
1% SiC	138,82	143,66	137,19	142,19
	71,1%		28,9%	
5% SiC	138,23	143,14	136,66	141,56
	72,1%		27,9%	
9% SiC	138,07	142,97	136,47	141,33
	69,5%		30,5%	
1% TiN	138,78	143,67	136,95	142,00
	78,3%		21,7%	
5% TiN	138,45	143,29	136,56	141,77
	78,7%		21,3%	
9% TiN	138,63	143,56	136,75	141,82
	75,3%		24,7%	

Tab.V.B.2 : Energies de liaison des différents doublets relatifs aux différents échantillons et pourcentages massiques relatifs en plomb (+II) et plomb (0).

On remarque que l'évolution de la composition n'a pas une influence sensible sur les énergies de liaison du doublet 4f du plomb (+II) et du plomb (0). Dans le cas de SiC, on peut remarquer un déplacement des doublets 4f_{7/2} et 4f_{5/2} du plomb (+II) et du plomb (0). Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus pour les références PbSiO₃ et Pb métal, on notera que pour la mousse dont la composition est la plus proche de la stoechiométrie (4-5%), les valeurs des énergies de liaison sont très proches. Cette remarque est également valable pour une mousse à base de 4-5% de TiN.

D'un point de vue quantitatif, la spectroscopie XPS a permis de montrer les proportions relatives en plomb (+II) et en plomb (0). Ces dernières évoluent peu avec l'augmentation du pourcentage en réducteur. Cette observation s'explique par les problèmes d'hétérogénéités.

La spectroscopie photoélectronique à rayonnements X nous a permis, de déterminer de façon relative les proportions en plomb métal par rapport au plomb oxyde, d'identifier la nature des composés à base de plomb en comparant leurs énergies de liaison à des composés références.

III. Microspectrométrie Raman

L'analyse des échantillons par microspectrométrie Raman a été réalisée sur un spectromètre de type LABRAM 1B de la société Horiba (Jobin-Yvon-Dilor-Spex) (annexe 13). Il peut être utilisé en microspectrométrie Raman confocal ou en mode macroscopique. Le spectromètre est associé à une table à micro déplacement contrôlé, indispensable pour obtenir de l'imagerie Raman grâce à un laser He-Ne intégré. Les mesures ont été effectuées sur des poudres déposées sur une lame de verre. La figure V.B.5 présente les spectres microRaman de l'oxyde de plomb PbO orthorhombique (jaune) et du verre de cône.

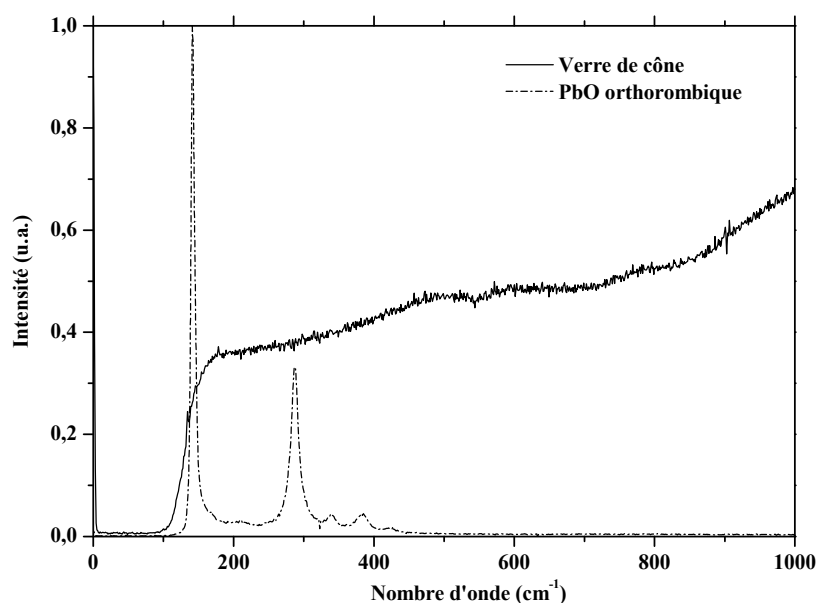


Fig.V.B.5 : Spectres normalisés de PbO orthorhombique et du verre de cône.

L'oxyde de plomb, orthorhombique, présente trois pics caractéristiques dont les fréquences sont reportées dans le tableau V.B.3. Le spectre du verre de cône ne présente quand à lui pas de bandes de vibrations nettes. Il semble donc que les vibrations correspondantes à PbO dans le verre soient absentes à cause d'une grande distorsion [ROB80, WOR78].

Le tableau V.B.3 donne les nombres d'ondes de vibrations de PbO orthorhombique auxquels sont ajoutés les nombres d'ondes calculés ainsi que les modes de vibrations associés [VIG82].

Nombre d'onde expérimental (cm ⁻¹)	Nombre d'onde calculé (cm ⁻¹)	Modes de vibration
141,02	147	A _g
287,09	288	A _g
385,49	390	B _{1g}

Tab.V.B.3 : Nombre d'onde de l'oxyde de plomb orthorhombique [VIG82].

Vigouroux et al montrent que le mode B_{1g} correspond aux mouvements de vibration des liaisons Pb-O dans les couches, élongations symétriques et antisymétriques du polyèdre entourant le cation Pb²⁺ et que le mode A_g correspond à un mouvement inter-couches mettant en jeu les cations Pb²⁺ qui vibrent le long de la direction perpendiculaire aux couches.

La figure V.B.6 présente les spectres obtenus pour le carbure de silicium et le nitrure de titane.

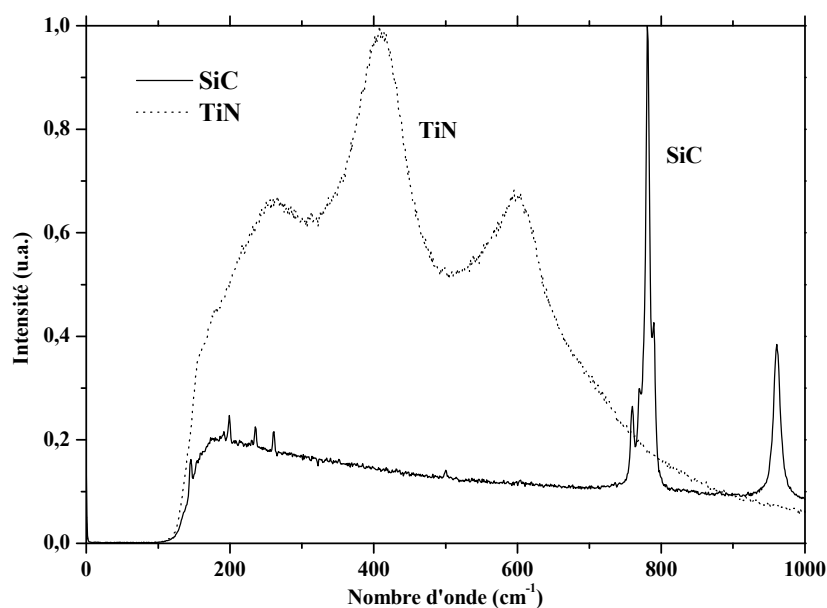


Fig.V.B.6 : Spectres normalisés des réducteurs SiC et TiN.

Ces spectres présentés figures V.B.5 et V.B.6 seront utilisés comme références pour déterminer les modes de vibration observés sur les mousses de verre à base de SiC, figure V.B.7, et TiN, figure V.B.8 (T = 850°C, t = 60 minutes).

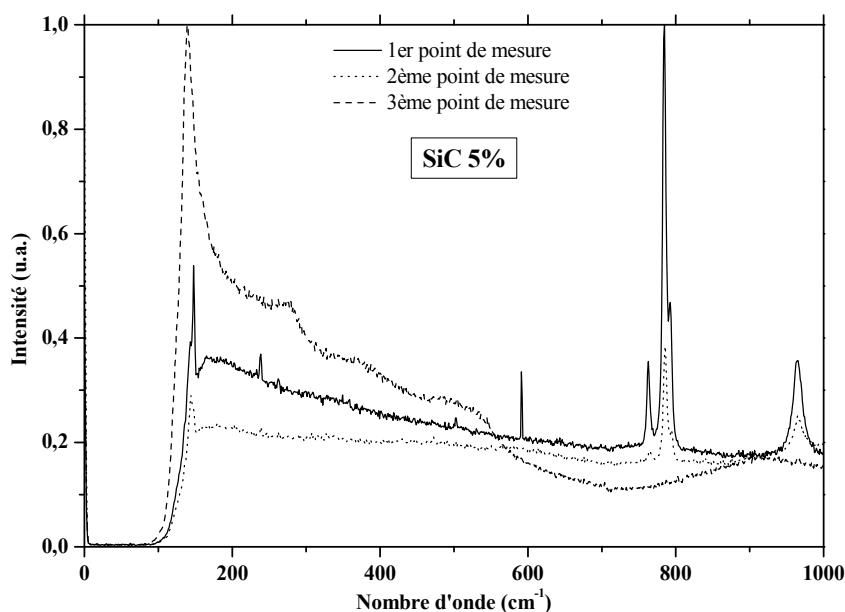


Fig.V.B.7 : Spectres normalisés de mousses à base de verre de cône et de 5%SiC.

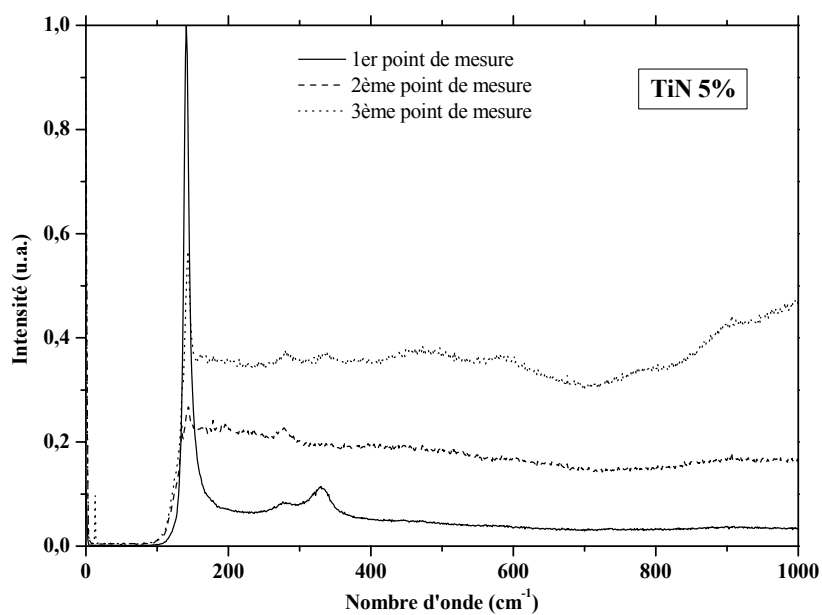


Fig.V.B.8 : Spectres microRaman de mousses à base de verre de cône et de 5%TiN.

Les figures V.B.7 et V.B.8 montrent les modes de vibration de PbO et SiC. Dans la fenêtre de nombre d'onde $0 - 1000 \text{ cm}^{-1}$, dans laquelle les analyses ont été effectuées, les modes de vibration, B_{1g} et A_g , relatifs à PbO ont pu être identifiés. On remarque par ailleurs, que des modes de vibrations relatifs à SiC sont présents dans certains spectres (figure V.B.7) et que,

par contre, aucun mode de vibration imputable à TiN n'a pu être relevée. D'un point de mesure à l'autre, le spectre diffère. Cette évolution s'explique par les problèmes d'hétérogénéités, au sein du matériau, mentionnés précédemment lors des essais de spectroscopie XPS.

La microspectrométrie Raman a permis de mettre en évidence le plomb oxyde, n'ayant pas été réduit lors de l'élaboration du matériau, toujours présent dans la matrice vitreuse.

Le fait que l'on observe uniquement sur les mousses de verres les bandes caractéristiques des liaisons Pb-O et que les modes de vibrations soient ceux de l'entité PbO₄, entité non détectée dans le verre initial, pourrait traduire le fait que l'environnement du plomb dans ces mousses est moins distordu que dans les verres de départ ce qui laisse entrevoir un réarrangement autour de l'élément plomb [ROB80, WOR78].

IV. Spectroscopie d'Absorption des Rayons X

Toujours dans le but de mieux cerner le processus de réduction du plomb des verres de cône de TRC, nous avons réalisé des mesures d'absorption des rayons X au seuil L_{III} du plomb sur les échantillons de mousse de verre. Ces études devraient nous permettre d'avoir une idée plus précise sur l'environnement du plomb. Après avoir présenté quelques généralités sur les silicates de plomb vitreux, nous présenterons les résultats XANES qui donnent l'état d'oxydation du plomb et renseignent sur sa géométrie et EXAFS qui renseignent sur l'environnement local du plomb : nature et nombre de voisins, distance inter-atomique.

IV.A. Généralités sur les verres de silicate de plomb

Le système vitreux $x\text{PbO}-(1-x)\text{SiO}_2$ a fait l'objet de nombreuses études [DUP87, FAY98, FAY99, KAB96, LEV65, LIU93, RAB76, SHA89, WAN96, ZAH93] qui ont montrées le rôle de l'ion Pb²⁺ dans la matrice vitreuse.

Pour les verres binaires, le plomb agit comme un formateur de réseau pour les fortes concentrations alors que pour les faibles concentrations il agit comme un modificateur de réseau [DUP87, KAB96, LIU93]. Ce changement dans le rôle structural de Pb²⁺ se traduit par un changement significatif sur son environnement local, c'est-à-dire sur son nombre de coordination, ce qui induit des modifications sur le réseau de silicate [FAY98]. Ainsi, les groupements PbO₄ sont présents pour toutes les concentrations en plomb mais lorsque celles-

ci diminuent, la coexistence entre les entités PbO_4 et PbO_3 est alors possible [FAY99, RYB01].

Pour les fortes concentrations en PbO ($x > 0,6$), on trouve le plomb dans des chaînes en « zigzags » constituées de pyramides à base carrée PbO_4 , interconnectées avec des tétraèdres SiO_4 , ou des octaèdres PbO_6 présents dans la matrice vitreuse [MOR82, MYD70, SME82].

Dans ces verres, le plomb est en environnement covalent avec un faible nombre de coordination [FAY98, FAY99, ROB80]. Les distances Pb-O dans ces types de verres sont comprises entre 2,22 et 2,45 Å [FAY99, MAS00, RYB01]. Dans le cas de PbSiO_3 cristallisé [BOU68] et de PbSiO_3 vitreux, le cation Pb^{2+} est au sommet de la pyramide PbO_3 et au centre de tétraèdres PbO_4 .

Dans le cristal, ces polyèdres en partageant leurs cotés forment des chaînes en spirales. Dans le cas du verre, ces polyèdres sont distordus [DYB01] et les oxygènes qui les constituent peuvent être connectés à trois cations [CHOI99]. Les distances Pb-O varient entre 2,30-2,35 Å dans les verres [MON90, WIT00] et sont égales à 2,35 Å dans la forme cristalline Alamosite de PbSiO_3 [BOU68].

Les verres de cône de TRC sont des verres contenant une forte proportion de plomb. Leurs compositions (chapitre I, §III.B.1) sont voisines de 52-56% SiO_2 - 19-23% PbO - 21-29%autres oxydes (pourcentages massiques).

IV.B. Conditions expérimentales

Nous présenterons dans ce paragraphe, les conditions expérimentales utilisées pour réaliser l'étude par absorption des rayons X au seuil L_{III} (13035 eV) du plomb des verres expansés. Les spectres d'absorption des rayons X ont été enregistrés à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble (France) sur la ligne BM 26A The Dutch-Belgian beamline « Dubble ». L'ESRF est un synchrotron de troisième génération qui peut fournir une énergie de 6,03 GeV pour une intensité de 200 mA [ESR04].

IV.B.1. *Dispositif*

Le dispositif expérimental et la théorie de l'absorption des rayons X sont présentés dans l'annexe 14. Nous rappelons simplement que ce dispositif comprend un monochromateur à double réflexion de Bragg qui permet de rendre monochromatique la source blanche de

rayons X. Le dispositif offre deux modes de détection et trois chambres à ionisations repérées sur la figure V.B.9 par des flèches. Deux chambres sont disposées sur le trajet du faisceau de rayons X de part et d'autre de l'échantillon pour mesurer l'intensité avant (I_0) et l'intensité après (I) traversée de l'échantillon. Un système informatisé pilote le système et récupère les données issues des chambres d'ionisation.

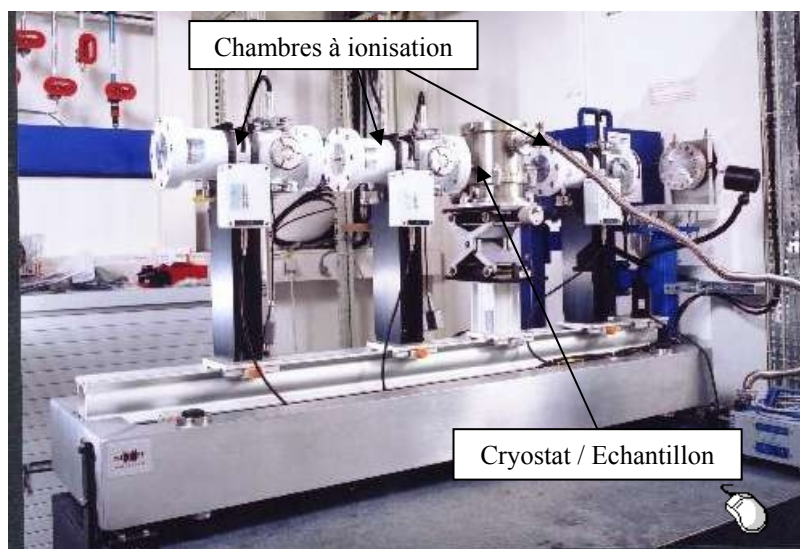


Fig.V.B.9 : Dispositif de mesure XAFS en transmission de la ligne BM 26A « Dubble » d'ESRF.

IV.B.2. Mise en forme des échantillons

La mise en forme est une étape délicate et importante. En effet lorsque l'on travaille en transmission, l'absorption dépend directement de l'épaisseur de l'échantillon et par delà du nombre d'atomes absorbants contenus dans l'échantillon. Les échantillons ont été réduits en poudre et tamisés à $65\mu\text{m}$. La poudre est alors mélangée à de la graisse Apiezon, de manière à obtenir une pâte homogène. Le mélange ainsi obtenu est placé sur un porte-échantillon métallique muni d'une fente de dimension $30\times 5\times 2\text{mm}^3$ fermée par deux films minces de polyimide Kapton.

D'un point de vue expérimental, il est conseillé de préparer des échantillons n'absorbant pas plus de 60% de l'intensité du faisceau et permettant d'obtenir un saut d'absorption intense pour pouvoir récupérer un bon signal EXAFS. Un compromis doit donc être trouvé entre épaisseur et quantité de matière, ce qui doit se traduire par un saut d'absorption compris entre 0,75 et 1,5 au niveau du seuil.

IV.B.3. Conditions d'enregistrement

Tous les spectres ont été enregistrés en transmission, à température ambiante, de 12793 à 14012 eV, le seuil L_{III} du plomb se trouvant à 13035 eV. Le monochromateur de la ligne BM 26A « Dubble » utilisé est composé de deux monocristaux de silicium (111) et couvre un domaine spectral de 2080 à 16224 eV. Les conditions d'enregistrement utilisées sont les suivantes (tableau V.B.4).

Energie (eV)	Pas (eV)	Temps d'acquisition (ms)
12793 – 13011	10	2000
13011 - 13074	0,4	4000
13074 - 14012	0,9 – 4,8 (variable)	4000

Tab.V.B.4 : Conditions d'enregistrement des spectres au seuil L_{III} du plomb (13035 eV).

Le pas d'acquisition dans la zone du seuil (13011-13074 eV) a été diminué afin de distinguer les structures fines situées dans cette partie du spectre (XANES). Chaque échantillon a fait l'objet d'au moins trois mesures consécutives afin d'améliorer la statistique.

IV.C. Résultats expérimentaux

IV.C.1. X-rays Absorption Near Edge Structure Spectroscopy (XANES)

Les spectres XANES du plomb au seuil L_{III} nous permettent d'obtenir des informations sur les transitions électroniques permises par la règle de sélection $\Delta l = \pm 1$, dans le cas de l'approximation dipolaire [STU89]. Ces transitions sont du type $2p_{3/2} \rightarrow ns$, $(n-1)d$, nd .

Tous les spectres ont été traités de la même manière en utilisant le logiciel XANES Dactyloscope développé par K. V. Klementiev [KLE04]. Le préseuil a été modélisé par une extrapolation linéaire (polynôme de degré -4 et -3), E_0 a été pris au maximum de la dérivée première de l'absorption et le point de normalisation a été choisi à 80 eV au-delà du seuil.

Selon K.J. Rao et J. Wong [RAO84], les énergies des transitions $2p \rightarrow 6d$ et $2p \rightarrow$ niveaux non-liants d seront déterminées à l'aide des dérivées premières des spectres XANES.

Nous avons enregistré les spectres XANES de composés issus des deux procédés d'élaboration des verres expansés (à partir de SiC et de TiN) ainsi que ceux de composés de référence.

Le verre de cône initial, dont sont issus tous les échantillons étudiés, sera utilisé comme composé de référence ainsi que deux oxydes de plomb : PbO jaune (orthorhombique, Massicot, 99,99%, SIGMA-ALDRICH) [PDF61] et Pb₃O₄ (tétragonal, Minium, 99,99%, SIGMA-ALDRICH) [PDF43]. Ils contiennent respectivement du plomb au degré d'oxydation (+II) pour PbO et du plomb (+II) et (+IV) pour Pb₃O₄ (2PbO-PbO₂). Enfin compte tenu de la composition du verre initial, il nous a paru judicieux d'utiliser aussi le silicate de plomb PbSiO₃ comme référence. Ces composés de références ont été précédemment analysés par XPS (cf. §.II) dont les résultats avaient montré que le plomb (+II) était dans un environnement de type PbSiO₃.

Ce dernier (PbSiO₃) a été synthétisé à partir de Pb₃O₄ et de SiO₂ (99,99% SIGMA-ALDRICH) pris en proportions stoechiométriques. Le mélange ainsi préparé est porté à 1550°C dans un creuset en platine pendant deux heures, puis trempé dans de l'eau glacée. Le composé obtenu est alors soumis à un traitement thermique à 650°C pendant six heures [MAS99]. La diffraction des rayons X sur poudre montre que la seule phase cristallisée obtenue est le PbSiO₃ Alamosite [PDF60].

Afin de déterminer l'influence des deux réducteurs nous comparerons les spectres des mousses de verres obtenues à celui du verre de cône, à ceux des différentes références et aux spectres XANES du plomb métal (cubique) [KLU46] et de PbO rouge (tétragonal) [LEC61], qui résultent d'un calcul ab-initio effectué à l'aide du code de calcul FEFF 8.20 [ANK98, ANK02].

IV.C.1.a. Spectres XANES des échantillons de référence

Les figures V.B.10, V.B.11 et V.B.12 montrent respectivement les spectres XANES, leurs dérivées première et seconde obtenues pour les composés de référence. Pour plus de clarté tous les spectres, dérivés première et seconde, ont été décalés respectivement de 0,3 - 0,04 et 0,01 en unité d'absorption.

Les spectres XANES ainsi que leurs dérivées mettent en évidence plusieurs phénomènes. On observe une très nette différence entre les oxydes PbO jaune, Pb₃O₄ et le verre de cône TRC. Les structures fines observées sont imputables à des transitions internes entre les niveaux 2p et nd des ions Pb²⁺, mais aussi vers les niveaux vides 6s dans le cas d'ions Pb⁴⁺. Le verre de cône et PbSiO₃ comme l'oxyde de plomb PbO jaune présentent respectivement la transition 2p→6d(6p) à -7,1 eV et -8,5 eV avant le seuil d'absorption (figure V.B.11) [RAO84]. Les transitions à des énergies inférieures de 10,4 eV à celle du seuil sont dues à la transition

$2p \rightarrow 6s$ [CHO99]. La figure V.B.11 montre que cette transition est absente dans le spectre XANES du verre de cône. Dans le cas d'un composé comme Pb_3O_4 , qui contient à la fois les degrés d'oxydation (+II) et (+IV), la transition $2p \rightarrow 6s$ se chevauche complètement avec la transition $2p \rightarrow 6d(6p)$ [WYC64]. Ceci montre donc que le plomb dans le verre de cône n'est présent qu'au degré d'oxydation (+II).

La comparaison des spectres du verre de cône et de la référence $PbSiO_3$ cristallisé (figure V.B.10) montre de grandes similitudes. Ces similitudes sont confirmées par les dérivées premières et secondes de ces deux spectres (figures V.B.11 et V.B.12). Deux transitions sont observées, une avant le seuil ($\approx 8\text{eV}$) et une après le seuil ($\approx 12,5\text{eV}$), elles correspondent respectivement aux transitions $2p \rightarrow 6d$ et $2p \rightarrow$ niveaux d non liants [RAO84]. Dans le cas du verre de cône de TRC le plomb est dans le même type d'environnement local que celui décrit dans les généralités sur les verres de silicate de plomb. Ce résultat est confirmé par XPS puisque les déplacements chimiques $4f_{5/2}$ et $4f_{7/2}$ du plomb dans le verre de TRC (143,3 et 138,4 eV respectivement) mesurés sont voisins de ceux de $PbSiO_3$ (138,2 et 143,1 eV respectivement).

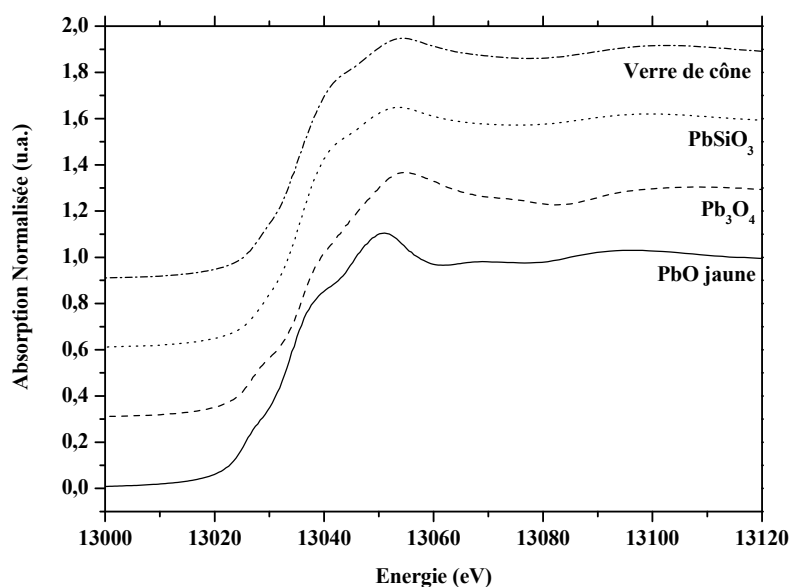


Fig.V.B.10 : Spectres XANES des composés de référence.

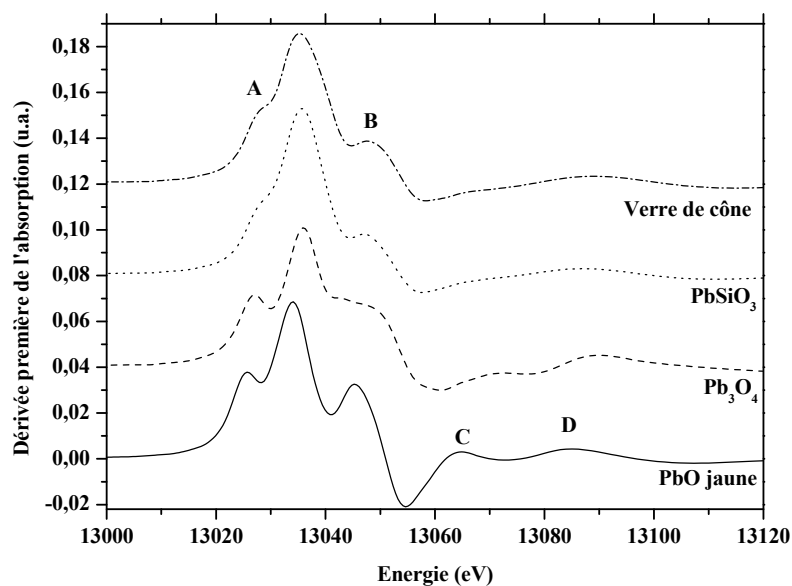


Fig.V.B.11 : Dérivées premières des spectres présentés figure V.B.10.

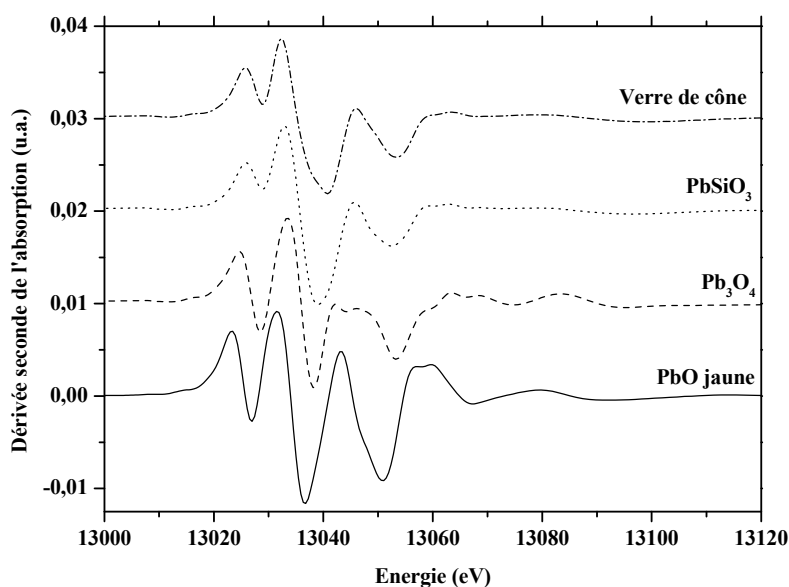


Fig.V.B.12 : Dérivées secondes des spectres présentés figure V.B.10.

Afin de compléter notre étude nous comparerons le spectre XANES du verre de cône avec les spectres obtenus par calcul avec FEFF 8.2 de l'oxyde de plomb PbO rouge et du plomb métal (figures V.B.13, V.B.14 et V.B.15).

Les trois spectres (PbO rouge, Pb métal et verre de cône) montrent que l'environnement du plomb dans le verre de cône est très différent de celui de PbO rouge. Cette dernière comparaison permet en outre de montrer que le seul nombre d'oxydation du Pb possible dans le verre de cône est bien (+II) et que ce verre ne contient pas de Pb métallique.

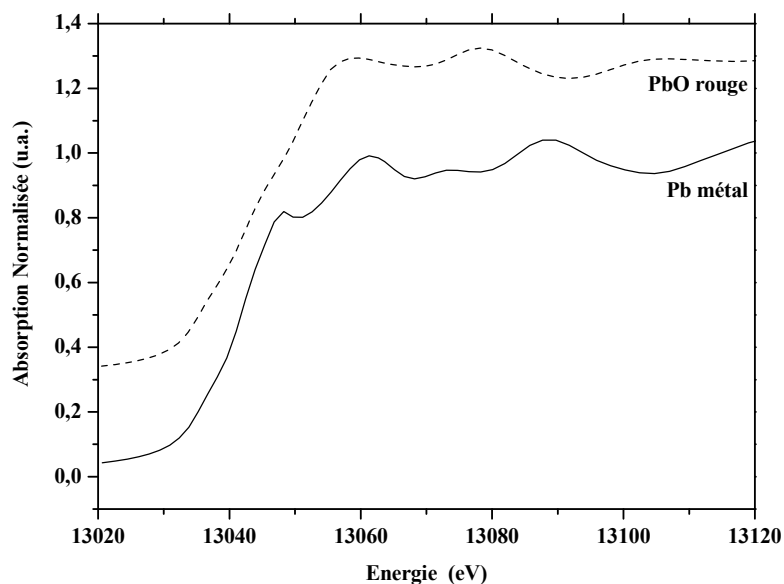


Fig.V.B.13 : Spectres XANES de Pb métal et PbO obtenus par calcul ab-initio par FEFF 8.2.

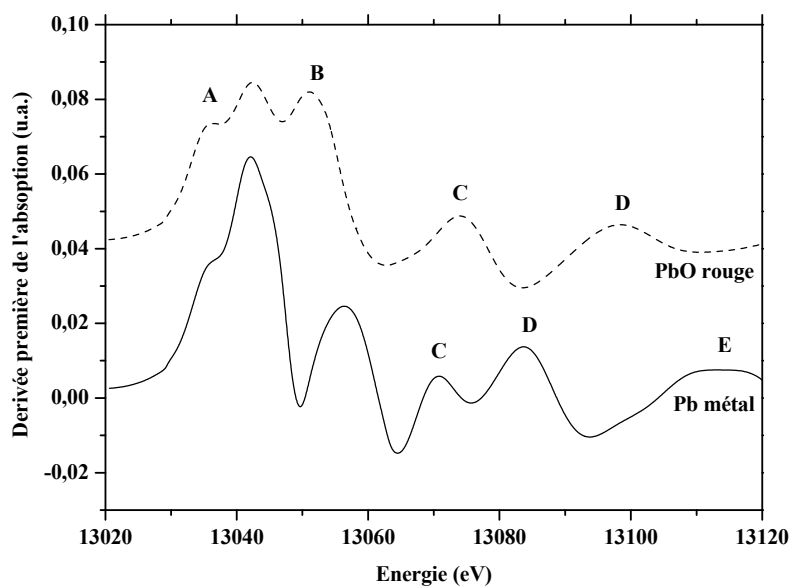


Fig.V.B.14 : Dérivée première du spectre présenté figure V.B.13.

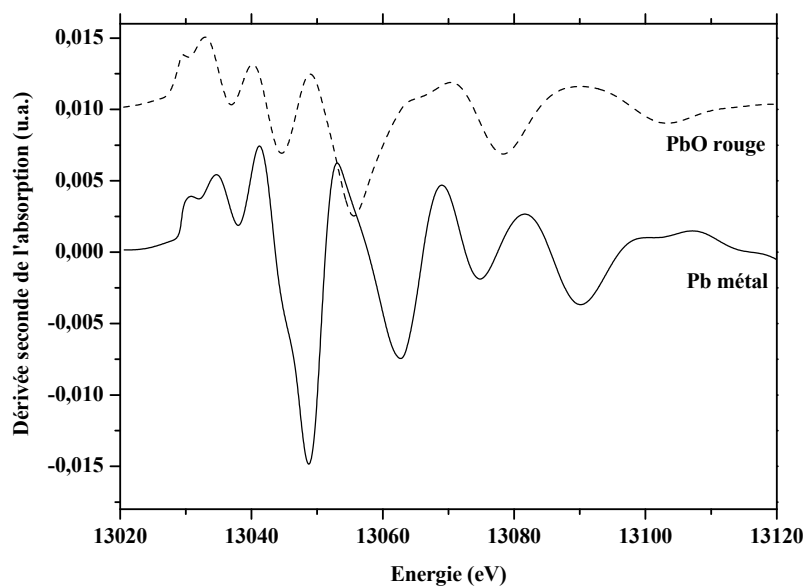


Fig.V.B.15 : Dérivée seconde du spectre présenté figure V.B.13.

Le tableau V.B.5 rassemble les valeurs des énergies où des transitions sont observées pour les oxydes de référence, le silicate de plomb et le verre de cône de TRC.

Composés	E_0 (eV)	A (eV)	B (eV)	C (eV)	D (eV)	E (eV)
PbO jaune	13034,11	13025,67	13045,24	13064,85	13085,01	-
Pb₃O₄	13035,88	13027,01	13051,06	-	13089,00	-
PbSiO₃	13035,89	13036,34	13047,02	-	13086,50	-
PbO rouge*	13042,39	13036,61	13051,06	13074,50	13097,90	-
Pb*	13042,47	13036,70	13056,92	13071,40	13083,81	13114,10
Cône	13035,45	13028,34	13047,47	-	13089,50	-

Tab.V.B.5 : Valeurs des maxima des dérivées premières des spectres XANES des références et des mousses de verre. (spectres calculés par calcul ab-initio avec FEFF 8.2)*

IV.C.1.b. Spectres XANES des échantillons obtenus à partir de SiC

Les spectres XANES, leurs dérivées première et seconde des mousses de verre obtenues avec utilisation de SiC comme réducteur sont présentés sur les figures V.B.16, V.B.17 et V.B.18. Les pourcentages en SiC introduits dans le mélange initial sont 1, 9 et 20% en masse.

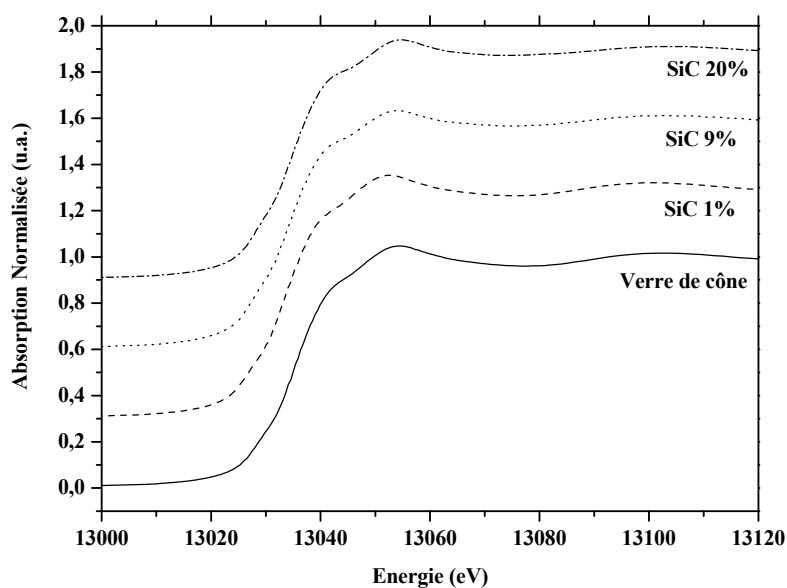


Fig.V.B.16 : Spectres XANES des mousses de verre obtenues avec 1 - 5 - 20% en masse de carbure de silicium.

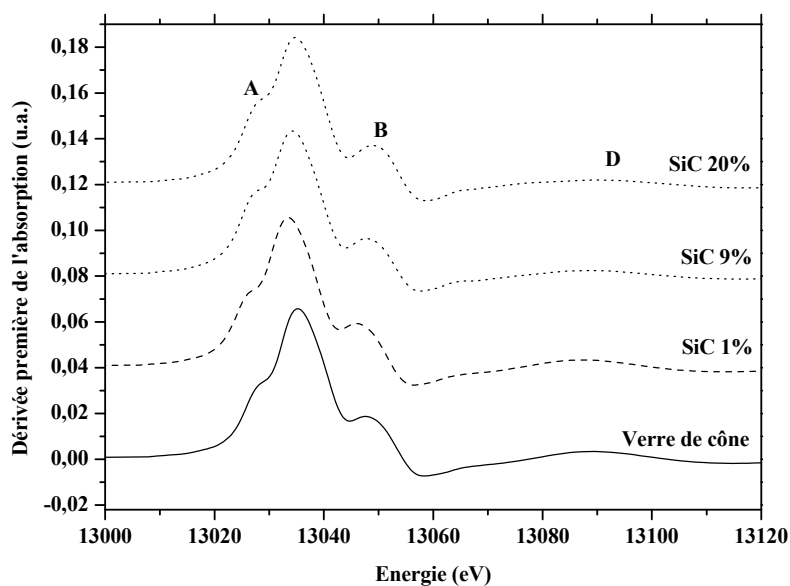


Fig.V.B.17 : Dérivées premières des spectres présentés figure V.B.16.

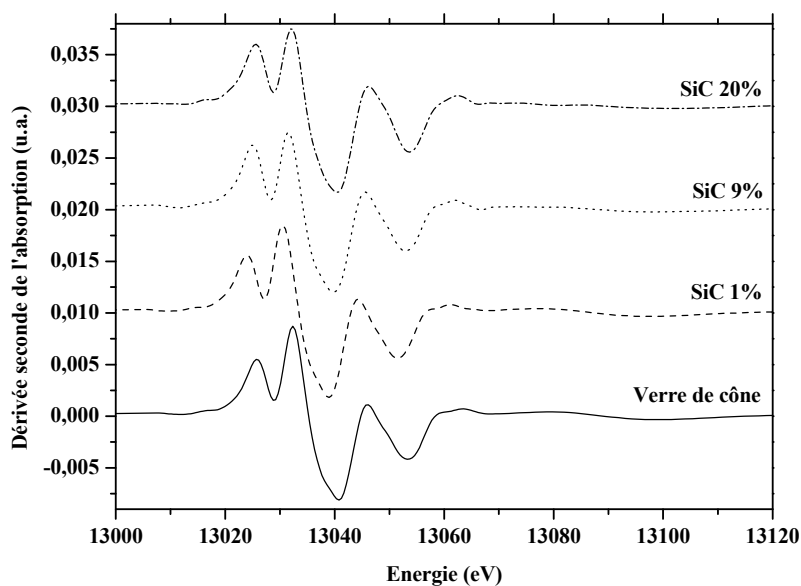


Fig.V.B.18 : Dérivées secondes des spectres présentés figure V.B.16.

Les spectres des mousses obtenus montrent les mêmes transitions que celles déjà observées pour le verre de cône, à savoir $2p \rightarrow 6d$ (dans la région du préseuil : A) et la transition $2p \rightarrow$ niveaux non liants d (dans la région du post seuil : B). Par la suite, nous noterons ces deux transitions respectivement A et B. Le tableau V.B.6 regroupe les énergies où des transitions sont observées pour les différents composés étudiés qui sont comparées à celles du verre de cône.

Composés	E_0 (eV)	A (eV)	B (eV)	A- E_0 (eV)	B- E_0 (eV)
Cône	13035,45	13028,34	13047,47	-7,11	12,02
1% SiC	13033,67	13027,44	13046,13	-6,23	12,46
9% SiC	13034,11	13027,44	13047,91	-6,67	13,8
20% SiC	13034,56	13027,89	13048,80	-6,67	14,24

Tab.V.B.6 : Valeurs des maxima des dérivées premières des spectres XANES du verre de cône et des mousses élaborées avec SiC.

Si l'on compare les énergies correspondant aux deux transitions A et B à celles du seuil pour chacun des spectres, on constate que la différence d'énergie diminue entre le verre de cône et les mousses de verre et qu'elle croît avec le pourcentage en réducteur ajouté dans le cas de la

transition A. Ceci traduit donc un déplacement du niveau 6d du plomb vers les basses énergies. Dans le cas de la transition B, l'augmentation de la différence entre les deux énergies traduit le déplacement du niveau d non liant vers les hautes énergies. L'ajout du réducteur a donc pour effet la réduction du plomb (+II) en plomb métal et, par conséquent, induit une modification de la structure électronique du plomb non réduit et donc de son environnement local.

IV.C.1.c. Spectres XANES des échantillons obtenus à partir de TiN

Comme avec le SiC, les spectres XANES des mousses de verre obtenues avec utilisation de TiN comme réducteur ainsi que leurs dérivées première et seconde, sont présentés sur les figures V.B.19, V.B.20 et V.B.21. Les pourcentages sont identiques à ceux utilisés dans le cas de SiC, soit 1, 9 et 20% en masse.

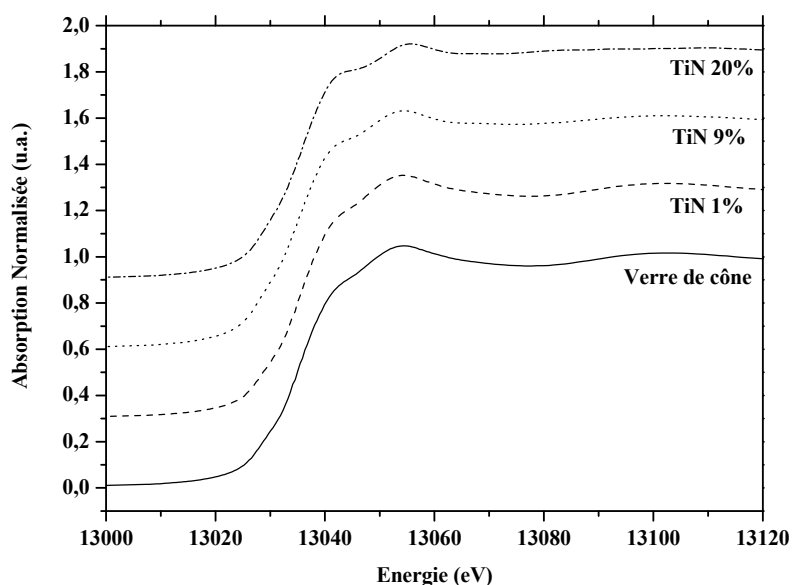


Fig.V.B.19 : Spectres XANES des mousses de verre obtenues avec 1 - 5 - 20% en masse de nitrure de titane.

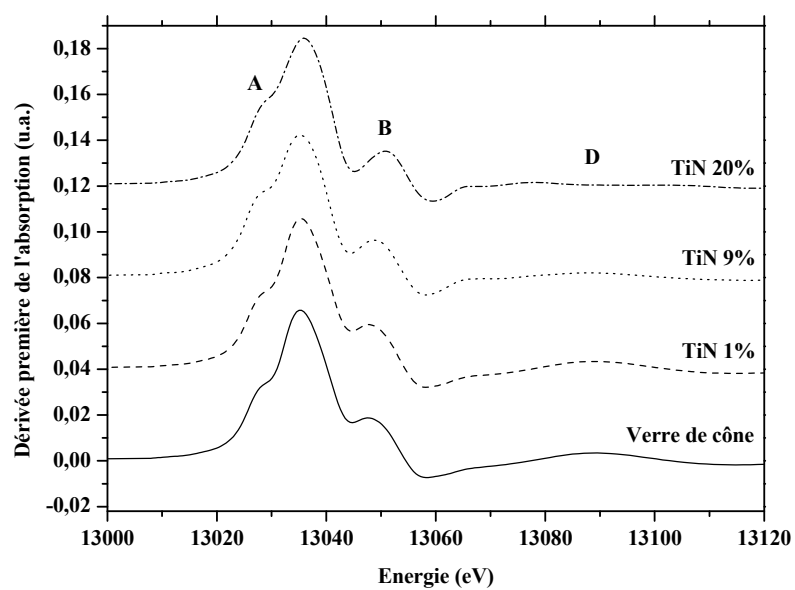


Fig.V.B.20 : Dérivées premières des spectres présentés figure V.B.19.

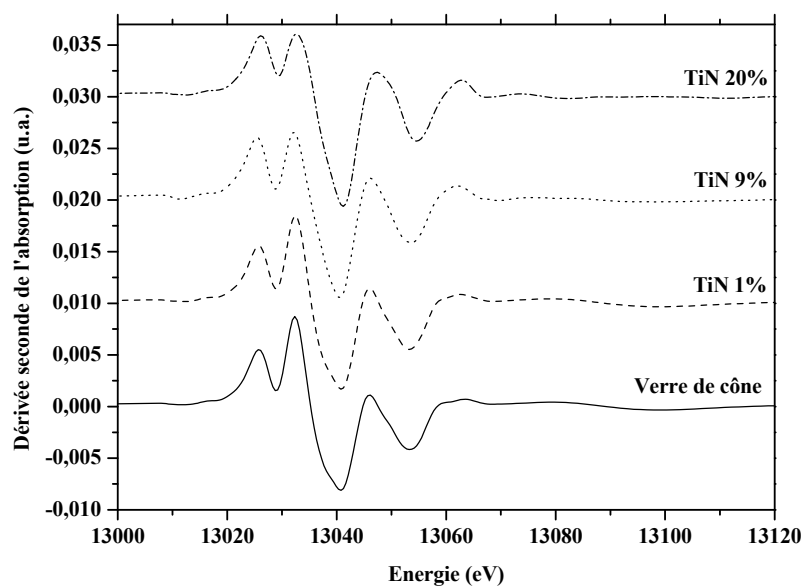


Fig.V.B.21 : Dérivées secondes des spectres présentés figure V.B.19.

Comme dans le cas de SiC, le tableau V.B.7 regroupe les énergies où des transitions sont observées pour les différents composés étudiés qui sont comparées à celles du verre de cône.

Composés	E_0 (eV)	A (eV)	B (eV)	A- E_0 (eV)	B- E_0 (eV)
Cône	13035,45	13028,34	13047,47	-7,11	12,02
1% TiN	13035,77	13028,77	13047,91	-7,00	12,14
9% TiN	13035,44	13028,77	13048,80	-6,67	13,36
20% TiN	13035,89	13029,22	13051,03	-6,67	15,14

Tab.V.B.7 : Valeurs des maxima des dérivées premières des spectres XANES du verre de cône et des mousses élaborées avec TiN.

Comme nous l'avons constaté dans le cas de SiC, l'énergie des transitions A et B par rapport au seuil varie. Les figures V.B.22.a) et b) montrent que la variation des niveaux d'énergie des transitions A et B dans le cas de TiN est différente de celle observée dans le cas de SiC. Ceci montre que comme pour SiC, la structure locale du plomb dans le verre est modifiée mais que le réducteur utilisé ne produit pas le même effet sur cet élément.

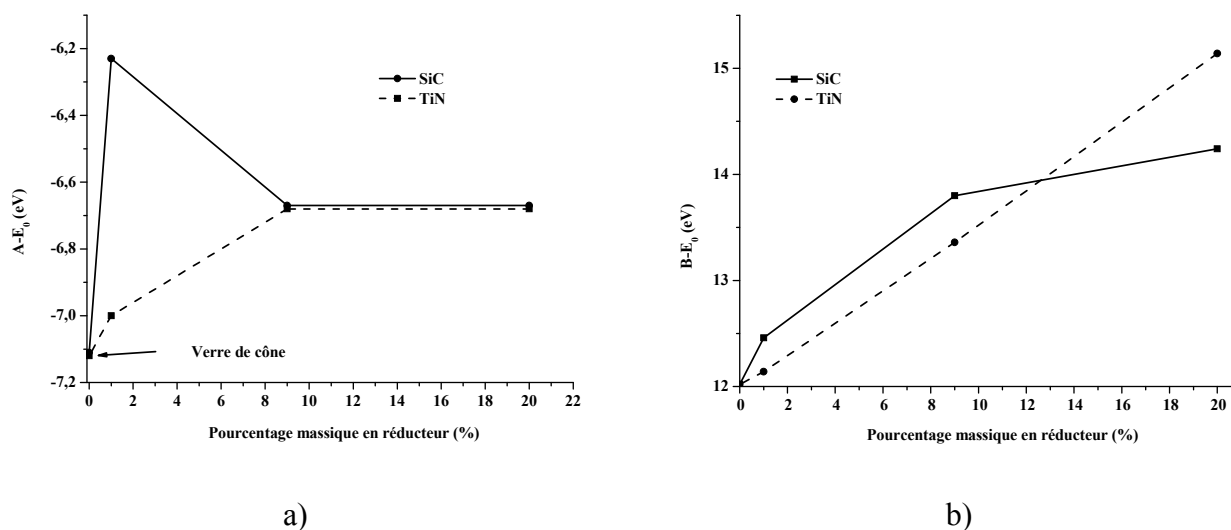


*Fig.V.B.22 : a) Variation de l'énergie de la transition A par rapport au seuil d'absorption E_0 en fonction du pourcentage des réducteurs SiC et TiN,
b) Variation de l'énergie de la transition B par rapport au seuil d'absorption E_0 en fonction du pourcentage des réducteurs SiC et TiN.*

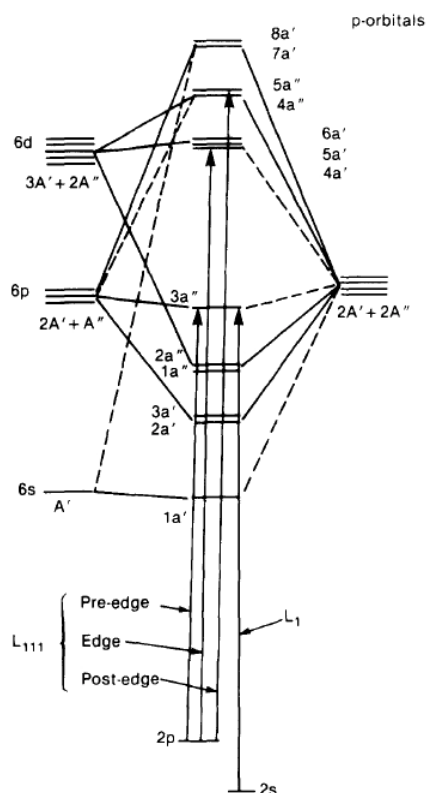


Fig.V.B.23 : Représentation schématique de l'influence du procédé sur les niveaux d'énergie du plomb (+II) (PbO jaune) mesurées aux seuils L_{III} et L_I du plomb [RAO84].

L'augmentation du pourcentage en réducteur tend donc à déstabiliser les niveaux 2p, 6d et d non liants du plomb (+II) par rapport au verre initial. Cela se traduit en partie par la déstabilisation des niveaux 6d et d non liants par rapport au niveau 2p (figure V.B.23). Dans PbO, les liaisons Pb-O présentent un caractère fort covalent, or dans les verres de silicate de plomb, le degré de covalence décroît avec le pourcentage en PbO dans les verres. Les deux procédés de réduction entraînent la réduction du plomb qui provoque la diminution de la concentration en PbO dans les verres de TRC et donc la diminution du caractère covalent des liaisons Pb-O.

Nous remarquerons que contrairement à ce que l'on pouvait attendre, les différents spectres enregistrés ne font pas apparaître de composantes relatives au plomb métal.

En effet, la spectroscopie d'absorption X est sensible à la quantité de matière et ne permet pas de sonder des éléments si leur pourcentage atomique est inférieur à 5% massique. Or, vu la quantité de plomb contenu au départ dans les verres de cône de TRC (2-3% at.) et compte tenu de la quantité maximale de plomb qui peut être réduit par SiC et TiN (20% maximum) la quantité de plomb réduit est trop faible pour pouvoir obtenir des contributions significatives provenant de plomb métal contenu dans les mousses de verre.

Il semble nécessaire maintenant de s'intéresser à l'environnement local du plomb restant dans la matrice vitreuse après réduction et donc de s'intéresser à son nouvel environnement.

IV.C.2. Extended X-rays Absorption Fine Structure Spectroscopy (EXAFS)

Les spectres d'absorption de la zone EXAFS (annexe 14) ont été traités en utilisant le logiciel ATHENA [ATH04].

Pour tous les spectres EXAFS nous avons utilisé la même procédure. La valeur d' E_0 a été déterminée au maximum de la dérivée première du spectre d'absorption. Le signal EXAFS, $\chi(k)$, extrait en utilisant l'algorithme AUTOBK [NEW93], est ensuite pondéré par k , le facteur de pondération (k-weight) utilisé est, quant à lui, égal à l'unité. La totalité des paramètres d'extraction utilisés sont présentés sur la figure V.B.24.

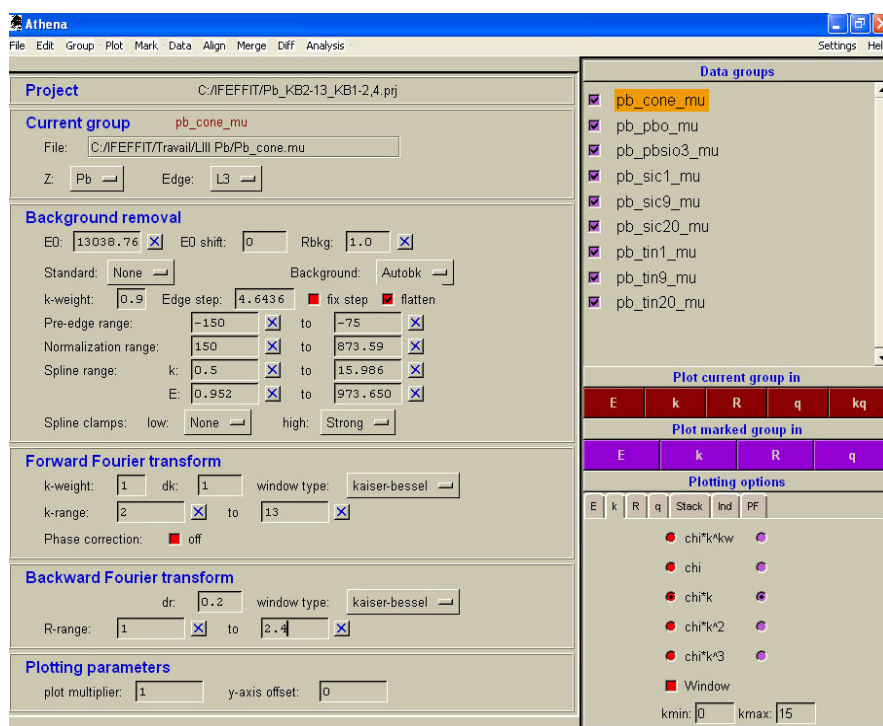


Fig.V.B.24 : Paramètres utilisés dans ATHENA pour l'extraction du signal EXAFS, la transformée de Fourier (FFT) et la transformée de Fourier inverse (BFFT).

La transformée de Fourier (FFT) du signal $k \cdot \chi(k)$, dans l'espace de vecteur d'onde k donne, dans l'espace des distances, la pseudo distribution radiale. La fenêtre d'apodisation utilisée pour la transformée de Fourier est une fenêtre de Kaiser-Bessel avec un paramètre $dk=1 \text{ \AA}^{-1}$ entre $k=2 \text{ \AA}^{-1}$ et $13 \text{ \AA}^{-1}$.

Afin des réaliser les affinements, seul le signal correspondant à la première couche autour de l'atome de plomb a été extrait. La contribution EXAFS relative est obtenue en utilisant la transformée de Fourier inverse (BFFT). Nous avons utilisé une fenêtre de Kaiser-Bessel avec un paramètre $dk=0,2$ entre $k=1 \text{ \AA}$ et $2,4 \text{ \AA}$.

Le premier pic sur le module de la transformée de Fourier des mousses de verre sera considéré comme correspondant uniquement à la contribution des atomes d'oxygène autour de l'atome de plomb.

En effet, les valeurs des distances sont concordantes avec celles généralement observées dans les verres aux silicates de plomb. Comme le montre le module de la transformée de Fourier obtenu par calcul FEFF dans le cas du plomb (figure V.B.25), les contributions Pb-Pb se trouveraient à plus grande distance (au-delà de $3 \text{ \AA}$).

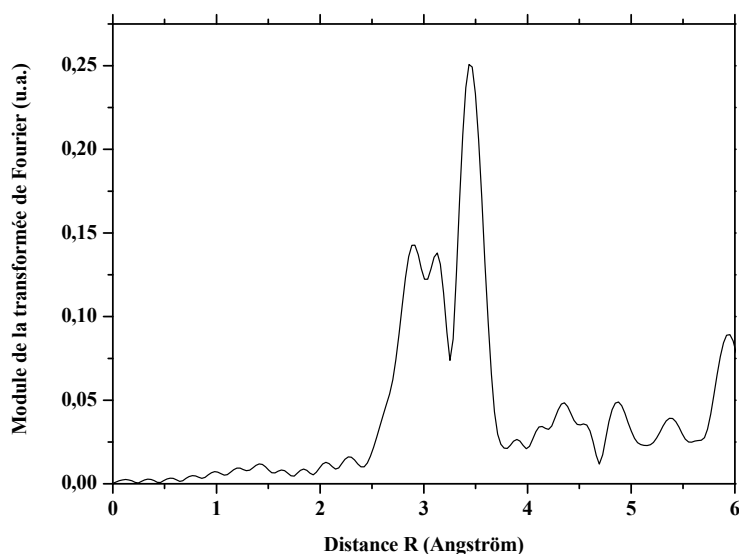


Fig.V.B.25 : Module de la transformée de Fourier obtenue pour le plomb à partir de calcul FEFF.

IV.C.2.a. Spectres EXAFS du verre de cône

Nous avons porté sur la figure V.B.26 le module de la transformée de Fourier du verre de cône de TRC de l'oxyde de plomb orthorhombique (PbO jaune) et de PbSiO_3 . Pour plus de clarté les courbes ont été décalées de 0,05 suivant l'axe des ordonnées.

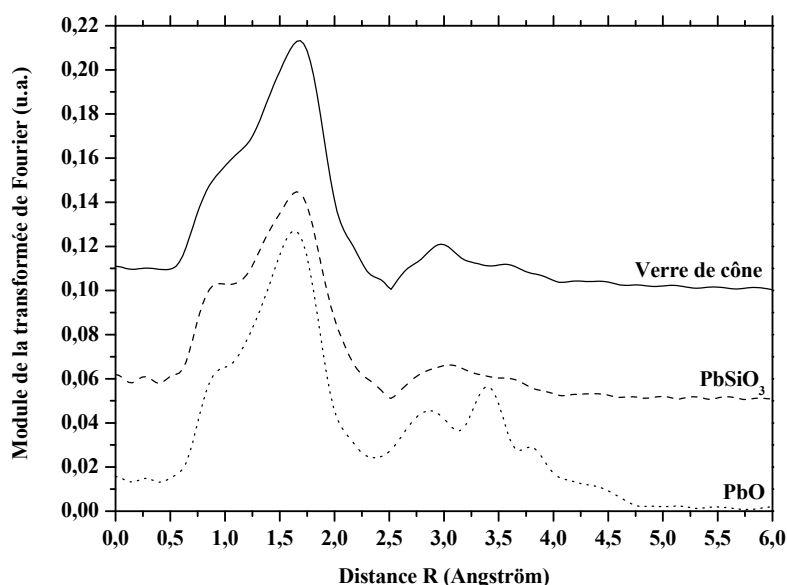


Fig.V.B.26 : Modules de la transformée de Fourier pour l'oxyde de plomb PbO jaune, le silicate de plomb et le verre de cône.

Pour chacun de ces spectres, le premier pic, observé sur la transformée de Fourier situé respectivement à 1,62 - 1,65 - 1,69 pour PbO jaune, PbSiO₃ et le verre de cône de TRC, est attribué à la rétrodiffusion des atomes d'oxygènes premiers voisins de l'atome de plomb absorbeur. Les distances obtenues sont plus faibles que celles rencontrées dans la littérature pour des composés du même type. Expérimentalement, on observe toujours que les distances relatives aux atomes situés dans le proche environnement de l'atome sondé sont plus courtes que les distances réelles. Ce décalage, qui peut entraîner des différences de 0,2 à 0,6 Å, est essentiellement dû au fait que les spectres n'ont pas été corrigés du déphasage de l'onde de rétrodiffusion.

IV.C.2.b. Spectres EXAFS des échantillons obtenus à partir de SiC

Les modules des transformées de Fourier relatifs aux mousses de verre élaborées avec SiC sont reportés sur la figure V.B.27. Elles montrent que la distance entre les atomes de plomb et d'oxygène ne change pas en fonction du pourcentage de réducteur introduit.

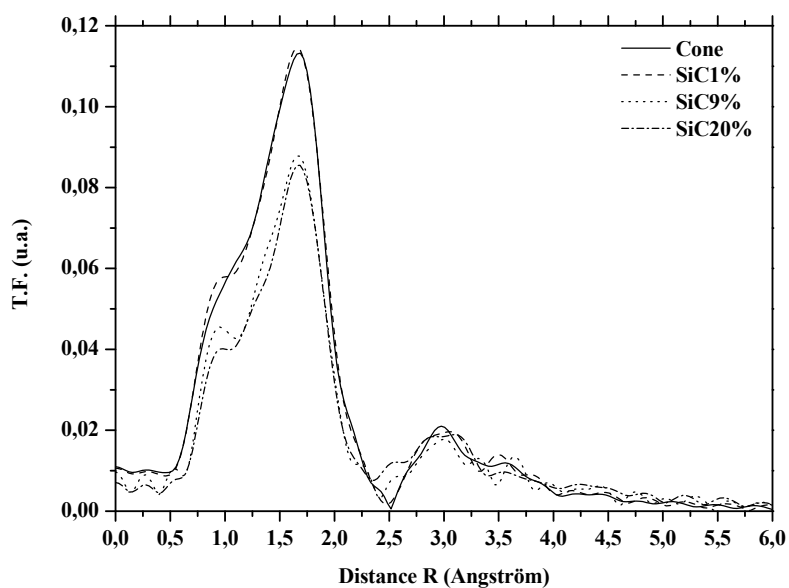


Fig.V.B.27 : Modules de la transformée de Fourier des échantillons obtenus à partir de 1 - 9 - 20% en SiC comparés au verre de cône initial.

IV.C.2.c. Spectres EXAFS des échantillons obtenus à partir de TiN

De même que pour SiC, nous avons représenté les modules des transformées de Fourier obtenus pour les trois échantillons de verre expansés préparés avec TiN (figure V.B.28). Les distances Pb-O dans ce cas sont identiques à celles obtenues pour SiC et restent identiques quelque soit le pourcentage de réducteur introduit.

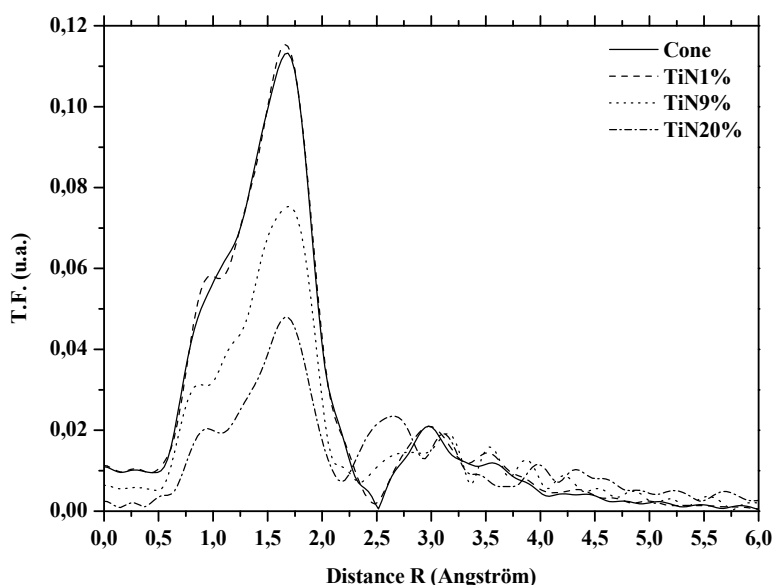


Fig.V.B.28 : Modules de la transformée de Fourier des échantillons obtenus à partir de 1 - 9 - 20% en TiN comparés au verre de cône initial.

IV.C.2.d. Affinements des spectres EXAFS

Les affinements des spectres expérimentaux sont réalisés en utilisant le programme ARTEMIS [ART04] disponible dans la chaîne de programmes de traitement de données d'absorption X FEFFIT [NEW01]. La totalité des affinements ont été effectués en R en tenant compte du fait que la première couche de coordination autour du plomb est uniquement constituée d'atomes d'oxygènes.

Nous avons utilisé lors des affinements les chemins de diffusion générés avec le code de calcul FEFF6 [NEW93, ZAB93, ZAB95] pour une structure identique à celle de l'oxyde de plomb jaune. FEFF est un code de calcul ab-initio qui permet d'obtenir les modulations EXAFS à partir des coordonnées atomiques d'un cluster d'atomes de taille définie, dont l'atome absorbeur est le centre. Ce code a la particularité d'intégrer une méthode qui permet de calculer dans un délai raisonnable les oscillations EXAFS, tout en tenant compte de la diffusion multiple.

La figure V.B.29 montre à titre d'exemple l'affinement réalisé sur le verre de cône.

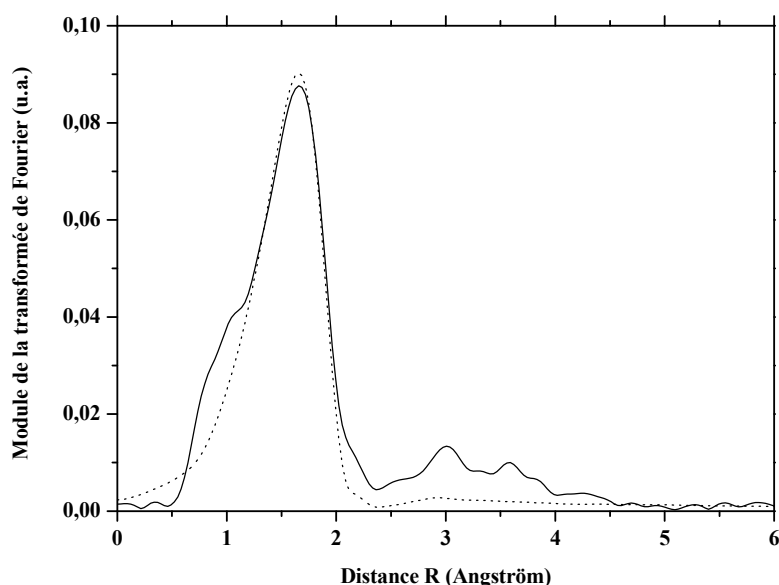


Fig.V.B.29 : Exemple de simulation réalisée sur le verre de cône.

L'épaulement présent sur le module de la transformée de Fourier est imputable à des contributions de basses fréquences qu'il nous a été impossible d'éliminer.

Le tableau V.B.8 donne les valeurs des paramètres structuraux obtenues pour la série d'échantillons analysés ainsi que pour les deux références PbO jaune et PbSiO₃.

Composés	S_0^2	R ($\pm 1\%$)	ΔE_0	δR	σ^2	F.M.
PbO jaune	2,24	2,24	-0,55	0,01	0,0061	0,013
PbSiO₃	2,18	2,25	-4,01	0,01	0,0097	0,024
Cône	2,26	2,23	-0,87	0,01	0,0061	0,025
SiC 1%	2,12	2,23	0,15	0,01	0,0052	0,037
SiC 9%	1,71	2,24	0,59	0,02	0,0061	0,024
SiC 20%	1,57	2,24	-0,19	0,01	0,0053	0,037
TiN 1%	2,35	2,24	-1,14	0,02	0,0065	0,020
TiN 9%	1,58	2,26	-1,42	0,04	0,0063	0,029
TiN 20%	0,85	2,24	-1,74	0,02	0,0048	0,019

Tab.V.B.8 : Valeurs des paramètres affinés pour l'ensemble des spectres.

Les valeurs de S_0^2 calculées (tableau V.B.8) pour PbO jaune, PbSiO₃ et le verre de cône correspondent à l'environnement du plomb décrit pour ce type de composé : le plomb est entouré de 4 oxygènes.

La figure V.B.30 montre l'évolution de la coordination du plomb dans le verre de cône et des mousses de verres obtenues à partir de SiC et TiN pour différents pourcentages massiques en réducteur.

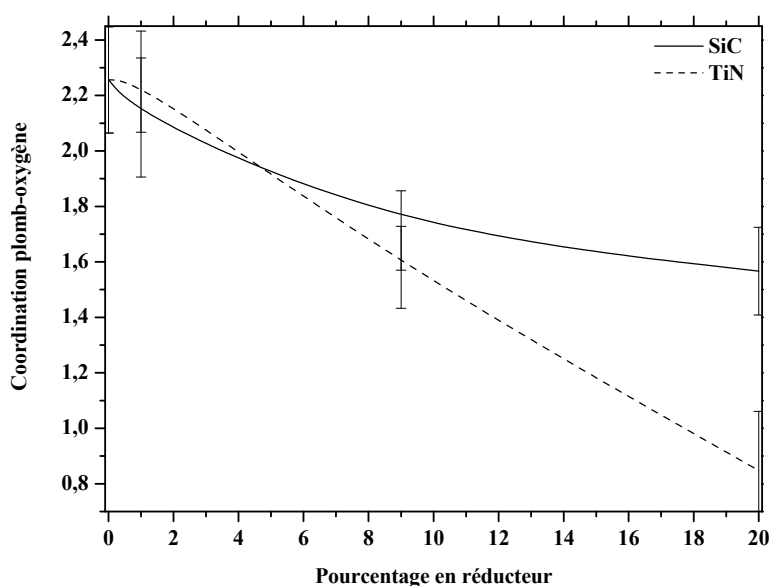


Fig.V.B.30 : Evolution de la coordination partielle Pb-O en fonction du pourcentage en réducteur.

Pour les deux réducteurs, le nombre de liaisons Pb-O décroît fortement lorsque le pourcentage en réducteur augmente. Il existe une différence notable entre les deux réducteurs puisque la décroissance de la coordination est beaucoup plus prononcée avec TiN qu'avec SiC. On notera que cette évolution est concomitante à celle déjà observée en XANES.

Comme nous venons de le montrer au cours des précédents chapitres (cf. chapitre V, partie A), le procédé d'élaboration du verre expansé, utilisant SiC, ou TiN, entraîne la réduction du plomb contenu dans la matrice vitreuse. Cette réduction produit un gaz (CO₂ ou N₂), à l'origine de la structure cellulaire du matériau, et du plomb métallique (qui représente au maximum 20% du plomb initial) qui se retrouve à la surface des pores. La réduction du plomb

dans les verres cône de TRC par SiC ou TiN est à rapprocher de l'étude effectuée par A. Witkowska sur le PbSiO_3 vitreux [WIT00]. Dans ce cas, le plomb est réduit par le dihydrogène entraînant la formation de granules de plomb contenues dans la matrice vitreuse.

V. Conclusion

Dans cette partie, nous avons cherché à mettre en évidence l'influence du procédé de réduction sur l'environnement du plomb restant dans la matrice vitreuse.

La réduction du plomb au degré d'oxydation (+II) conduit à la formation de plomb au degré d'oxydation (0) qui est extrait de la matrice vitreuse initial (verre de cône).

La spectroscopie photoélectronique à rayonnements X a montré qu'avant et après réduction, le plomb (+II) présente des énergies de liaison pour les niveaux $4f_{7/2}$ et $5/2$ proche de celles de PbSiO_3 .

Sur ces mêmes échantillons, l'absorption des rayons X au seuil L_{III} du plomb a montré et confirmé que l'environnement du plomb est modifié. Cela se traduit par une modification des niveaux d'énergies de cet élément, ainsi que du nombre de ces proches voisins. Nous avons pu mettre en évidence que cela se traduit par une variation des longueurs de liaisons Pb – O.

La microspectroscopie Raman a révélé la présence des modes de vibrations des entités PbO_4 non observé dans le verre initial ce qui laisse entrevoir le « réarrangement » structural autour de l'élément plomb dans le réseau vitreux.

Partie C

Relations microstructure – paramètres d’élaboration

I. Introduction

Jusqu’ici, nous avons tenté, en prenant le plomb comme référence, de mieux cerner le processus à l’origine de la réduction de cet élément dans les verres de cône sans tenir compte des résultats du processus de moussage.

Dans cette partie, nous allons tenter d’établir, par microscopie électronique à balayage, les relations entre la microstructure du matériau cellulaire et les paramètres d’élaboration (temps, température, composition).

II. Etude de l’influence des paramètres d’élaboration par microscopie électronique à balayage

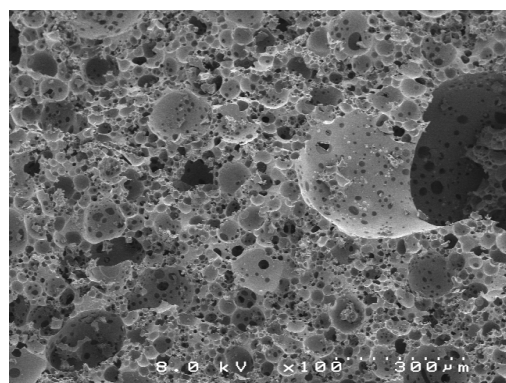
L’influence des paramètres temps, température et composition sur la microstructure et notamment sur la distribution et la taille des pores des mousses de verre a été étudié par microscopie électronique à balayage (annexe 7) à l’Institut Européen des Membranes sur un microscope de type Hitachi S-4500 I équipé d’un canon à émission de champ et cathode froide (cf. chapitre IV).

II.A. Influence du temps

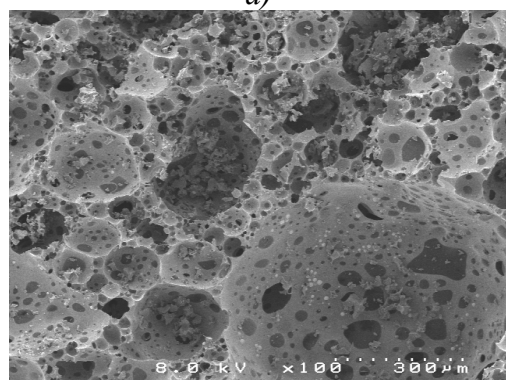
Les figures V.C.1 et V.C.2 montrent les micrographies relatives respectivement aux mousses à base de SiC et aux mousses à base de TiN.

Pour rendre compte de l’influence du temps sur la microstructure, nous présenterons trois micrographies pour chaque réducteur et pour différents temps de cuisson.

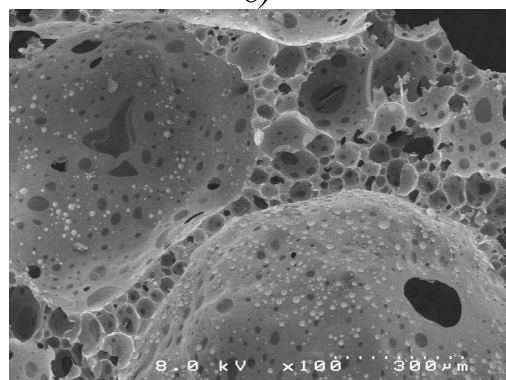
Les micrographies présentées figures V.C.1 et V.C.2 montrent les microstructures de mousses élaborées respectivement à base de 5% SiC et de 4% TiN à 850°C pendant 30 minutes, figures V.C.1.a) et V.C.2.a), 60 minutes, figures V.C.1.b) et V.C.2.b) et 90 minutes, figures V.C.1.c) et V.C.2.c).



a)

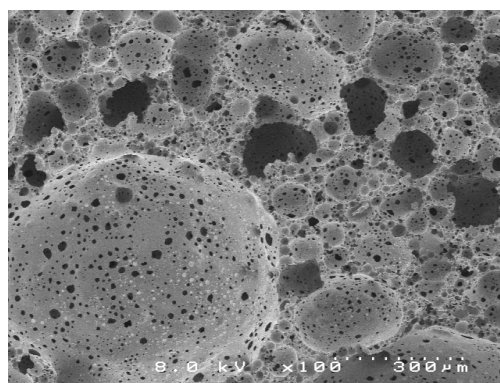


b)

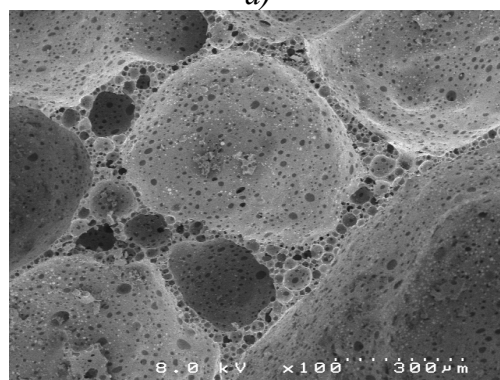


c)

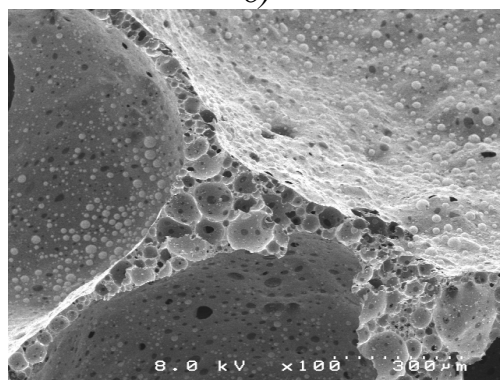
Fig.V.C.1 : Micrographies de mousses élaborées à base de verre de cône et 5% SiC, $T = 850^{\circ}\text{C}$ (gross. $\times 100$), a) $t=30'$ b) $t=60'$ c) $t=90'$



a)



b)



c)

Fig.V.C.2 : Micrographies de mousses élaborées à base de verre de cône et 4% TiN, $T = 850^{\circ}\text{C}$ (gross. $\times 100$), a) $t=30'$ b) $t=60'$ c) $t=90'$

On remarque que la distribution de tailles de pores augmente de manière significative avec le temps. Sur les micrographies présentées sur la figure V.C.1, on constate qu'à 30 minutes, les pores ont un diamètre moyen de l'ordre de 50 μm et la distribution est relativement homogène. Lorsque le temps augmente, cette homogénéité diminue et la taille de pores augmente pour atteindre un diamètre de 100 μm , à 90 minutes, pour les plus petits et

supérieurs à 300 µm pour les plus grands. A ce temps, la double distribution de tailles de pores est très marquée.

Dans le cas des mousses obtenues à partir de TiN (figures V.C.2) on constate une évolution de la taille des pores plus rapide dans le cas des mousses à base de SiC. En effet, l’hétérogénéité est plus importante à 30 minutes avec TiN qu’avec SiC et la taille des pores, dans ce cas, est d’environ 100 µm pour les plus petits et plus de 300 µm pour les plus grands.

A 60 et 90 minutes, les micrographies montrent une double distribution de taille de pores avec, à 60 minutes, un diamètre de plusieurs centaines de microns pour les plus grands. Les plus petits, dont le diamètre n’excède pas quelques microns, sont bloqués entre les pores de grande dimension. Il en va de même à 90 minutes. Cependant, les pores de grande dimension ont un diamètre bien supérieur au millimètre ; les plus petits, dont le diamètre moyen avoisine 50 µm, sont toujours situés à l’intersection des plus grands pores.

Le temps permet donc d’augmenter la taille des pores. Ils coalescent pour atteindre des tailles de plus grande dimension.

La paroi qui sépare deux pores voisins s’affine lors de leur croissance. L’étape ultime de cette croissance est le déchirement de la paroi ce qui engendre un pore de taille plus importante.

D’un point de vue théorique, on peut expliquer la croissance des pores en fonction du temps [TAS91]. A un instant t correspond une micrographie à partir de laquelle il est possible de déterminer le nombre de sphères par unité de volume (N_v), à partir du nombre de disques par unité de surface (N_A) mesuré sur une coupe. Pour cela, on utilise la formule de Fullman (relation [V.C.1]) appropriée au cas de distribution de taille de sphères [FUL53]:

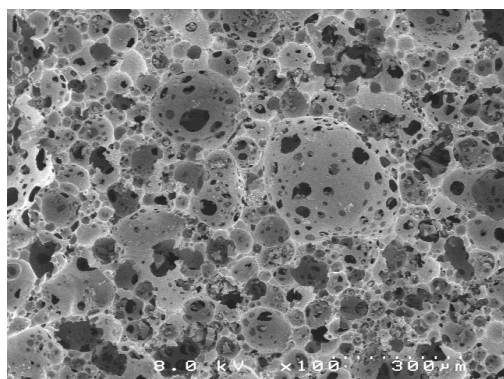
$$N_v = \frac{2}{\pi} \overline{m} N_A \quad [\text{V.C.1}]$$

avec, $\overline{m}$: moyenne des inverses des diamètres mesurés.

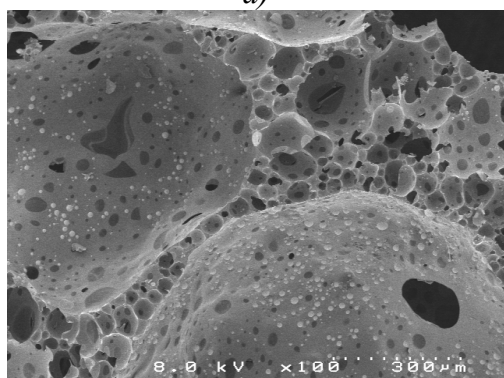
Dans notre cas, il y a une coalescence de pores, ou décroissance et éventuellement disparition des pores les plus petits (coarsening). Coalescence des pores et croissance des pores peuvent coexister dans le même processus. Le phénomène de coarsening apparaît le plus probable, étant donné l’observation microscopique de très petits pores dans la microstructure.

II.B. Influence de la température

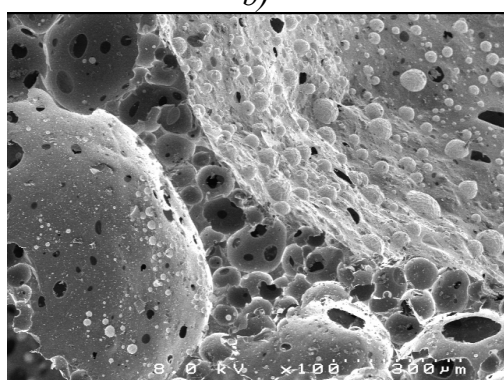
Les micrographies présentées en figures V.C.3 et V.C.4 correspondent à celles des mousses élaborées à base de 5% en SiC et de 4% en TiN (% massique) et pour des températures de 750, 850 et 950°C. Le temps est fixé à 90 minutes.



a)

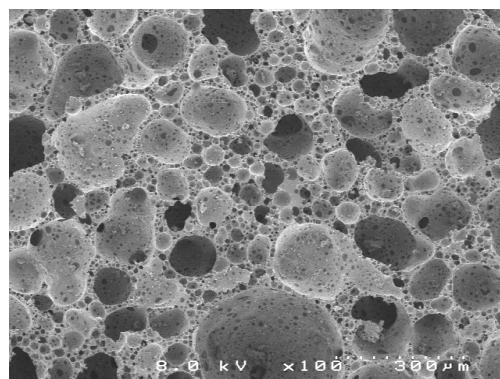


b)

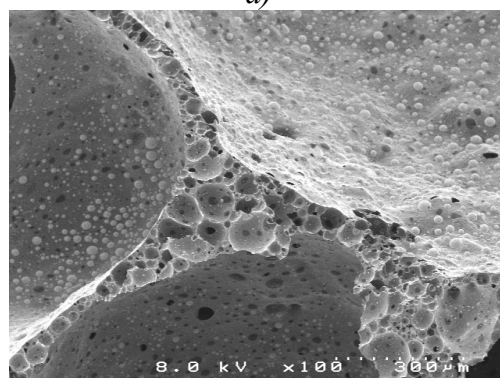


c)

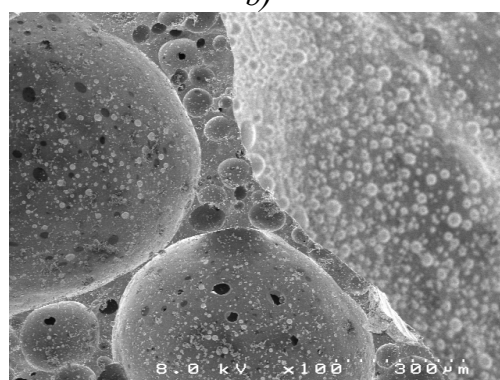
*Fig.V.C.3 : Micrographies de mousses élaborées à base de verre de cône et 5% SiC, $t=90'$ (gross. $\times 100$),
a) $T=750^{\circ}\text{C}$ b) $T=850^{\circ}\text{C}$ c) $T=950^{\circ}\text{C}$*



a)



b)



c)

*Fig.V.C.4 : Micrographies de mousses élaborées à base de verre de cône et 4% TiN, $t=90'$ (gross. $\times 100$),
a) $T=750^{\circ}\text{C}$ b) $T=850^{\circ}\text{C}$ c) $T=950^{\circ}\text{C}$*

On observe que la distribution de taille de pores augmente sensiblement avec la température. Le diamètre des pores augmente avec la température pour atteindre des distributions similaires à celles observées sur les micrographies précédentes (figures V.C.1 et V.C.2).

On notera toutefois une dégradation de la microstructure lorsque l’on augmente fortement la température. En effet, si l’on regarde la micrographie V.C.3.c), on constate l’apparition d’irrégularités plus ou moins marquées à la surface du pore et une augmentation importante du nombre de canaux permettant la connexion entre les pores.

D’un point de vue théorique, on explique que la température influe à plusieurs niveaux sur le processus d’expansion [TAS91] :

Selon l’équation de Laplace une bulle est en équilibre avec son milieu (dans notre cas, le verre fondu) quand il existe une surpression à l’intérieur de cette bulle Δp :

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad [\text{V.C.2}]$$

Avec, γ : tension superficielle,
 r : rayon du pore considéré.

Δp , pression interne de la bulle est donnée par la loi de Mariotte, en considérant le gaz en équilibre comme parfait:

$$\Delta p.V = n.R.T \quad [\text{V.C.3}]$$

Avec, V : volume du pore,
 n : nombre de moles de gaz,
 T : température,
 R : constante des gaz parfaits.

On peut donc écrire :

$$r^2 = \frac{3nRT}{\gamma\pi 8} \quad [\text{V.C.4}]$$

Le rayon du pore dépend donc de trois facteurs : la température, la tension superficielle et le nombre de moles de gaz. La tension superficielle γ dépend de la température et il en est de même pour le nombre de moles de gaz.

La réaction permet la formation de pores. Comme cette réaction est thermiquement activée suivant la loi d'Arrhenius (relation [V.C.5]), le nombre de pores formés sera d'autant plus important que la température sera élevée.

$$k = Ae^{-E/RT} \quad [V.C.5]$$

Avec, k : constante de vitesse de réaction,

A : constante de normalisation,

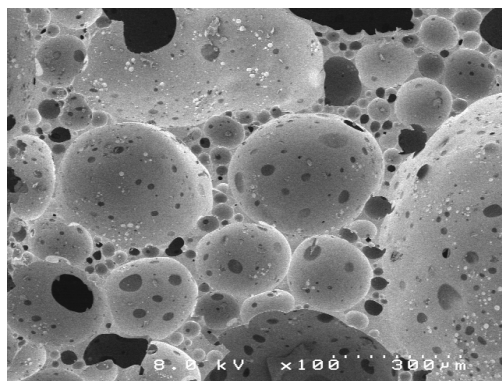
E : énergie d'activation.

L'équation d'Arrhenius nous indique que la constante de vitesse de réaction augmente avec la température. Une fois l'énergie d'activation atteinte, le nombre de collision par unité de temps entre les particules augmente en fonction de la température.

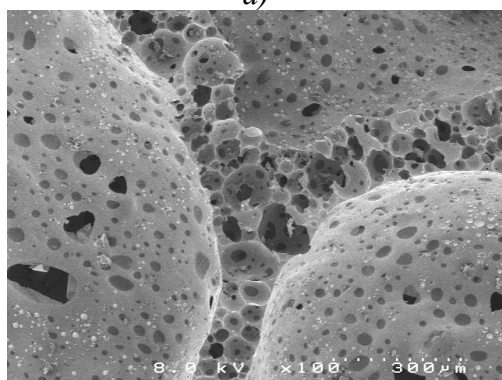
Le degré d'avancement de la réaction sera d'autant plus important que la température d'expansion sera élevée.

II.C. Influence de la composition

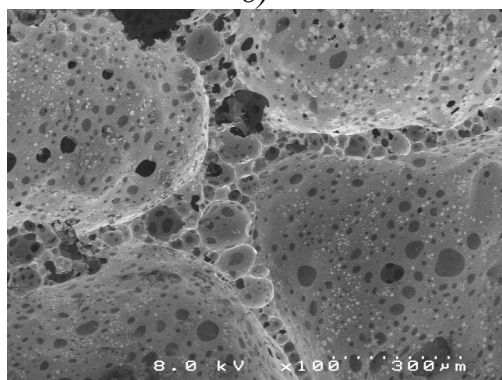
Les micrographies présentées en figures V.C.5 et V.C.6 correspondent à celles des mousses élaborées à 850°C pendant 60 minutes, pour des pourcentages massiques en SiC et en TiN respectivement de 1%, 5% et 9%.



a)

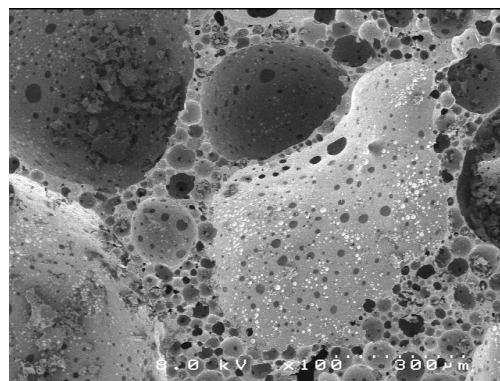


b)

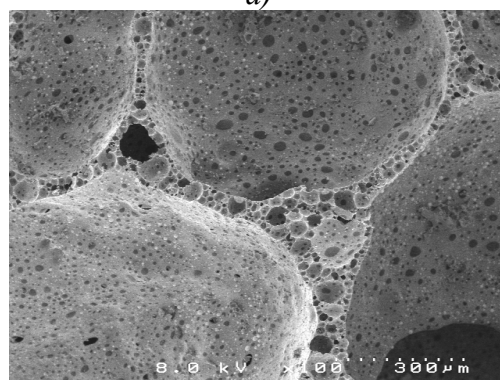


c)

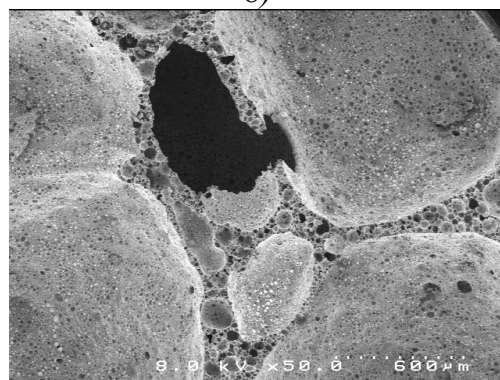
*Fig.V.C.5 : Micrographies de mousses élaborées à base de verre de cône, x% SiC, $t=60'$, $T=850^{\circ}\text{C}$ (gross. $\times 100$),
a) $x=1\%$ b) $x=5\%$ c) $x=9\%$*



a)



b)



c)

*Fig.V.C.6 : Micrographies de mousses élaborées à base de verre de cône, x% TiN, $t=60'$, $T=850^{\circ}\text{C}$ (gross. $\times 100$),
a) $x=1\%$ b) $x=5\%$ c) $x=9\%$*

On remarque que la distribution de tailles de pores augmente de manière sensible avec la teneur en réducteur.

Ce qui est compréhensible, la taille des pores dépend du volume de gaz dégagé lors de la réaction d’oxydo-réduction, et donc de la quantité en réducteur ayant réagi. La taille moyenne des pores évolue alors que la porosité reste constante.

La quantité de gaz dégagée n'est donc pas le seul paramètre pertinent : le nombre de sites de germination de bulles semble également important. Lorsque la quantité en réducteur introduit croît, le nombre de sites de réaction, initiateurs d'expansion, augmente. Les pores plus proches les uns des autres peuvent alors coalescer, ce qui conduit à une augmentation de la taille moyenne des pores, la porosité restant équivalente.

III. Conclusion

L'influence des paramètres d'élaboration, temps, température, composition, sur la microstructure a été étudiée par microscopie électronique à balayage. On a pu montrer que l'évolution de ces paramètres avait pour influence d'augmenter la taille et la distribution des pores.

Le phénomène de coalescence des pores semble l'explication la plus probable à cette évolution structurale.

Le nombre croissant de sites réactifs créés par l'ajout plus important de réducteur provoque l'augmentation du volume gazeux responsable de l'augmentation de la taille des pores.

Dans ce chapitre, une étude systématique des paramètres d'élaboration permet de mieux cerner l'influence du temps, de la température et de la composition sur la structure du matériau final.

Nous avons montré l'influence de ces paramètres sur le procédé d'expansion et plus particulièrement sur la réduction de l'oxyde de plomb conduisant à la formation du plomb métal.

La diffraction des rayons X n'a pas révélé de phases cristallisées supplémentaires. La calorimétrie différentielle à balayage a permis de suivre quantitativement les variations de la proportion en plomb métal lorsque l'on fait varier les différents paramètres.

Dans le cas de SiC, nous avons montré que l'augmentation de la température l'emportait sur les autres paramètres puisqu'elle permet d'atteindre 40% massique de plomb métallique par rapport au plomb total. Alors que dans le cas de TiN, la variation de l'un ou l'autre de ces paramètres conduit à une valeur limite égale à 20% massique de plomb métal formé.

Si l'on considère la nature des deux réducteurs, l'ensemble des résultats montre que le processus de réduction semble différent. En particulier, les différentes spectroscopies mises en œuvre montrent que l'environnement local du plomb (+II), contenu dans la matrice vitreuse, pour des pourcentages identiques en réducteur, est différent.

Les relations entre microstructure et paramètres d'élaboration ont pu être mise en évidence par microscopie électronique à balayage. L'augmentation des différents paramètres (temps, température et composition) entraîne la modification de la structure cellulaire et plus particulièrement l'augmentation par coalescence de la taille et de la distribution des pores.

CHAPITRE VI

Propriétés physiques des mousses de **verre**

I. Introduction

Dans ce chapitre, les propriétés physiques du matériau cellulaire seront exposées. Nous limiterons l'étude aux propriétés mécaniques, thermiques et électriques.

Dans une première partie, les propriétés mécaniques seront présentées. L'étude de ces caractéristiques portera sur des essais en compression et en flexion 3 points. Les essais en compression permettront de déterminer la contrainte moyenne à la rupture en compression ainsi que le module de compression. Les essais en flexion 3 points permettront de déterminer la contrainte moyenne à la rupture en flexion ainsi que le module de flexion appelé module d'Young, l'association de ces deux modules nous donnera le coefficient de Poisson.

Dans un second temps, nous présenterons les propriétés thermiques et plus particulièrement le coefficient de conductivité thermique, mesuré par la méthode dite du flash laser.

Enfin, les propriétés électriques seront étudiées dans une dernière partie. Des mesures de la conductivité électrique et de la permittivité seront réalisées.

II. Mesures de constantes mécaniques : essais de compression et de flexion

En vue d'une application industrielle, les propriétés mécaniques sont des caractérisations physiques indispensables à la compréhension du comportement du matériau.

Une série d'essais a été réalisée sur un banc de type Dynamat X101 afin de déterminer la contrainte à la rupture par compression uniaxiale et par flexion 3 points. La force est appliquée à vitesse constante : 2 mm.mn^{-1} .

Des mesures en compression et en flexion 3 points sur des échantillons élaborés à 750°C pendant 120 minutes a été mise en œuvre.

Nous avons choisi ces échantillons, élaborés à 750°C , car ils présentent une distribution de taille de pores unique et homogène. Le tableau VI.1 regroupe les caractéristiques d'expansion et de distribution de taille de pores concernant ces échantillons.

Echantillon	Porosité	Diamètre de pores	Expansion après traitement thermique		
Verre de cône + SiC/TiN			épaisseur	diamètre	volume
T = 750°C, t = 120'	82 – 85 %	0,5 µm	98 %	72 %	585 %

Tab.VI.1 : Caractéristiques des échantillons élaborés à 750°C.

Des parallélépipèdes sont usinés. Ils ont les dimensions suivantes :

- $12,5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ pour les essais de compression,
- $45 \times 4 \times 3 \text{ mm}^3$ pour les essais de flexion [YAN02].

II.A. Résultats et analyses

Le comportement fragile du matériau nous conduit à effectuer un grand nombre d'essais (environ 25) pour pouvoir exploiter nos résultats en utilisant la statistique de Weibull. Cette statistique est rappelée ci-dessous :

Dans le cas des matériaux fragiles, on considère que le « défaut critique » (ou le lien le plus faible) gouverne la rupture. La résistance mesurée est plus représentative du défaut critique que du matériau lui-même. Si on admet le caractère aléatoire de la distribution de ces défauts, les résistances mesurées dépendent plus des valeurs extrêmes que de la tendance moyenne de cette distribution. On obtient donc une distribution des valeurs mesurées de contrainte à la rupture, ce qui nécessite une analyse statistique des résultats.

Cette analyse est empirique. Le modèle repose sur l'idée que la résistance d'une chaîne est gouvernée par celle de son maillon le plus faible. L'application de ce modèle à un matériau fragile fait correspondre à chaque maille un élément de volume.

Soit $Ps(V)$, la probabilité de survie à un niveau de contrainte donné d'un volume V et soit $Ps(V_0)$ la probabilité de survie correspondant au volume unitaire V_0 tel que :

$$V = k V_0 \quad [VI.1]$$

On a alors l'égalité suivante des probabilités :

$$Ps(V) = (Ps(V_0))^k \quad [VI.2]$$

Soit :

$$Ps(V) = \exp[k \log Ps(V_0)] \quad [VI.3]$$

On définit alors le risque de rupture $R = -k \log P_s(V_0)$, où R ne dépend que des contraintes. De plus, si on tient compte de l'aspect volumique, on peut écrire R sous la forme :

$$dR = f(\sigma) dV \quad [VI.4]$$

$$\text{Avec, } f(\sigma) = \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m$$

Où σ est la contrainte appliquée et σ_0 une constante de normalisation. σ_u est la contrainte en dessous de laquelle la probabilité de survie est maximale (100%) et généralement $\sigma_u = 0$. Dans cette expression, m est la constante caractéristique du matériau appelée « module de Weibull », elle caractérise la fragilité du matériau : plus le matériau est fragile et plus elle est faible.

Dans le cas d'une distribution uniforme des contraintes normales, la probabilité de survie est alors :

$$P_s = \exp \left(-bV \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m \right) \quad [VI.5]$$

où b est une constante de normalisation.

$$\text{LnLn} \frac{1}{P_s} = \text{Ln} bV + m \text{Ln}(\sigma - \sigma_u) - m \text{Ln} \sigma_0 \quad [VI.6]$$

et si $\sigma_u = 0$,

$$\text{LnLn} \frac{1}{P_s} = m \text{Ln} \sigma + \text{cte} \quad [VI.7]$$

La représentation graphique de $\text{LnLn} \frac{1}{P_s}$ en fonction de $\text{Ln} \sigma$ est alors une droite de pente m .

Expérimentalement, on casse une série de N éprouvettes prélevées dans un même échantillon et on note σ_i la contrainte à la rupture de l'éprouvette i , puis on classe les valeurs de σ_i dans l'ordre croissant. A chaque niveau de contrainte i ainsi défini, on affecte alors la probabilité de survie :

$$P_s = 1 - \frac{i}{N+1} \quad [VI.8]$$

Une statistique satisfaisante nécessite de casser de 20 à 30 éprouvettes. En fait, cette statistique est surtout sensible aux valeurs extrêmes de la distribution et même dans le cas d'un échantillonnage important la précision sur les valeurs de m n'est pas très grande. De plus, le modèle de départ est un modèle linéaire qui ne peut être appliqué sans précaution à des éprouvettes à trois dimensions et en plus, le système étudié ne correspond certainement pas à un schéma série pur. Avec toutes ces réserves, les valeurs obtenues permettent d'apprécier la fragilité du matériau comparativement à d'autres essais du même type.

La figure VI.1 montre l'allure de la courbe obtenue lors d'un essai en compression. Cette courbe présente la déformation du matériau en fonction de la contrainte appliquée. On peut distinguer trois zones :

- aux contraintes les plus faibles, le matériau se déforme de façon élastique (zone I),
- le(s) décrochement(s) de la zone II témoignent de la rupture des éléments individuels les plus faibles, dans notre cas les faces. La fracture d'un élément conduit à une redistribution des contraintes (d'intensité plus forte) en son voisinage. Il peut ainsi y avoir rupture d'une autre cellule et ainsi de suite. A la fin de cette zone II, on a donc un matériau qui présente un endommagement plus ou moins prononcé,
- ces endommagements locaux conduisent à la fracture totale (zone III).

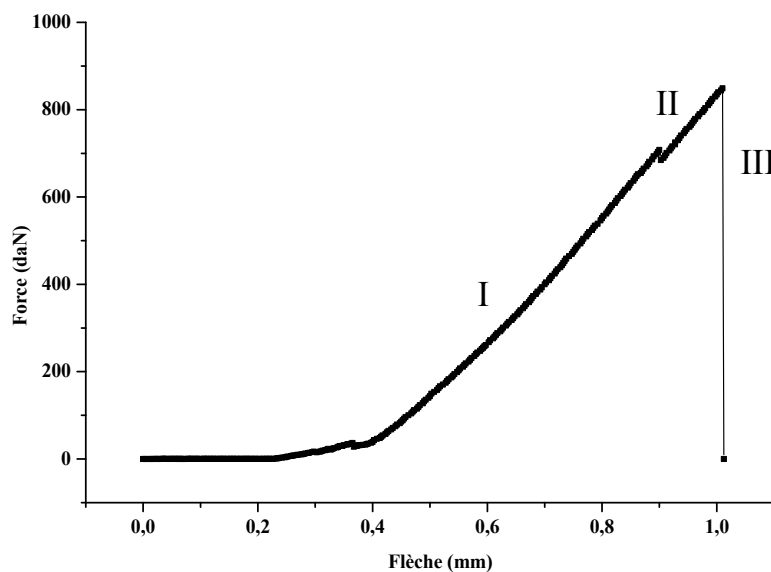


Fig.VI.1 : Courbe de rupture dans le cas d'un essai de compression.

La pente de la partie linéaire de la zone I permet de déterminer le module de compression K et dans le cas de la flexion, le module d'Young E.

La figure VI.2 illustre la statistique de Weibull. La pente de la courbe de tendance permet de déterminer le module de Weibull m, traduisant le comportement plus ou moins fragile du matériau.

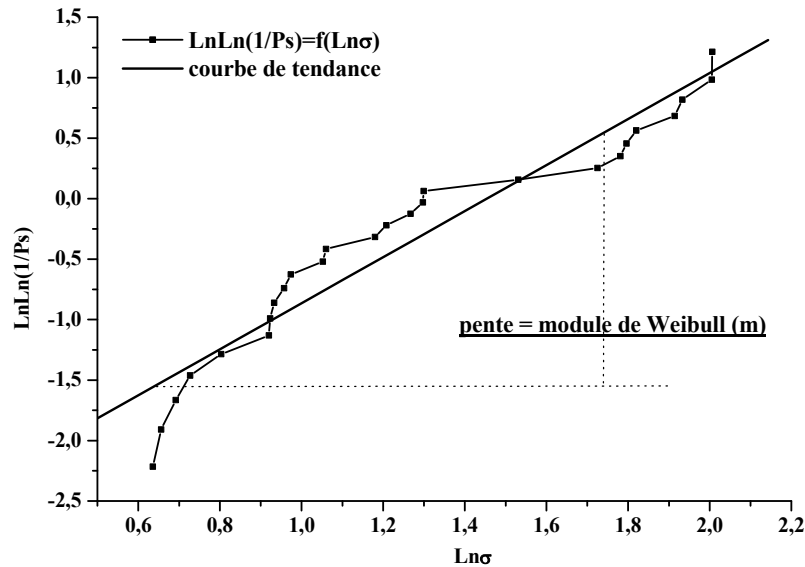


Fig.VI.2 : Détermination du module de Weibull.

Dans le tableau VI.2 sont présentés les résultats des essais en compression. Il est mentionné les porosités associées aux échantillons testés, les contraintes moyennes à la rupture (moyenne statistique de 5 essais) auxquelles on a associé, dans le cas où il n'était pas nécessaire de faire une statistique de Weibull, l'écart type des valeurs obtenues (ex : contrainte à la rupture de l'échantillon élaboré à base de verre de dalle et de 5%SiC, $\sigma = 267\text{MPa}$). Dans le cas où il était indispensable de faire une statistique de Weibull, on présente le module de Weibull m associé à la contrainte moyenne. Les statistiques de Weibull nécessitent la réalisation d'au moins 20 essais.

Enfin, le module de compression K est présenté avec, entre parenthèses, l'écart type sur sa valeur. Plus la porosité est élevée, plus les valeurs de contraintes à la rupture varient en fonction des essais (d'où la statistique de Weibull) et plus l'écart type sur le module est grand.

La détermination de la contrainte moyenne à la rupture (en compression) suppose que :

$$\sigma_c = \frac{F}{S} \quad [\text{VI.9}]$$

Avec, σ_c la contrainte moyenne à la rupture en compression exprimée en N.mm^{-2} ,
 F la force appliquée jusqu'à la rupture exprimée en N,
 S la section de l'éprouvette exprimée en mm^2 .

Compression	5% SiC			4% TiN		
	Dalle	Cône	Mélange	Dalle	Cône	Mélange
Porosité (%)	3,7 (0,1)	84,5 (1,7)	46,5 (0,9)	50,1 (1,0)	86,1 (1,7)	67,9 (1,4)
σ (MPa)	267 (17)	4	60	99 (11)	4	24
m (Weibull)	-	1,8	1,7	-	4,0	5,3
K (GPa)	5,4 (0,1)	0,5 (0,2)	4,4 (1,0)	4,7 (0,8)	0,4 (0,1)	1,9 (0,2)

Tab.VI.2 : Résultats des essais mécaniques en compression.

Les résultats de flexion 3 points sont présentés dans le tableau VI.3. Ces résultats sont associés, entre parenthèses, aux écarts types calculés pour chaque valeur. En flexion, il n'est pas effectué de statistique de Weibull.

La détermination de la contrainte moyenne à la rupture (en flexion) suppose que :

$$\sigma_f = \frac{F3L}{2bh^2} \quad [\text{VI.10}]$$

Avec, σ_f la contrainte moyenne à la rupture en flexion exprimée en N.mm^{-2} ,
 F la force appliquée jusqu'à la rupture exprimée en N,
 L la distance entre les mors exprimée en mm,
 b, h les dimensions de l'éprouvette exprimée en mm.

Flexion	5% SiC			4% TiN		
	Dalle	Cône	Mélange	Dalle	Cône	Mélange
Porosité (%)	3,7 (0,1)	84,5 (1,7)	46,5 (0,9)	50,1 (1,0)	86,1 (1,7)	67,9 (1,4)
σ (MPa)	68 (12)	5 (0,9)	19 (1)	21 (1)	4 (1)	9 (1)
E (GPa)	1,30 (0,20)	0,07 (0,01)	0,45 (0,03)	0,41 (0,02)	0,07 (0,02)	0,22 (0,02)

Tab.VI.3 : Résultats des essais mécaniques en flexion.

Les résultats obtenus en compression semblent être directement dépendant de la porosité du matériau. En effet, pour une porosité allant, dans le cas du SiC, de 4 à 85%, la contrainte en compression varie de 267 à 4 MPa et pour une porosité allant de 50 à 86% dans le cas de TiN la contrainte varie de 99 à 4MPa.

Compte tenu de la forte porosité des échantillons à base de verre de cône, les valeurs de contrainte à la rupture sont faibles ($\sigma = 4\text{MPa}$). Elles sont toutefois supérieures à celles obtenues pour des mousses de type Foamglas ($\sigma = 0,7\text{MPa}$) [FOA00].

Ce résultat est encore plus amplifié quand on utilise un mélange cône-dalle compte tenu de leur faible porosité lié à l'absence de PbO dans le verre de dalle. Cette observation est surtout vraie quand SiC est mis en œuvre. Si TiN est utilisé comme réducteur, d'autres oxydes que PbO semblent être réduits puisqu'on observe une porosité de 50%.

Les modules de Weibull (tableau VI.2) calculés sont très faibles ($m < 10$) et montrent bien le caractère fragile du matériau.

Les résultats obtenus en flexion 3 points dépendent eux aussi de la porosité et par conséquent de la composition du mélange pulvérulent initial. Elles sont conformes à ce que l'on attend pour des matériaux poreux.

La détermination du module d'Young et du module de compression nous permettra de calculer, dans le paragraphe suivant, le coefficient de Poisson.

II.B. Approche théorique

Afin de comprendre le comportement particulier des matériaux cellulaires, Ashby a proposé un modèle mécanique spécifique [ASH83, ASH88].

Le modèle est basé sur une étude de la déformation d'une structure solide complexe.

II.B.1. Modélisation du matériau

Dans ce modèle, Ashby utilise un empilement de cubes connectés, ou non, par les faces. La figure VI.3 montre un exemple de cellules ouvertes. Dans le cas de cellules fermées (cas où la porosité est fermée), on suppose un empilement de cellules cubiques non connectées. Les faces, les arêtes et les nœuds de ces cubes forment la matrice vitreuse. Notons que l'existence de faces pleines aura pour conséquence de limiter la déformation, donc l'élasticité du matériau. La rupture des cellules a lieu le plus souvent par les faces, qui présentent de faibles

épaisseurs : la propagation de la rupture se fait rarement par les points où la densité de matière est la plus forte, là où la contrainte est la plus faible, c'est-à-dire les points de jonction des cellules appelés encore bourrelets de plateau.

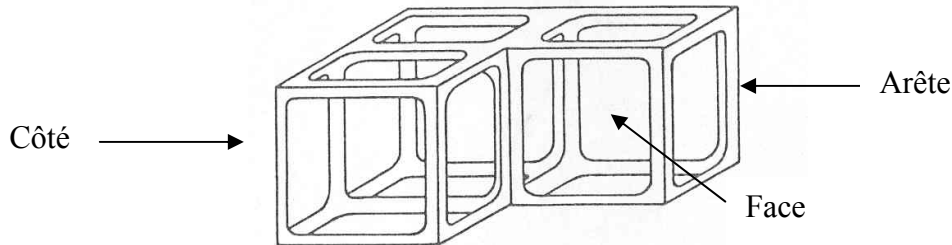


Fig. VI.3 : Modélisation des matériaux cellulaires par un empilement de cube.

Relation entre module d'Young et porosité

Le module d'Young est déterminé à partir de la partie linéaire de la zone I sur la courbe force-allongement (cf. figure VI.1). La déformation globale dépend dans le cas de cellules ouvertes, de la déformation des arêtes ; dans le cas des cellules fermées, de la déformation des parois ou des arêtes des faces et de la pression de gaz à l'intérieur de la bulle. A partir du réseau 3D de cubes, Ashby donne une expression du module d'Young en fonction du type de cellules.

- **Cas des cellules ouvertes**

Le matériau peut être modélisé par un réseau de cubes de côtés l dont l'épaisseur des arêtes est t (figure VI.4).

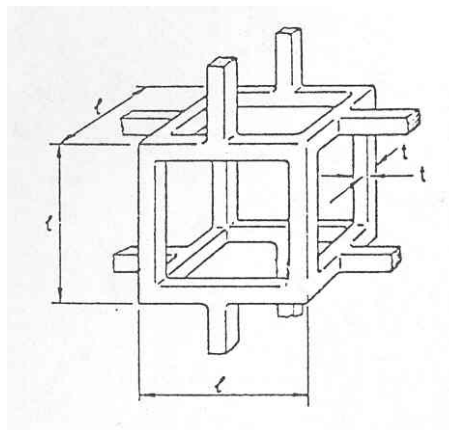


Fig. VI.4 : Modèle de cellule ouverte [GIB97].

Soit ρ_s : masse volumique du solide,

ρ^* : masse volumique du matériau expansé.

On peut alors écrire :

$$\frac{\rho^*}{\rho_s} = \frac{m^*}{M} \approx \frac{t^2 l}{l^3} \approx \left(\frac{t}{l}\right)^2 \quad [\text{VI.11}]$$

De la même façon, le moment d'inertie peut s'écrire :

$$I = \sum m_i r_i^2 \approx t^4 \quad [\text{VI.12}]$$

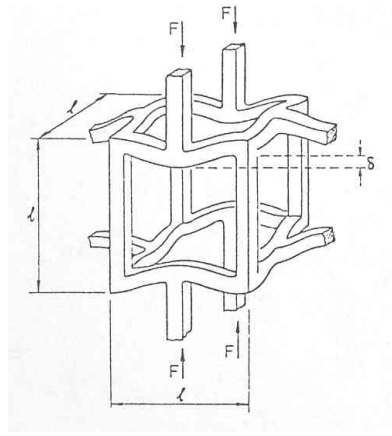


Fig. VI.5: Déformation d'une arête du cube [GIB97].

Ashby considère que les arêtes du cube, quand celui-ci est comprimé, ont une flèche qui peut être mise sous la forme :

$$\delta = \frac{Fl^3}{E_s I} \quad [\text{VI.13}]$$

La modélisation de la déformation d'une arête nous conduit à décrire le comportement global d'une cellule. La contrainte en compression σ est de la forme F/l^2 , et la déformation totale ε est de la forme δ/l . Dans ce cas, le module d'Young E^* du matériau peut s'écrire :

$$E^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{C_1 E_s I}{l^4} \quad [\text{VI.14}]$$

Et le rapport E^*/E_s :

$$\frac{E^*}{E_s} = C_1 \frac{t^4}{l^4} = C_1 \left(\frac{\rho^*}{\rho_s}\right)^2 \quad [\text{VI.15}]$$

Où, C_1 est une constante.

On arrive donc, sur la base d'une analyse de la déformation d'une structure, à une relation entre porosité et module d'Young dans le cadre de mousses à cellules ouvertes.

- **Cas des cellules fermées**

Le matériau est modélisé par un réseau de cubes dont les faces sont pleines. On doit alors tenir compte de la quantité de matière contenue dans les faces du cube et du gaz contenu dans les cellules. Comme le montre la figure VI.6, la réponse du matériau à la force appliquée est la résultante de trois paramètres :

- déformation des côtés,
- déformation des faces,
- pression du gaz prisonnier dans la cellule.

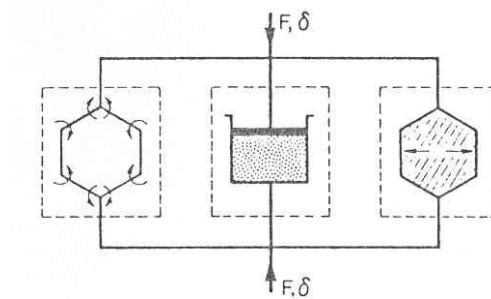


Fig. VI.6 : Schématisation de la résultante des trois contributions [GIB97].

L'expression du module d'Young est alors plus complexe et s'écrit :

$$\frac{E^*}{E_s} = \Phi^2 \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^2 + (1 - \Phi) \frac{\rho^*}{\rho_s} + \frac{P_0(1 - 2\nu^*)}{E_s \left(1 - \frac{\rho^*}{\rho_s} \right)} \quad [\text{VI.16}]$$

Avec, Φ : fraction de solide contenue dans les côtés,
 $1 - \Phi$: fraction de solide contenue dans les faces,
 ρ^* : masse volumique de la mousse,
 ρ_s : densité de la matrice solide,
 P_0 : pression initiale à l'intérieure de la cellule,
 ν^* : coefficient de Poisson de la mousse,
 E_s : module d'Young de la matrice solide.

L'expression [VI.16] tient compte de la déformation des côtés (1^{er} terme) et des faces (2^{ème} terme) du cube, et de la variation de pression à l'intérieur de la cellule lorsque celle-ci se déforme (3^{ème} terme). Dans le cas de très faibles déformations, le troisième terme peut être négligé.

II.B.2. Mise en situation du modèle d'Ashby

Les variations du module d'Young E et du module de compression K en fonction de la porosité des mousses élaborées à partir de TiN ou de SiC (valeurs présentées §.II.C.1) sont reportées sur la figure VI.7.

La différence entre les deux types de composés est faible et comprise à l'intérieur des barres d'erreurs.

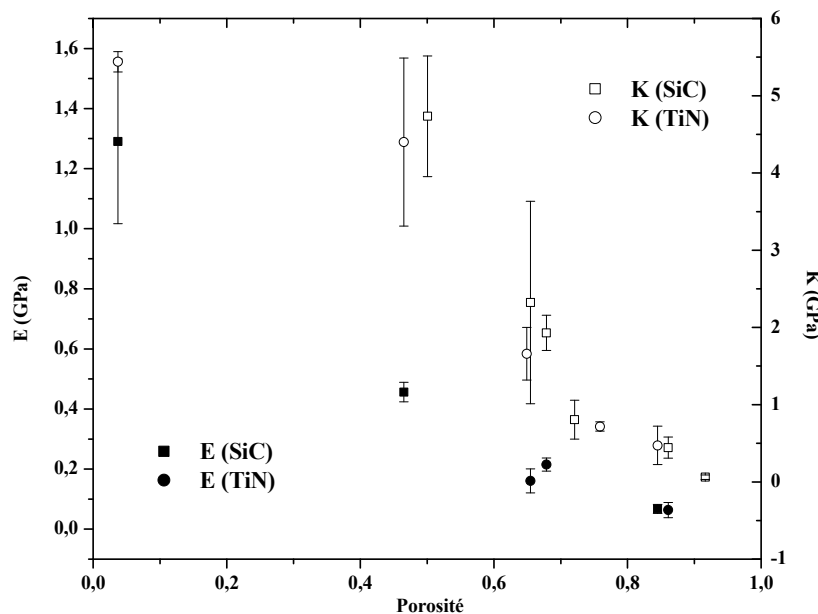


Fig.VI.7 : Variation du module de Young E et du module de compressibilité K en fonction de la porosité.

Connaissant les modules E et K , nous pouvons calculer le coefficient de Poisson ν à partir de la relation [VI.17] :

$$\nu = \frac{1}{2} - \frac{E}{6K} \quad [\text{VI.17}]$$

Le coefficient de Poisson ainsi déterminé est indépendant de la porosité et de l'ordre de 0,47, valeur très proche de 0,5 obtenu dans le cas de matériaux incompressibles comme les liquides. Cependant, elle est différente de celle prédite par Gibson et Ashby ($\nu = 0,33$) [GIB97]. Ceci s'explique par le fait qu'il est difficile d'obtenir une valeur précise pour ν et que l'erreur obtenue sur ν est assez élevée, notamment dans le cas de mesures statiques indirectes [GIB97].

Nous retiendrons simplement que ν semble indépendant de la porosité. Certains auteurs sont en accord avec ce résultat [GIB97, RIC96a, YEH00] alors que d'autres trouvent une relation entre ces deux paramètres [ARN96, CHA99, RAM90].

Connaissant ν , il est alors possible de calculer le module de cisaillement G à partir de la relation [VI.18] :

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad [\text{VI.18}]$$

Comme ν est constant suivant la porosité et proche de $\frac{1}{2}$, on a : $G \cong E/3$ donc G varie de la même façon que E en fonction de la porosité.

D'une manière générale, les propriétés physiques et notamment mécaniques des matériaux poreux et des mousses dépendent du type de pores présents dans les composés et de leur concentration (porosité P) à l'intérieur du matériau. Dans l'ensemble des modèles exposés, la taille des pores n'intervient pas.

II.B.3. Comparaison entre le modèle d'Ashby et d'autres modèles

L'évolution des propriétés mécaniques des matériaux poreux ou des mousses en fonction de la porosité a été étudiée par de nombreux auteurs. De simples modèles phénoménologiques dans lesquels les paramètres n'avaient pas de signification physique, tels que f (relation [VI.19]) [KOV01, RAM90], ou bien des modèles ne tenant compte que d'un seul type de porosité ont été développés [KOV01, MAT97, PHA96, RAM90, RIC96a, WAG91].

Quelques auteurs ont essayé de construire des modèles pour lesquels certains paramètres apportaient des renseignements sur le type de porosité (ouverte ou fermée) [GIB97], sur la forme des pores (cylindriques ou sphériques) [ARN96, CHA99, RIC96a, RIC96b, YEH00] ou sur les mécanismes de croissance de ces matériaux [SUD95].

Tous ces modèles donnent différents types de dépendance par rapport à la porosité.

II.B.3.a. Comparaison entre le modèle d'Ashby et les lois de scaling

Le premier type de dépendance correspond aux lois de « scaling ». Dans ce cas-là, il s'agit d'une manière générale d'un modèle de percolation [KOV01] :

$$E = E_0 \times \left(\frac{P_c - P}{P_c} \right)^f \quad [\text{VI.19}]$$

Avec, P_c : porosité critique pour laquelle $E = 0$,

E_0 : module du matériau massif ($P = 0$) (dans notre cas, $E_0 = 1$).

f : exposant caractéristique des matériaux poreux dans l'expression de E (f augmente quand la porosité augmente).

Si on trace le module d'Young E en fonction de la densité relative $(1-P)$ en échelle logarithmique (figure VI.8), on trouve $f = 1,57$. Cette valeur est un peu plus grande que celle trouvée pour Th_2O poreux par Kovacic ($f = 1,20 \pm 0,07$) [KOV01], mais plus faible que la valeur prévue théoriquement lorsque les dimensions du système tendent vers l'infini ($f = 2,1$) [KOV01].

D'autres auteurs ont développé des modèles montrant ce type de variation en fonction de la porosité [ARN96, WAG91]. Si nous retenons celui développé par Arnold et al. [ARN96], la valeur de f déterminée expérimentalement correspondrait à une porosité sphérique fermée, ce qui est en contradiction avec les observations expérimentales. De plus, ce modèle prévoit que le coefficient de Poisson doit varier avec la porosité [ARN96] alors que nous avons montré qu'il était constant ($\nu = 0,47$).

Le modèle de Wagh construit dans le cas de pores cylindriques prévoit que, f doit être supérieur ou égal à 2, en accord avec le modèle d'Ashby [GIB97, WAG91]. Cela signifie que, pour nos échantillons, nous devrions avoir à la fois des pores sphériques et cylindriques c'est-à-dire à la fois de la porosité fermée et de la porosité ouverte à l'intérieur de nos mousses (ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux).

Le modèle de Ashby est une amélioration des modèles précédents car il permet de déterminer le rapport entre la porosité ouverte et la porosité fermée en faisant deux approximations : premièrement, que ce rapport reste constant (relation [VI.16]), deuxièmement, que dans le cas de très faible déformation, le troisième terme est négligé.

$$\frac{E^*}{E_s} = \Phi^2 \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^2 + (1 - \Phi) \frac{\rho^*}{\rho_s} \quad [\text{VI.20}]$$

Sur la figure VI.8, est reporté, en échelle logarithmique, le module d'Young en fonction de la densité relative en prenant $\phi = 0,82$ et $E_0 = 1,62$ GPa dans le module d'Ashby (valeurs expérimentales).

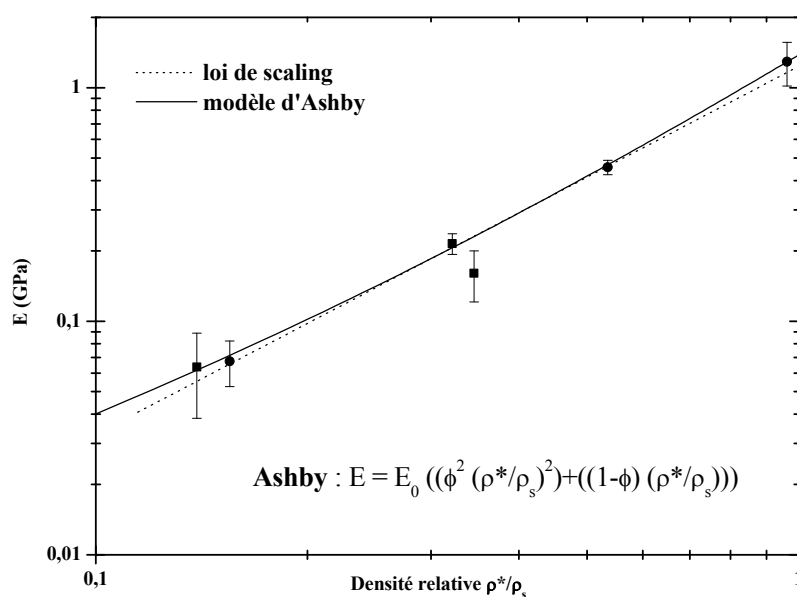


Fig.VI.8 : Variation expérimentale du module d'Young en fonction de la densité relative appliquée aux modèles de scaling et d'Ashby.

II.B.3.b. Comparaison entre le modèle d'Ashby et le modèle de Sudduth

Parmi les autres modèles souvent utilisés dans la littérature, seul le modèle de Sudduth permet d'obtenir un ajustement satisfaisant aux résultats expérimentaux [SUD95]. Dans ce modèle, on a :

$$\ln \frac{E}{E_0} = \left([E] \times \frac{P_c}{\sigma - 1} \right) \left[\left(\frac{P_c - P}{P_c} \right)^{1-\sigma} - 1 \right] \quad [\text{VI.21}]$$

Avec, P_C : porosité critique pour laquelle $E = 0$, $P_C = 1$,
 σ : coefficient d'interaction de porosité, $\sigma = 0,67$,
 $[E]$: module « intrinsèque », $[E] = -2,1$,
 E_0 : module du matériau massif ($P = 0$), $E_0 = 1,4$ GPa.

Les paramètres $[E]$, σ sont des paramètres ajustables déterminés après traitement de la courbe obtenue par la relation [VI.21]. La valeur de σ trouvée ici est très proche de celle correspondant au cas où la compaction des particules permettant l'apparition des pores se fait sans distorsion. La variation de E en fonction de la porosité est présentée sur la figure VI.9 d'une part avec un affinement suivant le modèle d'Ashby [VI.20] et d'autre part suivant le modèle de Sudduth [VI.21].

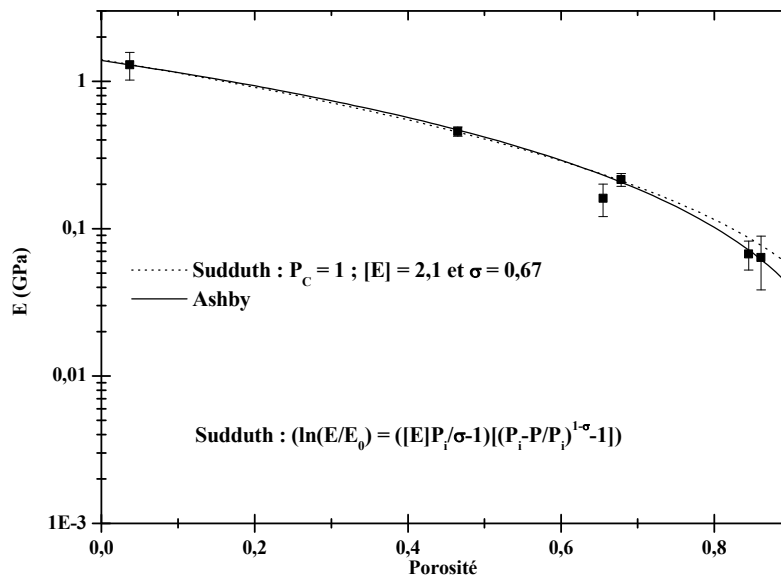


Fig.VI.9 : Variation expérimentale du module d'Young en fonction de la porosité appliquée aux modèles de Sudduth et d'Ashby.

L'étude théorique a permis de rendre compte du comportement particulier des matériaux cellulaires. Le modèle proposé par Ashby est un modèle qui s'adapte parfaitement à notre matériau. D'autres modèles existent mais ce sont des modèles plus empiriques utilisant des paramètres sans réelles significations physiques. La comparaison entre ces modèles d'Ashby et ces autres modèles permet de justifier de la cohérence des résultats et montrent que le modèle d'Ashby est bien le plus adapté.

III. Mesures du coefficient de conductivité thermique

III.A. Méthode de mesure

La conductivité thermique du matériau est déterminée à l'aide d'une mesure de la diffusivité thermique par la méthode dite du **Flash Laser**. L'échantillon, de forme cylindrique, est placé sur un porte-échantillon à l'intérieur d'un four. La face avant de l'échantillon absorbe une grande quantité d'énergie via un laser pulsé assurant un chauffage uniforme sur toute sa surface.

L'augmentation relative de température sur la face arrière de l'échantillon est mesurée en fonction du temps à l'aide d'un détecteur IR. La diffusivité thermique est calculée en enregistrant les valeurs de cette augmentation de température en fonction du temps.

La diffusivité thermique est directement reliée à la conductivité thermique par la relation [VI.22] :

$$\lambda(T) = a(T) \rho(T) C_p(T) \quad [\text{VI.22}]$$

Avec, $a(T)$: diffusivité thermique ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$),

$\lambda(T)$: conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$),

$C_p(T)$: chaleur spécifique ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

$\rho(T)$: masse volumique (kg.m^{-3}).

III.B. Résultats et analyses

Le tableau VI.4 regroupe les résultats des mesures de conductivités thermiques obtenues par flash laser. Afin d'évaluer l'influence de la porosité, plusieurs échantillons de compositions différentes ont été étudiées. Les valeurs de C_p ont été déterminées à partir des analyses calorimétriques (ATD, DSC).

Echantillons			Masse		Chaleur	Diffusivité	Conductivité
Composition	T (°C)	t (min)	volumique (kg.m ⁻³)	Porosité (%)	spécifique (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	thermique (m ² .s ⁻¹)	thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
Cône - Dalle 3%SiC-3%MgO	850	60	375	79,5	800	4,74.10 ⁻⁷	0,14
Cône - Dalle 4%TiN-3%MgO	850	60	499	78,0	800	4,74.10 ⁻⁷	0,19
Cône - 5% SiC	750	120	460	84,5	800	4,73.10 ⁻⁷	0,10
Cône - 4% TiN	750	120	378	86,1	800	4,73.10 ⁻⁷	0,08
Cône - Dalle 4% TiN	750	120	878	67,9	800	4,75.10 ⁻⁷	0,24
Dalle - 4% TiN	750	120	1350	50,1	800	4,78.10 ⁻⁷	0,43

Tab.VI.4 : Résultats des essais par flash laser en fonction de la composition des échantillons.

Les valeurs de conductivités thermiques obtenues à 25°C montrent que ce paramètre dépend fortement de la porosité. Les échantillons dont la valeur de conductivité est inférieure à 0,25 W.m⁻¹.K⁻¹ sont classés dans la catégorie des matériaux isolants. C'est le cas pour tous les échantillons analysés sauf celui à base de verre de dalle dont la faible porosité conduit à une forte conductivité thermique.

Le tableau VI.5 rassemble les valeurs de la conductivité thermique de certains matériaux. Il permet de situer les verres cellulaires élaborés à base de TRC dans la famille des isolants thermiques.

Composition échantillon	Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
Air	0,023
Eau	0,585
Verre	0,75 – 1,45
Laine de verre	0,041
Polystyrène expansé	0,034
Mousse de graphite	0,07 – 0,2
Mousse de verre (Foamglas)	0,043 – 0,046
Polyuréthane	0,03 – 0,035
Mousse de verre à base de TRC	0,08 – 0,24

Tab.VI.5 : Comparaison de la conductivité thermique en fonction du type de matériaux.

On constate qu'avec ses faibles valeurs de conductivité thermique, la mousse de verre de cône ($0,08 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) se situe d'un point de vue isolation thermique quasiment au même niveau que la mousse de graphite, la laine de verre, le polystyrène et autres mousses utilisées comme isolants thermiques.

IV. Mesures de constantes diélectriques : Permittivité & Conductivité

IV.A. Principe de la mesure - Rappels

Les mesures de conductivité et de permittivité électriques ont été effectuées au laboratoire par Spectroscopie d'Impédance Complexe (SIC) sur un dispositif Novocontrol dans une gamme de fréquence variant de $3\mu\text{Hz}$ à 10MHz .

Avant de présenter les résultats, quelques définitions seront rappelées.

La capacité d'un condensateur, dont le diélectrique est le vide, est donnée par :

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{e} \quad [\text{VI.23}]$$

Dans cette expression, ϵ_0 est la permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8.854.10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$). S et e sont respectivement la surface et la distance entre les armatures du condensateur (épaisseur de l'échantillon).

L'introduction de matière entre les armatures d'un tel condensateur fait croître sa capacité qui devient alors égale à :

$$C = \epsilon_r \times C_0 \quad [\text{VI.24}]$$

$$\text{Soit, } C = \epsilon_r . \epsilon_0 \times \frac{S}{e} \quad [\text{VI.25}]$$

ϵ_r représente la constante diélectrique du composé considéré. Dans ce cas idéal, ϵ_r est réel. Mais dans la réalité, pour tenir compte des pertes associées à l'énergie dissipée, la permittivité, est définie comme une grandeur complexe :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad [\text{VI.26}]$$

ϵ' est la permittivité réelle du condensateur et est liée à la capacité de l'échantillon. ϵ'' est appelée facteur de pertes ou d'absorption diélectrique.

L'échantillon peut être modélisé par une capacité et une résistance montées en parallèle (figure VI.10.c)). Le principe de la mesure est de suivre la réponse de l'échantillon donc du circuit RC, soumis à une tension dont on fait varier la fréquence. La mesure de l'impédance complexe de l'échantillon nous donne alors accès à C et à R pour chaque fréquence de mesure.

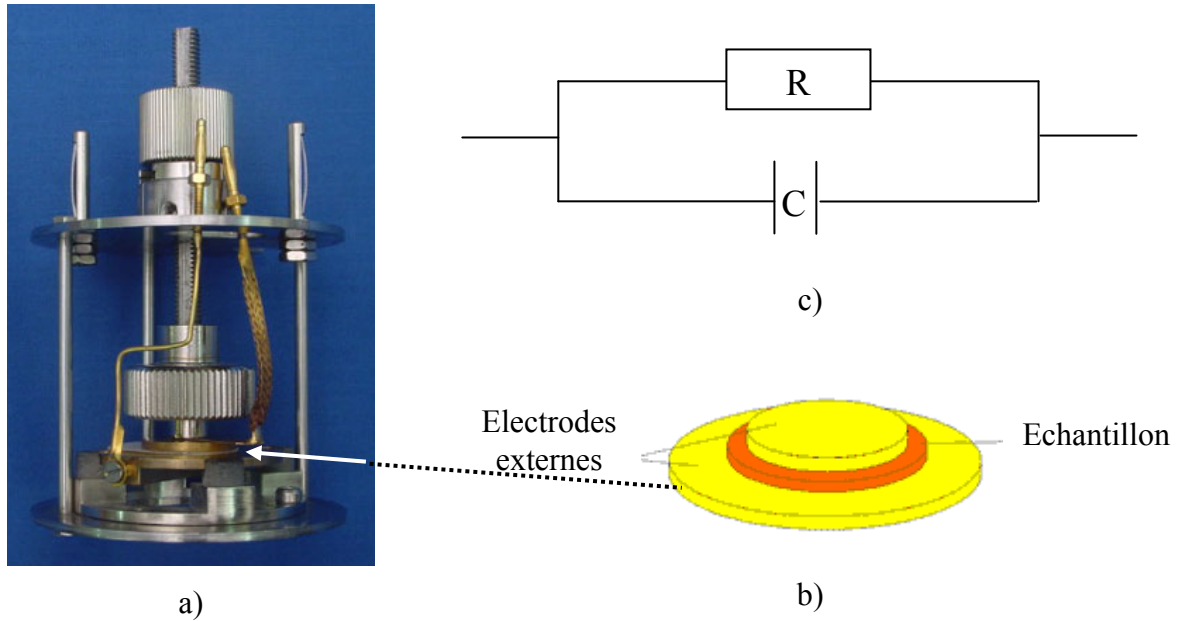


Fig.VI.10 : a) Cellule de mesure, b) Schématisation du condensateur composé de l'échantillon et des deux électrodes, c) Représentation RC de l'échantillon.

Le courant de perte I_p est mesuré en phase avec la tension appliquée, le courant de charge I_c est déterminé en déphasage de $\pi/2$:

$$i_p = \frac{v}{R} = v.G \quad [VI.27] \quad i_c = j\omega C.v \quad [VI.28]$$

(G est la conductance : $G=1/R$)

Le courant total devient donc :

$$i = (G + j\omega C)v \quad [VI.29]$$

Ainsi, pour un tel montage (RC en parallèle), l'admittance Y^* est donc égale à :

$$Y^* = (G + j\omega C) = \frac{1}{Z^*} \quad [VI.30]$$

La capacité complexe C^* de ce montage peut s'écrire:

$$C^* = \varepsilon^* \cdot C_0 \quad [\text{VI.31}]$$

On sait aussi que, par définition :

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = j\omega C^* \quad [\text{VI.32}]$$

D'où,

$$Y^* = j\omega \varepsilon^* C_0 \quad [\text{VI.33}]$$

D'après les relations VI.26 et VI.33, on obtient :

$$j\omega C_0 (\varepsilon_{ac}' - j\varepsilon_{ac}'') = G + j\omega C \quad [\text{VI.34}]$$

(On utilise l'indice ac pour spécifier que ces fonctions sont déterminées à partir d'une mesure sous courant alternatif).

Et par analogie :

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{C}{\varepsilon_0} \times \frac{e}{S} \quad [\text{VI.35}] \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{G}{\omega \varepsilon_0} \frac{e}{S} = \frac{\sigma'(\omega)}{\omega \varepsilon_0} \quad [\text{VI.36}]$$

Puisque $\sigma'(\omega)$, la partie réelle de la conductivité, est égale par définition à $G \frac{e}{S}$.

On remarque ainsi que les propriétés capacitive et conductrice correspondent respectivement aux parties réelle et imaginaire de la permittivité.

Etude des différentes fonctions σ' , ε' et ε'' :

- **Conductivité σ'**

La conductivité $\sigma'(\omega)$ que l'on mesure résulte de la superposition de deux types de conductivité et s'écrit alors :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_{pol}'(\omega) \quad [\text{VI.37}]$$

σ_{dc} est la conductivité mesurée en courant continu et fait référence au phénomène diffusif des porteurs de charges, et $\sigma_{pol}'(\omega)$ est la conductivité dite de polarisation.

σ_{dc} se manifeste par un plateau indépendant de la fréquence alors que $\sigma_{pol}'(\omega)$ apparaît comme une variable croissante de la fréquence. En effet, les charges libres sont caractérisées par $\partial \vec{E} / \partial t = 0$ alors que les charges liées conduisent à $\partial \vec{E} / \partial t \neq 0$.

L'analyse des données expérimentales sous la forme de la fonction conductivité $\sigma'(\omega)$ est utilisée pour accéder à la valeur de σ_{dc} . Lorsque l'on veut étudier le phénomène de polarisation $\sigma_{pol}'(\omega)$ il est plus judicieux de traiter les données à partir des fonction $\varepsilon'(\omega)$ ou $\varepsilon''(\omega)$. La mesure de σ_{dc} est cependant intéressante puisqu'elle décrit le phénomène diffusif.

L'allure de la courbe $\log(\sigma_{ac})=f(\log(\omega))$ est celle représentée sur la figure VI.11.a).

• Pertes diélectriques ε''

ε'' fait référence aux phénomènes conductifs du matériau. Comme la conductivité, elle peut être représentée par la somme de deux contributions $\varepsilon_{pol}''(\omega)$ et $\varepsilon_{dc}''(\omega)$

Le modèle proposé est celui de Debye, qui fut le premier à décrire l'évolution de la polarisation d'orientation en fonction de la fréquence. Dans le modèle qui porte son nom, on considère le comportement d'un système de N dipôles identiques, c'est-à-dire caractérisés par le même et unique temps de relaxation. Ceci est bien entendu une hypothèse simplificatrice, mais elle nous permet tout de même d'obtenir de bons résultats.

Ainsi, dans le cas idéal de Debye, l'évolution de la permittivité en fonction du logarithme de la fréquence ($\varepsilon_{pol}''(\omega)=f(\log(\omega))$) apparaît comme une lorentzienne :

$$\varepsilon_{pol}''(\omega) \propto \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2} \quad [VI.38]$$

Avec, ω : pulsation du champ électrique,

τ : temps de relaxation du dipôle.

Le maximum de cette lorentzienne se manifeste à la fréquence d'excitation telle que $\omega\tau=1$. Ainsi, il suffit, pour déterminer le temps de relaxation d'un dipôle, de déterminer la fréquence de résonance. Une composante continue ε_{dc}'' vient donc se superposer à $\varepsilon_{pol}''(\omega)$ si le matériau possède une conductivité σ_{dc} non négligeable :

$$\varepsilon_{dc}''(\omega) = \frac{\sigma_{dc}}{\omega\varepsilon_0} \quad [VI.39]$$

Les pertes diélectriques associées à cette diffusion (fonction décroissante de ω) peuvent être très importantes et masquer le pic correspondant à la fréquence de résonance de $\varepsilon''_{pol}(\omega)$ (figure VI.11.c)).

- **Permittivité réelle ε'**

La permittivité réelle est proportionnelle à la capacité de l'échantillon. Dans le cas d'un diélectrique pur, la courbes $\varepsilon'_{pol}(\omega) = f(\log(\omega))$ aura un point d'inflexion à la fréquence de résonance. La détermination de l'abscisse de ce point permettra de trouver le temps de relaxation du dipôle. S'il y a diffusion des porteurs de charges et si ces derniers ne peuvent pénétrer l'électrode métallique, une quantité de charge va s'accumuler à la surface des l'électrodes. La capacité, et donc la permittivité réelle de l'échantillon, vont donc croître de manière importante dans le domaine des basses fréquences. Il peut être alors difficile de déterminer le temps de relaxation caractéristique du dipôle (figure VI.11.b)).

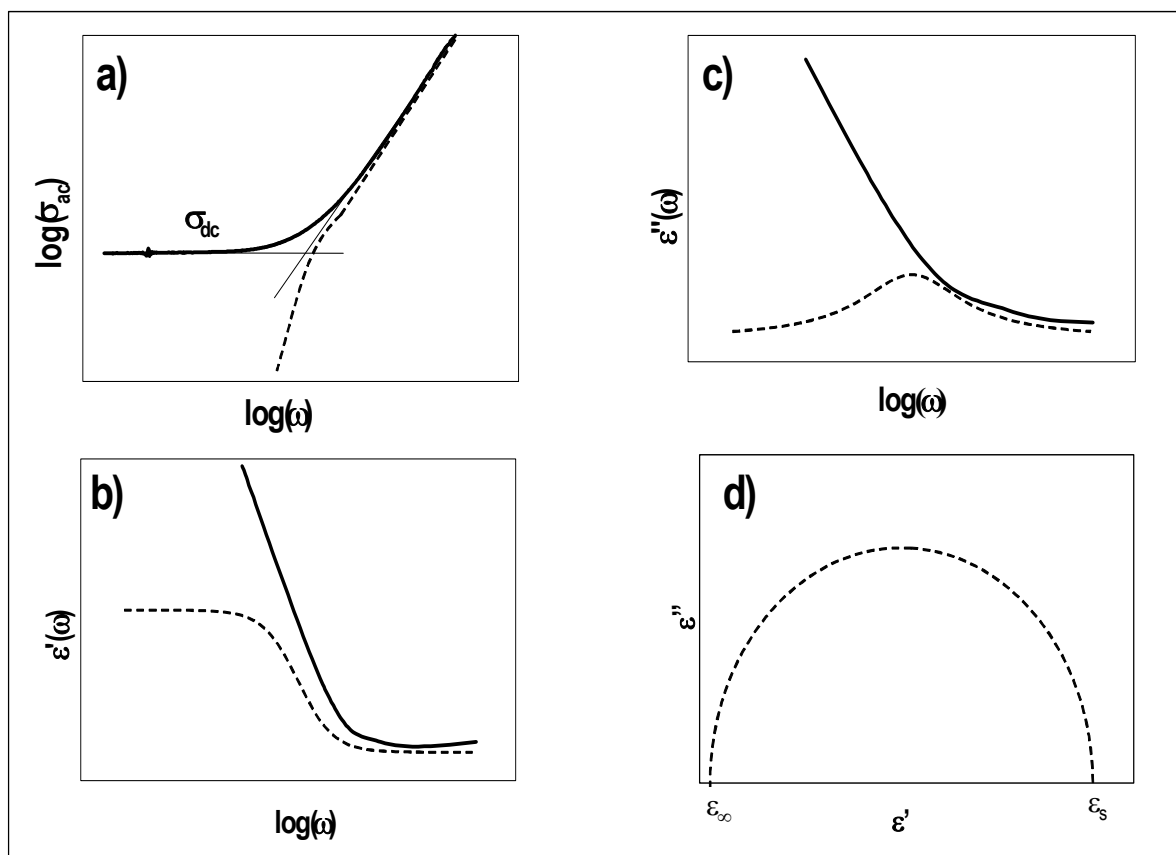


Fig.VI.11 : Fonctions $\sigma'_{ac}(\omega)$, $\varepsilon'(\omega)$, $\varepsilon''(\omega)$ avec (traits pleins) et sans (pointillés) phénomènes diffusifs.

IV.B. Résultats et analyses

Les échantillons analysés par spectroscopie d'impédance complexe ont été élaborés à base de mélange cône – dalle et de réducteur (5%SiC ou 4%TiN). Les échantillons ont été usinés sous forme de disque dont on a fait varier l'épaisseur pour vérifier qu'elle n'a pas d'influence sur les propriétés électriques.

La figure VI.12 montre l'évolution de la conductivité en fonction de la fréquence, pour quatre épaisseurs différentes, pour les échantillons élaborés à base de SiC.

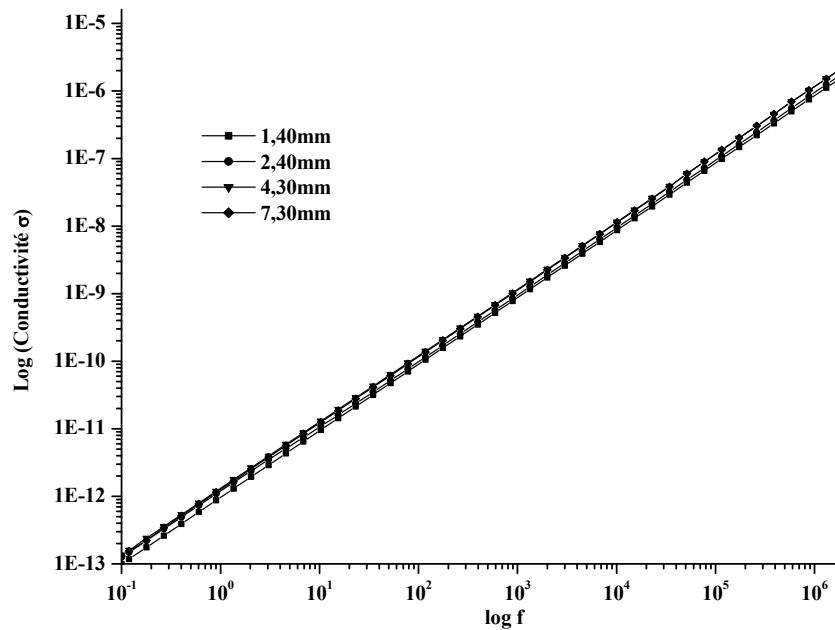


Fig.VI.12 : Evolution de la conductivité en fonction de la fréquence pour les échantillons à base de SiC.

On constate, dans la gamme de fréquence étudiée que, d'une part, l'épaisseur n'a aucune influence sur la conductivité, et d'autre part, que le logarithme de la conductivité évolue linéairement avec $\log f$. Ceci s'explique par l'absence de phénomènes diffusifs mis en évidence figure VI.11 a). Ces phénomènes sont, dans le cas des verres, renforcés par la présence d'éléments appartenant à la famille des alcalins. A partir de la relation VI.37, on a :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{\text{pol}}'(\omega)$$

La figure VI.13 représente la permittivité réelle ε' en fonction du logarithme de la fréquence pour les mêmes échantillons.

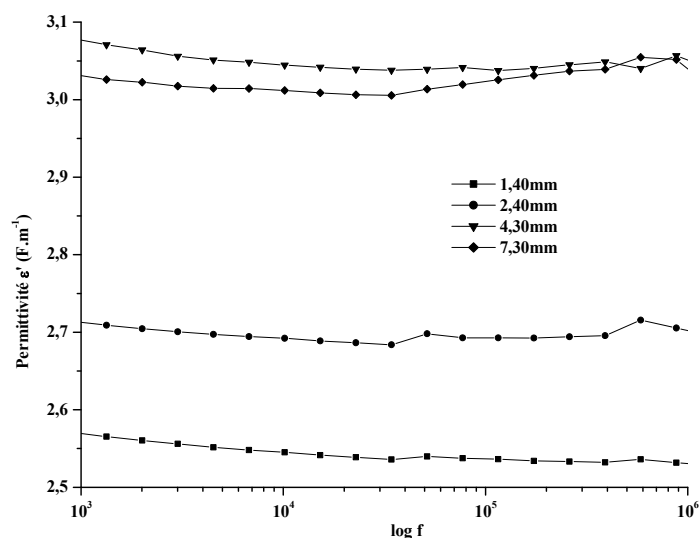


Fig.VI.13 : Evolution de la permittivité en fonction de la fréquence pour les échantillons à base de SiC.

La permittivité réelle varie de 2,5 à 3,1 F.m^{-1} en fonction de l'épaisseur du matériau. Cette dernière évolue tout d'abord lorsque l'on augmente l'épaisseur de l'échantillon puis pour des épaisseurs plus importantes, elle ne semble plus évoluer. Ces valeurs de permittivité semblent donc tendre vers une valeur limite conditionnée par la porosité du matériau et plus particulièrement par le rapport entre l'air et la matière dans l'échantillon.

Lorsque l'on augmente l'épaisseur des échantillons analysés par SIC, la capacité C , modélisée sur la figure VI.10.c) pour des échantillons Linéaires, Homogènes et Isotropes, (LHI) devient un empilement parallèle de capacités où s'alterne matière (matrice vitreuse) et air (pore). On comprend donc que plus l'épaisseur du matériau va augmenter et plus le nombre de capacités en parallèle sera important. C'est à partir de ce modèle que l'on peut expliquer la variation de la permittivité avec l'épaisseur qui théoriquement dans le cas de matériaux LHI ne devrait pas évoluer.

Des modèles permettant d'illustrer de façon plus précise ce cas de figure existent. Celui développé par Maxwell Eucken dans le cas du traitement de la conductivité thermique en milieu poreux semble le mieux adapté à notre cas. Ce dernier suppose des sphères identiques dispersées dans une phase continue. Connaissant la proportion des deux phases, on détermine de façon assez précise la constante diélectrique du matériau (figure VI.14).

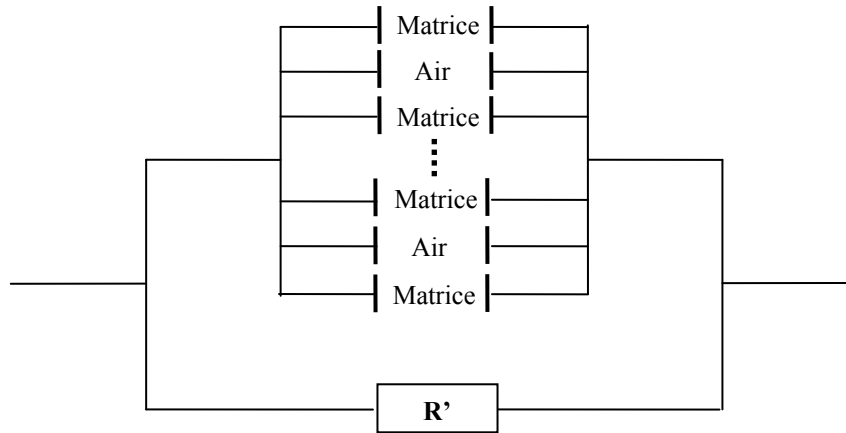


Fig.VI.14: Schématisation d'un empilement matrice vitreuse-air formant le matériau poreux.

De la même façon, la figure VI.14 montre l'évolution de la conductivité en fonction de la fréquence, pour quatre épaisseurs différentes, pour les échantillons élaborés à base de TiN.

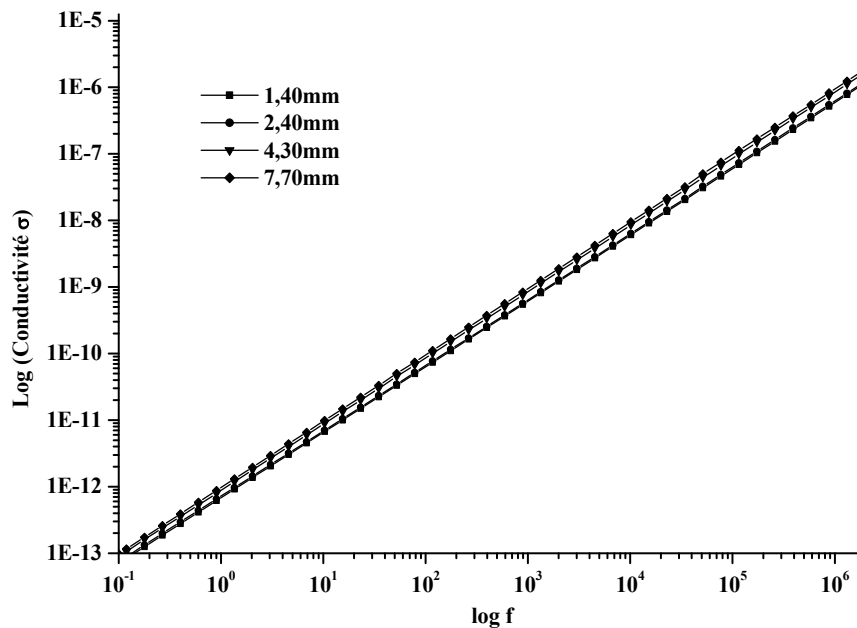


Fig.VI.15 : Evolution de la conductivité en fonction de la fréquence pour les échantillons à base de TiN.

De même, dans la même gamme de fréquence, on ne constate aucune évolution de la conductivité en fonction de l'épaisseur.

La figure VI.16 représente la partie réelle de la permittivité en fonction du logarithme de la fréquence pour les mêmes échantillons.

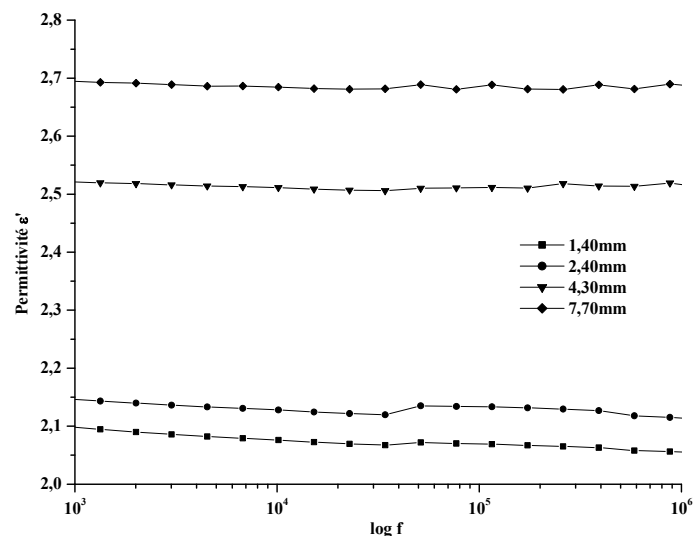


Fig.VI.16: Evolution de la permittivité en fonction de la fréquence pour les échantillons à base de TiN.

Les valeurs de permittivité relative varient de 2,1 à 2,7 F.m⁻¹ en fonction de l'épaisseur du matériau.

Contrairement aux propriétés mécaniques ou thermiques, le diamètre des pores a un effet négligeable sur la conductivité (et la permittivité) électrique des mousses [FEN02].

A titre de comparaison, le tableau VI.6 présente quelques valeurs de permittivité relative de quelques matériaux.

Matériaux et références	Permittivité relative (25°C)
Mousse de verre à base de TRC	2,1 – 3,1
Air	1
Mousse Foamglas [FOA00]	5 – 7,2
Mousse de polyuréthane	1,7
Couche mince de silice poreuse [ZHA00]	1,70
Verre de dalle	10,2
Verre CaO-B ₂ O ₃ -SiO ₂ [WAN03]	4,97
Verre CuO-PbO-B ₂ O ₃ [SOL02]	2 – 3,5

Tab.VI.6 : Valeurs de permittivité relative pour quelques matériaux.

Des mesures en température ont été effectuées de telle sorte à analyser l'influence de la température sur la permittivité du matériau cellulaire. Les résultats de permittivité (figure VI.17) obtenus sur des échantillons de mousse de verre à base de SiC montrent que la constante diélectrique varie peu entre 0 et 200°C.

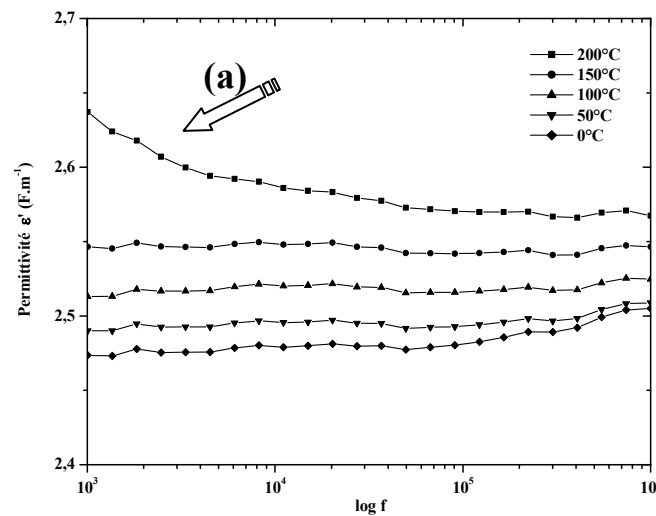


Fig.VI.17: Evolution de la permittivité en fonction du logarithme de la fréquence.

A 200°C, on constate qu'à basse fréquence la permittivité a sensiblement augmenté en comparaison avec les autres températures. Ceci est dû aux phénomènes diffusifs de la conductivité électrique qui sont thermiquement activés (a).

V. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude des propriétés mécaniques, thermiques et électriques du matériau de mousse de verre.

L'étude des propriétés mécaniques nous a permis de déterminer les contraintes moyennes à la rupture en compression et en flexion trois points. Compte tenu du comportement fragile du matériau, les valeurs de contraintes obtenues sont relativement élevées pour des matériaux renfermant des pourcentages élevées de porosité.

L'étude des propriétés thermiques a mis en évidence une dépendance de la conductivité thermique avec la porosité. Les valeurs obtenues permettent de classer le matériau, excepté celui élaboré à base de verre de dalle, dans la catégorie des isolants thermiques (valeurs inférieures à $0,25 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Enfin, la détermination de la conductivité et de la permittivité électrique nous a permis de montrer et de confirmer le caractère isolant du matériau.

L'ensemble de ces résultats justifie que des filières d'utilisation comme par exemple la réalisation de panneau d'isolation puissent être envisagées.

CONCLUSION

GENERALE

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire avait pour objectif de trouver une filière de valorisation possible pour les verres de Tube à Rayon Cathodique (TRC).

Nous avons donc recherché un procédé conduisant à un matériau innovant tout en répondant aux « nouvelles » contraintes environnementales liées aux déchets issus des produits de l'électronique en fin de vie comme les verres de TRC.

Trois objectifs ont guidé ce travail :

- Mise au point d'un procédé d'élaboration,
- Détermination des propriétés intrinsèques du matériau,
- Compréhension des phénomènes et des modifications structurales initiés par ce procédé.

La caractérisation du gisement des verres de TRC a été la première étape. Elle nous a permis de rendre compte des différences éventuelles entre les différents fabricants de verres recensés. Tous les verres de TRC ont des compositions et des propriétés physico-chimiques très voisines. Ils pourront donc être recyclés ensemble sans tenir compte de leur origine.

En parallèle, une étude des différentes filières de valorisation a été entreprise. Parmi elles, la fabrication de verre expansé se détache car, déjà présente sur le marché, elle a montré qu'elle pouvait traiter de grandes quantités de verres.

Mais, avant de la retenir comme filière possible, il fallait nous assurer de sa compatibilité avec la réglementation actuelle. Des tests de lixiviation ont été effectués. Ils se sont révélés concluants puisque la fraction « relarguée » en métaux lourds (Pb, Ba et Sr) est inférieure aux normes en vigueur (cf. chapitre II).

Le procédé de fabrication du matériau défini, l'interprétation et la compréhension du (des) phénomène(s) responsable du moussage devaient être effectuées. Au cours de ce travail, nous avons utilisé comme réducteur, le nitrure de titane (TiN) ou le carbure de silicium (SiC) auxquels était ajouté dans un premier temps, l'oxyde de magnésium (MgO). Ce mélange de poudre de verre, de réducteur et d'oxyde, va réagir au cours d'un traitement thermique ($700 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 1000$, $20 \leq t(\text{min}) \leq 180$), et ainsi libérer un gaz à l'origine du phénomène de moussage.

L'étude des caractéristiques physico-chimiques du matériau cellulaire a révélé, d'une part, que la composition était voisine de celle du verre de départ, d'autre part, que la porosité

avoisinait 80% avec une distribution de taille d'accès aux pores pouvant être, dans certains cas, très fine (de l'ordre de $0,3\mu\text{m}$), et enfin, que la surface spécifique était très faible ($< 1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), ce qui exclut toute utilisation du matériau comme membrane de filtration.

Le coefficient de dilatation thermique est identique à celui du verre massif ($\alpha = 10.10^{-6} \text{ K}^{-1}$) par contre la température de transition vitreuse est inférieure à celle du verre de départ ($T_g \# 500^\circ\text{C}$ pour les mousses à base de dalle et $T_g \# 440^\circ\text{C}$ pour les mousses à base de cône).

L'analyse, par diffraction des rayons X, des phases cristallisées a montré la présence de plomb métal comme seule phase présente dans la matrice vitreuse, pour TiN comme pour SiC. Les microanalyses MEB et EDS confirment la présence de plomb (0) sous forme de billes en surface de pores.

Les réactions globales se produisant sont donc:

- dans le cas de SiC : $\text{SiC} + \text{PbO} \leftrightarrow \text{Pb} + \text{SiO}_2 + \text{CO}_2 \uparrow$
- dans le cas de TiN : $\text{TiN} + \text{PbO} \leftrightarrow \text{Pb} + \text{TiO}_2 + \text{N}_2 \uparrow$

Les analyses et l'interprétation thermodynamiques ont permis de montrer que l'oxydant MgO, initialement introduit dans le mélange réactionnel pour libérer le gaz à l'origine de la réaction, était inutile. Le réducteur réagit de façon préférentielle avec l'oxyde de plomb, présent dans les verres à traiter.

Dans le cas de la fabrication de mousse élaborée à partir de verre « bouteilles », l'utilisation de l'oxyde de magnésium est nécessaire pour réaliser la réaction à l'origine de la libération du gaz [DUR88].

Nous avons, par calorimétrie différentielle à balayage, montré le rôle des paramètres temps, température et composition sur la proportion en plomb métal formé. Dans le cas de SiC, elle atteint 40% massique. Dans le cas de TiN, une valeur limite égale à 20% massique de plomb métal formé est obtenue.

Si l'on considère la nature des deux réducteurs, l'ensemble des résultats montre que le processus de réduction est certainement différent, ce que semble confirmer les études sur l'environnement local du plomb (+II), contenu dans la matrice vitreuse. Pour des pourcentages identiques en réducteur, le nombre de liaisons Pb-O est plus faible dans le cas de TiN.

Les relations entre microstructure et paramètres d'élaboration ont montré que l'augmentation des différents paramètres (temps, température et composition) entraîne une modification marquée de la structure cellulaire, l'augmentation de la taille et de la distribution des pores s'expliquant par le phénomène de coalescence.

Le comportement mécanique, étudié par compression et par flexion, a permis de déterminer les contraintes moyennes à la rupture. En fonction de la porosité, ces valeurs varient de 4 à 267 MPa suivant le type de verre, de réducteur utilisés et des conditions de synthèses. Le coefficient de conductivité thermique qui varie avec la porosité permet de classer le matériau dans la catégorie des isolants thermiques (valeurs inférieures à $0,25 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). La conductivité et la permittivité électrique évoluent peu par rapport à celle du verre de départ. En effet, la conductivité de la mousse de verre est inférieure à celle du verre à vitre, à savoir inférieure $1,0.10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$, ce qui classe le matériau dans la catégorie des isolants électriques, avec une permittivité de voisine de $3,0 \text{ F.m}^{-1}$.

La valorisation du verre de Tube à Rayon Cathodique en mousse de verre a fait l'objet d'études par le groupe WRAP qui s'interrogeait sur la faisabilité d'une telle filière de recyclage [HUR03, ICE03]. Leurs études portent sur le matériau « mousse de verre » fabriqué à base de verre blanc et sur les possibilités d'introduire du verre de TRC dans le mélange pulvérulent. A ce jour, l'incorporation de verre issu de TRC se limite à 20% massique de la masse totale de verre.

L'avancé de nos travaux ainsi que les résultats obtenus montrent que cette filière est très prometteuse. Le transfert industriel du procédé de fabrication du matériau cellulaire peut-être engagé. Il sera précédé par une étude d'antériorité afin de promouvoir un procédé innovant et ainsi démarrer l'étude de la fabrication à l'échelle industrielle.

Nous nous sommes intéressés, au cours de ce travail, exclusivement à l'oxyde de plomb, contenu dans les verres de TRC, pour répondre aux directives environnementales actuelles. La législation de plus en plus rigoureuse imposera sans doute à terme des directives quant aux baryum et strontium, éléments non étudiés au cours de ces travaux. Ils sont cependant présents en quantités suffisantes dans le verre de dalle (10% massique de BaO et 8,5% massique de SrO). Concernant ces deux oxydes, une étude similaire devra très certainement être entreprise.

ANNEXES

ANNEXE I

Microanalyse élémentaire par sonde électronique **[EBE89]**

Le microanalyseur à sonde électronique peut être considéré comme un tube à rayons X à foyer fin, dont on aurait remplacé l'anticathode en métal pur par un échantillon à étudier, le rayonnement X caractéristique étant analysé par un spectromètre. Le principe de cette méthode était connu depuis les travaux de Moseley sur l'émission des rayons X, mais elle a véritablement été mise en œuvre par Castaing (1951) qui a établi les bases de la théorie d'interprétation quantitative.

I. Principe et instrumentation

Cette technique est basée sur la spectrométrie des rayons X caractéristiques émis par un échantillon sous l'effet d'un faisceau incident d'électrons.

Contrairement à la fluorescence X, le faisceau incident peut être focalisé sur l'objet, constituant ainsi une sonde très fine permettant une analyse localisée à l'échelle du micromètre (microsonde).

Les longueurs d'onde émises sont en première approximation indépendantes de l'état de liaison chimique de l'échantillon, conduisant à une microanalyse élémentaire.

L'analyse peut être qualitative ou quantitative. La meilleure précision en analyse quantitative d'échantillons massifs est assurée par des appareils spécialisés appelés généralement microsondes électroniques (ou sondes de Castaing).

En dehors d'appareils spécialisés, la microanalyse X par sonde électronique est de plus en plus souvent associée au Microscope Electronique à Balayage (MEB), avec des performances en analyse quantitative moins bonnes.

Les éléments de base de tout appareillage de microanalyse X sont le système de production de la sonde, le spectromètre-détecteur des rayons X associé à un système d'acquisition et de traitement des données. Le positionnement précis de l'objet est assuré par une platine goniométrique.

I.A. Spectromètre

La source de rayons X sur l'objet est pratiquement ponctuelle. On peut donc utiliser un spectromètre à cristal analyseur focalisant. Ce type de spectromètre qui a une bonne efficacité et une excellente résolution en énergie est mis en œuvre dans la microsonde spécialisée. Pour éviter le changement de cristal analyseur, l'appareil est généralement équipé de plusieurs spectromètres, chacun correspondant à une certaine gamme de longueurs d'onde. Cela permet la mesure simultanée des pics de plusieurs éléments.

Les systèmes de microanalyse associés à des microscopes électroniques sont le plus souvent équipés d'un spectromètre à dispersion d'énergie à semi-conducteur Si(Li). Un tel système est le mieux adapté à la géométrie des microscopes et est le plus souple d'utilisation que le spectromètre à dispersion angulaire de longueur d'onde. En optimisant le montage du détecteur, on atteint des seuils de détection très bas sur des échantillons minces. Le travail en ultravide dans la chambre objet permet d'utiliser des détecteurs Si(Li) à fenêtre escamotable, ce qui améliore le rendement pour les éléments légers.

I.B. Modes de fonctionnement

I.B.1. Mode par sonde fixe

Pour l'analyse qualitative, le spectromètre explore l'ensemble du spectre accessible des éléments. Le spectromètre à dispersion d'énergie (EDS : Energy Dispersive X-ray Spectrometer) donne presque instantanément une vue d'ensemble du spectre, alors que le spectromètre à dispersion de longueurs d'ondes (WDS : Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer) nécessite une exploration angulaire qui est longue pour la totalité du spectre. Pour l'analyse quantitative d'un élément donné A, le spectromètre est calé sur la longueur d'onde caractéristique à mesurer, par exemple K_{α} ; on compte le nombre d'impulsions du détecteur pendant un temps déterminé ; après corrections, on obtient la concentration de l'élément A.

I.B.2. Mode par balayage

Un système déflecteur déplace la sonde sur l'échantillon. Le spectromètre étant calé sur la longueur d'onde caractéristique d'un élément A, on peut déterminer la répartition de cet élément le long du trajet de la sonde sur l'échantillon. Le balayage peut être linéaire ou plan.

II. Microanalyse qualitative

Par l'identification des pics du spectre d'un échantillon, on détermine la nature des éléments présents dans le volume d'analyse, aux limites de détection près.

Un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) permet l'analyse des éléments majeurs dans un domaine de quelques centaines d'angströms.

II.A. Résolution spatiale d'analyse

La résolution spatiale n'est pas uniquement déterminée par le diamètre de la sonde. Elle est définie par les dimensions du volume à l'intérieur duquel un élément peut être localisé, c'est-à-dire d'où proviennent les photons X sélectionnés pour l'analyse.

II.B. Fonctionnement en sonde fixe

Pour obtenir les meilleures conditions d'analyse, on travaille en sonde fixe. C'est toujours le cas en analyse quantitative.

II.C. Fonctionnement en balayage

Le spectromètre étant calé sur la longueur d'onde d'une raie, le déplacement de la sonde permet d'enregistrer la variation de concentration de l'élément correspondant. Le mode de fonctionnement en balayage fournit rapidement des renseignements qualitatifs sur la répartition des éléments à la surface d'un matériau.

II.C.1. Balayage linéaire

La sonde balaye l'échantillon d'un mouvement linéaire. L'intensité du signal en fonction de la position de la sonde représente un profil de concentration de l'élément sélectionné. La courbe et la ligne de balayage peuvent être visualisées sur une image électronique de balayage.

II.C.2. Balayage plan – Cartes de répartition

La sonde balaye ligne par ligne une surface carrée de l'échantillon. Les impulsions du détecteur produisent des impulsions électroniques du faisceau d'un oscilloscope en balayage synchrone, chaque impulsion donnant un point sur l'écran. Le spectromètre étant réglé sur le rayonnement d'un élément, la densité de points lumineux sur l'écran est fonction de la concentration de cet élément aux points correspondants. Le rapport entre la largeur L' (fixe) de l'écran et la largeur L (variable) de l'aire balayée sur l'objet définit un grandissement de balayage $G=L'/L$. le nombre de lignes et la vitesse de balayage sont réglables. L'écran est photographié, le temps de pose étant égal à un nombre entier de périodes de balayage. On peut améliorer la statistique de répartition en cumulant plusieurs périodes de balayage. On obtient ainsi une carte de répartition (ou image X) de l'élément choisi.

III. Microanalyse quantitative d'échantillons épais

Les bases théoriques de l'analyse quantitative sont dues à Castaing.

On désire déterminer la concentration (fraction de masse) C d'un élément A dans un échantillon contenant des éléments J en concentrations respectives C_J ($J = A, B, \dots$). L'ensemble des éléments $J \neq A$ forme la matrice.

On mesure l'intensité d'un rayonnement X caractéristique de l'élément A sous forme d'un taux de comptage. Prenons l'exemple de la raie $A-K_\alpha$, la plus utilisée pour les éléments légers et moyens. Comme en fluorescence X, pour éliminer le facteur instrumental, on compare l'intensité I donnée par l'échantillon à celle $I(T)$ produite dans les mêmes conditions par un témoin T contenant l'élément A à une concentration connue $C(T)$.

Il s'agit de relier le rapport $I/I(T)$ des intensités mesurées à la concentration de l'élément. Cette relation peut être établie de façon fondamentale dans le cas de la microsonde.

L'intensité du rayonnement $A-K_\alpha$ émis, par unité de masse et par électron incident, est proportionnelle à la concentration de l'élément A. On peut considérer, avec une bonne approximation, que des masses égales des différents éléments ont le même pouvoir de ralentissement sur des électrons de même énergie. L'échantillon est toujours semi-infini dans le cas de la microsonde ; la masse intéressée par une émission X est donc approximativement la même dans l'échantillon et dans le témoin.

Le rapport des intensités respectives émises par l'échantillon et le témoin est égal au rapport des intensités émises par unité de masse, donc au rapport des concentrations respectives de l'élément considéré.

Ces propriétés permettent de relier le rapport des concentrations d'un élément dans l'échantillon et dans le témoin au rapport des intensités mesurées au détecteur. La mesure absolue de la concentration est représentée par une relation [A1-1] de la forme :

$$\frac{C}{C(T)} = K \frac{I}{I(T)} \quad [A1-1]$$

On peut utiliser un seul témoin pour toutes les analyses d'un élément donné ; sa composition peut être très différente de celle de l'échantillon. Lorsque c'est possible, on utilise A pur. Dans ce cas : $C(T)=1$.

K est un facteur de correction qui dépend de la composition de l'échantillon et de celle du témoin. Il exprime l'effet de matrice.

III.A. Effets de matrice

Considérons le cas d'un faisceau électronique incident perpendiculaire à une face plane de l'échantillon. Soit un atome A à l'intérieur du volume d'émission primaire, situé à une profondeur x dans l'échantillon et dans le témoin (figure A1.1).

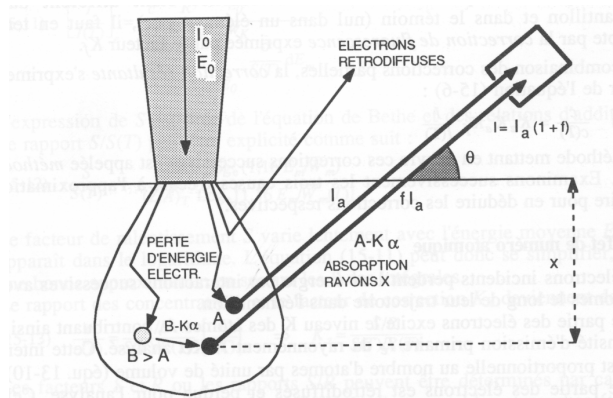


Fig.A1.1 : Illustration des effets de matrice sur la mesure du rayonnement K_{α} d'un élément A en présence d'un élément B plus lourd.

Supposons que :

- l'intensité électronique arrivant en A soit la même dans l'échantillon et dans le témoin ;
- l'absorption des rayons X émis le long du trajet de A au détecteur soit égale dans l'échantillon et dans le témoin ;
- il n'y ait pas d'autre mécanisme d'émission du rayonnement caractéristique A que l'émission sous l'effet des électrons incidents.

Dans cette hypothèse, le rapport des intensités mesurées serait égal au rapport des intensités émises, donc au rapport des concentrations de l'élément A. le facteur K serait égal à un et l'équation [A1-1] deviendrait simplement:

$$\frac{C}{C(T)} = \frac{I}{I(T)} \quad [A1-2]$$

C'est l'approximation linéaire (première approximation de Castaing) qui ne donne un résultat acceptable que lorsque les compositions de l'échantillon et du témoin sont voisines.

En réalité la matrice intervient, ce qui rend les trois hypothèses précédentes inexactes. Il leur correspond trois causes d'écart à l'approximation linéaire :

III.A.1. Effet de numéro atomique

Pour une valeur incidente égale, l'intensité électronique arrivant en A est différente dans l'échantillon et dans le témoin, car les électrons subissent des effets différents avant d'arriver en A. La diminution d'intensité et d'énergie du faisceau dépend du numéro atomique des éléments constitutants ; il est nécessaire d'en tenir compte par une correction dite correction de numéro atomique exprimée par le facteur K_z .

III.A.2. Effet d'absorption

L'absorption du rayonnement X caractéristique sur son trajet de sortie dépend également de la composition. Le rapport des intensités après absorption dans l'échantillon et dans le témoin est différent du rapport des intensités primaires émises ; on en tient compte par la correction d'absorption exprimée par le facteur K_a .

III.A.3. Effet de fluorescence

Le rayonnement caractéristique à mesurer peut également être produit par émission X secondaire de fluorescence, sous l'action de rayonnements X caractéristiques émis par des atomes B de la matrice plus lourds que les atomes A. L'intensité mesurée est la somme des intensités primaire et secondaire sortantes, après absorption. L'effet de fluorescence étant différent dans l'échantillon et dans le témoin (nul dans un élément pur), il faut en tenir compte par la correction de fluorescence exprimée par le facteur K_f .

Par combinaison des corrections partielles, la correction résultante s'exprime à partir de l'équation :

$$\frac{C}{C(T)} = K_z K_a K_f \frac{I}{I(T)} \quad [A1-3]$$

La méthode mettant en œuvre ces corrections successives est appelée méthode ZAF.

III.B. Précision de l'analyse

Diverses causes d'erreurs limitent la précision des mesures. La meilleure précision est obtenue par des microsondes dédiées à l'analyse ; dans ces appareils les causes d'erreurs qui suivent sont minimisées.

III.B.1. Erreurs instrumentales

III.B.1.a. Dérive du courant de sonde

Les mesures étant longues, il peut persister une dérive malgré la stabilisation électronique $\Delta E_0/E_0$ de l'ordre de $10^{-3}/h$.

III.B.1.b. Variation des caractéristiques du système de mesure

L'effet d'une variation de la température se manifeste par une défocalisation du spectromètre par dilatation du cristal analyseur, ainsi que par variation du gain du détecteur ; d'où l'importance du maintien à température constante.

Pour limiter les erreurs dues à ces dérives, les mesures d'intensité d'un élément dans l'échantillon et dans le témoin doivent se suivre immédiatement. Il est utile d'opérer par mesures croisées (échantillon, témoin, échantillon).

III.B.2. Erreurs dues à l'échantillon

III.B.2.a. Erreur de position et d'orientation

Avec un spectromètre focalisant, la position en hauteur de l'échantillon ou du témoin est critique. L'orientation est critique pour les corrections d'absorption ($\chi=\mu/\sin\theta$). La non-planéité de l'échantillon introduit des erreurs locales par désorientation de la surface ou par affaiblissement du faisceau émergent intercepté par des aspérités ; l'erreur est d'autant plus grande que l'angle d'émergence est plus faible, d'où l'avantage des grands angles de sortie, de l'ordre de 45°.

III.B.2.b. Déplacement chimique

Une différence entre les états de liaison chimique de l'élément analysé, dans le témoin et dans l'échantillon, pour un déplacement des pics correspondants. L'effet est d'autant plus important que l'élément est plus léger et que le niveau excité est plus externe. Pour compenser cet effet, il faut recalibrer le spectromètre sur le maximum d'intensité à chaque mesure.

III.B.2.c. Contamination

L'échantillon se recouvre rapidement d'une couche de carbone sous l'effet du bombardement électronique intense dans un vide secondaire. Cette couche de contamination peut fausser les résultats par absorption dans le cas d'analyses par rayonnements mous, d'où l'utilité d'un bon vide et d'un dispositif anticontamination.

III.B.2.d. Altération de l'échantillon

L'interaction rayonnement-matière peut se manifester par une évaporation de certains éléments de la surface de l'échantillon. Les éléments alcalins semblent particulièrement sensibles dans certains matériaux (K et Na dans silicates et verres). Il faut en tenir compte pour le choix des témoins. L'intensité de sonde doit être réduite dans la mesure où la statistique de comptage le permet.

III.B.2.e. Effet de diffraction

Dans le cas d'un monocristal, l'intensité d'électrons rétrodiffusés est sensible à la direction par l'effet de diffraction. Par complémentarité il en résulte une variation de l'intensité des rayons X qui peut causer des erreurs appréciables.

III.B.3. Erreurs de mesure statistiques

Toutes les causes d'erreur systématique étant supposées éliminées, la précision reste limitée par l'erreur statistique de comptage. La précision s'améliore avec la durée de comptage, mais cette dernière est limitée par la dérive instrumentale et par la résistance de l'échantillon au bombardement électronique.

III.B.4. Erreurs de correction

Ce sont les incertitudes sur la valeur des paramètres de correction qui déterminent les erreurs de correction, plutôt que les approximations dans les relations théoriques. Des valeurs de plus

en plus précises de ces paramètres ont été mesurées et tabulées. Elles sont disponibles dans les programmes de correction des microsondes.

III.B.5. Précision d'analyse courante

La précision d'analyse est de l'ordre de 1% dans de bonnes conditions pour des éléments majeurs, avec une microsonde spécialisée en analyse quantitative. Elle est moins bonne avec un système de microanalyse couplé au MEB, surtout avec un spectromètre à dispersion d'énergie.

III.C. Echantillon

III.C.1. Echantillon à analyser

Pour l'analyse quantitative, l'échantillon doit présenter une face plane conductrice de l'électricité et supporter le bombardement électronique dans le vide. Pour une analyse qualitative et semi-quantitative, ces conditions sont moins importantes.

III.C.1.a. Planéité

Une planéité à moins de un micron est nécessaire pour éviter les artefacts d'absorption en analyse quantitative. Cette condition est d'autant plus précieuse que l'angle de détection est plus faible et que les éléments à analyser sont plus légers. Le polissage est préférable au polissage électrolytique ou chimique qui peut donner microrelief. Il ne doit pas introduire d'éléments étrangers pouvant fausser l'analyse ; le diamant est donc préféré à d'autres abrasifs comme l'alumine ou le carbure de silicium. Les particules de petites dimensions sont préalablement moulées dans une résine avant polissage.

III.C.1.b. Conduction de l'électricité

Si l'échantillon est isolant, les charges apportées par le faisceau ne s'écoulent pas et modifient localement la propagation des électrons, ce qui est incompatible avec l'analyse quantitative. Un tel échantillon doit être recouvert, par évaporation sous vide, d'une mince couche conductrice, de l'ordre de 100Å. Le choix dépend des éléments à analyser. L'or donne en général de bons résultats, mais est trop absorbant pour les rayonnements des éléments légers ; pour ces derniers il est préférable d'utiliser le carbone. Il faut tenir compte de la couche évaporée pour les corrections, à moins de faire la même évaporation sur le témoin. Pour assurer le contact électrique entre préparation et porte-objet à la masse, on peut utiliser des vernis conducteurs à l'argent.

III.C.2. Témoins de comparaison

En dehors des exigences rigoureuses sur la planéité, la position et l'orientation, les témoins pour l'analyse quantitative doivent répondre à plusieurs conditions, souvent contradictoires :

- faciles à obtenir avec une composition précise ;
- homogènes à moins de 1µm ;
- stables dans le vide et sous le bombardement électronique ;
- ne pas présenter de déplacement chimique important par rapport à l'échantillon à analyser.

Les corrections les plus simples sont obtenues avec des éléments purs. Pour les éléments n'existant pas sous forme solide stable dans les conditions d'analyse (N, O, F, métaux alcalins, Ca, P), il faut des témoins composés. Certains matériaux, en particulier les minéraux naturels, les verres, les céramiques, ont des compositions complexes, réunissant éléments légers et éléments lourds ; les corrections sont donc importantes et souvent imprécises, les déplacements chimiques non négligeables pour des éléments légers. Il peut alors être préférable d'utiliser un témoin composé dont la matrice soit voisine de celle de l'échantillon.

Des verres synthétiques peuvent être employés, mais les verres alcalins sont sensibles au bombardement électronique. Les témoins composés doivent être préalablement testés pour leur homogénéité, en particulier l'absence de démixtion dans le cas des verres.

ANNEXE II

Pycnométrie à Hélium

Principe de la mesure

Le principe de la pycnométrie à hélium est basé sur la détermination de V_p , volume de l'échantillon, en utilisant le principe d'Archimède de déplacement des fluides et la loi de Boyle.

L'hélium est préféré de par sa faible taille lui permettant de s'introduire facilement dans tous les pores, crevasses...

Dans un premier temps le système est défini comme suit :

$$P_a V_c = nRT_a \quad (\text{loi des gaz parfaits}) \quad [A2-1]$$

- V_c : Volume vide et fermé de la cellule
- P_a : Pression à température ambiante
- n : Nombre de moles de gaz occupant le volume V_c à la pression P_a
- R : Constante des gaz parfaits
- T_a : Température ambiante (°K).

En présence de l'échantillon le système s'exprime :

$$P_a(V_c - V_p) = n_1RT_a \quad [A2-2]$$

La cellule est pressurisée à $P_2 = 1,1951 \text{ g.cm}^{-2}$ d'où :

$$P_2(V_c - V_p) = n_2RT_a \quad [A2-3]$$

La vanne est ouverte pour connecter V_a (volume additionnel) avec la cellule, et l'enceinte se trouve désormais à une pression P_3 .

Alors :

$$P_3(V_c - V_p + V_a) = n_2RT_a + n_aRT_a \quad [A2-4]$$

n_a est le nombre de moles contenus dans V_a à pression ambiante.

Au final on trouve pour le volume de l'échantillon :

$$V_p = V_c + V_a((P_3 - P_2)/P_3) \quad [A2-5]$$

Connaissant la masse de l'échantillon on trouve facilement sa densité.

ANNEXE III

Dilatométrie

La plupart des matériaux se dilatent lors d'une augmentation de la température pour une même phase de la matière. Une augmentation de l'énergie interne du matériau a pour effet d'augmenter l'amplitude de vibration des atomes du matériau et d'accroître ainsi la séparation moyenne entre les atomes.

I. Principe

La dilatation thermique permet de mettre en évidence la transition thermique en mesurant la variation de volume molaire V en fonction de la température T (figure A3.1). Le changement de pente de la courbe met en évidence la zone de transformation entre le verre solide et le liquide surfondu (LSF).

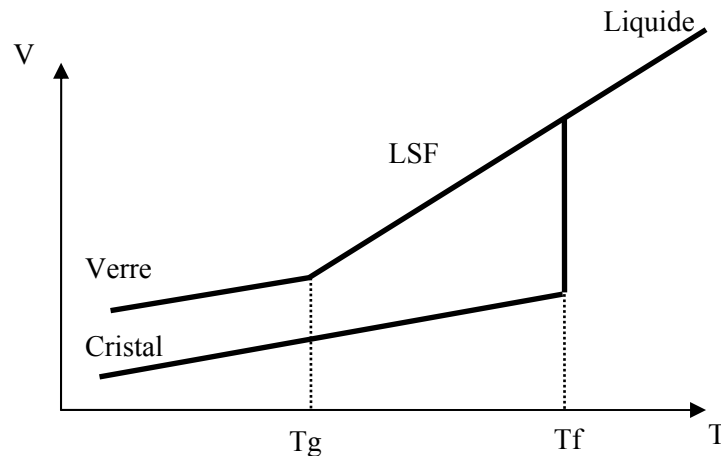


Fig.A3.1 : Représentation de l'évolution du volume molaire en fonction de la température dans le cas d'un verre.

La dilatation thermique permet également de connaître une autre caractéristique du verre : son coefficient de dilatation linéaire α . En effet, le dilatomètre permet d'enregistrer l'allongement $\Delta l = l - l_0$ d'un échantillon de longueur initiale l_0 , résultant d'une augmentation de température $\Delta T = T - T_0$.

α est défini par la relation suivante :

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha \times \Delta T \quad [A3-1]$$

II. Schéma de principe d'un dilatomètre

Le dilatomètre utilisé pour mesurer la température de transition vitreuse et le coefficient thermique est de type Netzsch 402 EP.

La figure A3.2 illustre le dispositif de mesures par dilatométrie du coefficient de dilatation linéaire et de la température de transition vitreuse.

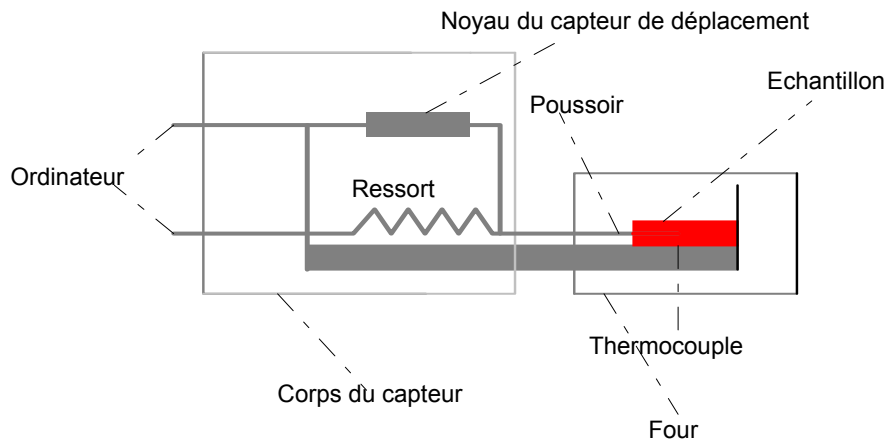


Fig.A3.2 : Schématisation du dispositif de dilatométrie

L'échantillon est placé dans un four dont la température augmente linéairement jusqu'à la température maximale souhaitée à vitesse constante.

Le poussoir en alumine transmet la variation dimensionnelle de l'échantillon au noyau en fer doux, capteur de déplacement. La température du four est mesurée à l'aide d'un thermocouple situé au-dessus de l'échantillon. Une vis micrométrique permet de mettre en contact le poussoir et l'échantillon et, éventuellement de le mettre en précontrainte. L'ordinateur convertit les valeurs du courant en variation dimensionnelle.

Enfin, le logiciel de dilatométrie permet de traiter la courbe. Nous obtenons ainsi la température de transition vitreuse en traçant les tangentes (au niveau du passage du verre au LSF) et le coefficient thermique en mesurant la pente de la courbe dans un intervalle de température.

III. Préparation des échantillons

Pour la mesure du coefficient de dilatation thermique, il est nécessaire de disposer d'un échantillon sous la forme d'un barreau de dimensions fixées.

Le dilatomètre impose des barreaux de longueur comprise entre 25 et 40 mm. Les faces perpendiculaires à la plus grande longueur du barreau doivent être parallèles. Les échantillons sont découpés à l'aide d'une scie diamantée (ISOMET 2000) puis pré-polis afin d'aplanir la surface du verre découpé en l'usinant par frottement sur des disques abrasifs de granulométrie P180.

IV. Analyse des résultats

IV.A. Coefficient de dilatation de l'échantillon

La dilatométrie nous donne le coefficient de dilatation thermique mesuré $\alpha_{\text{mesuré}}$. Mais, il faut tenir compte de la dilatation du dispositif de mesure et plus particulièrement du poussoir en alumine $\alpha_{\text{référence}}$ pour déterminer le coefficient de dilatation de notre échantillon $\alpha_{\text{échantillon}}$.

La relation permettant de déterminer $\alpha_{\text{échantillon}}$ est la suivante :

$$\alpha_{\text{échantillon}} = \alpha_{\text{mesuré}} + \alpha_{\text{référence}} \quad [\text{A3-2}]$$

avec, $\alpha_{\text{référence}} = \alpha_{\text{alumine}} [150-350^{\circ}\text{C}] = 6,0.10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

IV.B. Calcul d'erreur sur le coefficient de dilatation linéaire

L'erreur liée à la mesure et à la détermination du coefficient de dilatation linéaire doit être calculée pour chaque échantillon. A titre d'exemple, il a été déterminé l'erreur sur la détermination du coefficient de dilatation du cône Toshiba couleur.

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0} \times \Delta T \quad [\text{A3-3}]$$

d'où,

$$\text{Ln}\alpha = \text{Ln}\Delta l - \text{Ln}l_0 - \text{Ln}\Delta T \quad [\text{A3-4}]$$

d'où,

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = \frac{\Delta(\Delta l)}{\Delta l} + \frac{\Delta l_0}{l_0} + \frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T} \quad [\text{A3-5}]$$

or, $l_0 = 30,00 \text{ mm}$

- $\frac{\Delta l_0}{l_0}$ dépend du polissage et de la précision du pied à coulisse, ainsi :

$$\frac{\Delta l_0}{l_0} = \frac{0,02}{30,00} = 6,67 \cdot 10^{-4}$$

- $\Delta(\Delta T) = 2^\circ\text{C}$ provient d'une erreur de lecture qui correspond à environ 1 mm sur la courbe,

$$\text{et, } \Delta T = 350 - 150 = 200^\circ\text{C, d'où, } \frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T} = \frac{2}{200} = 0,01$$

- $\Delta l = 10 \times \alpha_{\text{mesuré } [150-350^\circ\text{C}]} \times \Delta T = 30 \times 4,356 \cdot 10^{-6} \times 200 = 26,14 \text{ }\mu\text{m}$

Nous prenons, $\Delta(\Delta l) = 1 \text{ }\mu\text{m}$, donc $\frac{\Delta(\Delta l)}{l} = \frac{1}{26,14} = 0,038$

D'où, l'erreur sur le coefficient de dilatation thermique du cône Toshiba couleur est de :

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = \frac{\Delta(\Delta l)}{\Delta l} + \frac{\Delta l_0}{l_0} + \frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T} = 0,038 + 6,66 \cdot 10^{-4} + 0,01 = 4,89\%$$

Le coefficient de dilatation thermique du cône Toshiba couleur entre 150 et 350°C est de :

$$\alpha_{[150-350^\circ\text{C}]} = 10,3 \cdot 10^{-6} \pm 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

ANNEXE IV

Spectrométrie d'émission Atomique ICP (Inductively Coupled Plasma)

I. But des spectroscopies d'émission à plasma ICP

Ces spectroscopies permettent la détermination qualitative et semi-quantitative des éléments présents dans les matériaux à analyser. Ces éléments peuvent être en teneurs infimes (quelques ppb) (figure A4.1) ou en très fortes concentrations.

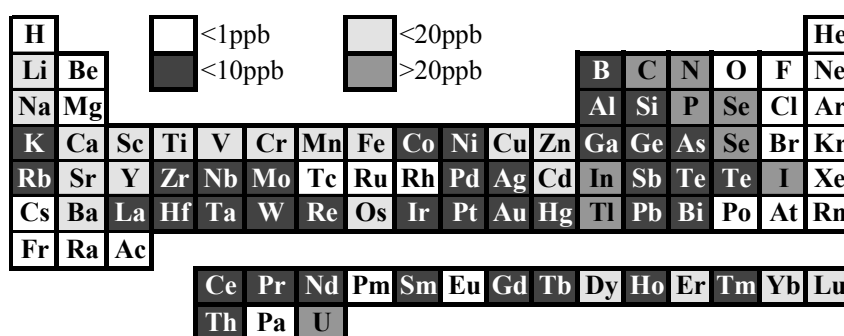


Fig.A4.1 : Limites inférieures de détection ICP.

Les échantillons sont présentés sous forme liquide, mais peuvent l'être aussi sous forme solide pour les échantillons massifs conducteurs de l'électricité grâce à un accessoire d'électroérosion (spark-ablation). Les résultats sont exprimés dans les différentes unités : pour cent %, millièmes m (10^{-5} ou millièmes de %), partie par million ppm (10^{-6}) ou mg.L^{-1} , partie par billion ppb (10^{-9}) ou $\mu\text{g.L}^{-1}$.

L'ICP apporte :

- une très grande flexibilité dans le choix des éléments à analyser,
- une seule préparation pour analyser à la fois les éléments majeurs et les éléments traces : la dynamique de mesure de l'ICP est de l'ordre de 10^6 ,
- une très grande puissance d'analyse,
- des limites de détection améliorées par rapport aux techniques habituelles, en particulier pour les éléments réfractaires, les terres rares et bon nombre d'autres éléments (B, S, P, U, etc.).

II. Principe de l'analyse spectrométrique

Lorsqu'on excite les atomes d'un élément, les électrons changent de couche en absorbant de l'énergie et émettent une onde lumineuse caractéristique de l'élément, au moment de leur retour sur la couche initiale.

Chaque élément à analyser peut être ainsi caractérisé par sa longueur d'onde. L'énergie nécessaire pour amener les électrons à changer de couche atomique est fournie par un générateur à plasma. L'échantillon introduit dans le plasma voit ses atomes excités par le

plasma, et ses électrons changer de couche atomique. Ces électrons, après retour sur la couche initiale, réémettent l'énergie qu'ils ont acquise sous la forme d'un rayonnement électromagnétique (lumière). Celui-ci est composé de longueurs d'onde caractéristiques, correspondant aux différents éléments en présence.

Le système d'excitation comporte essentiellement deux parties : le générateur haute fréquence et le système d'introduction des échantillons. Le choix de la fréquence est très important. Une fréquence basse engendre un fond spectral très élevé, d'où une détérioration du rapport signal/bruit et donc diminution des limites de détection. Une fréquence trop élevée est à l'origine d'un accroissement des phénomènes liés à l'influence de la liaison chimique (effet de matrice). Le meilleur compromis « limite de détection/effets de matrice » est obtenu pour une fréquence de 40,68 MHz.

La discrimination des longueurs d'onde est effectuée par un système optique dispersif. Le faisceau lumineux est focalisé par une lentille convergente sur la fente d'entrée du système optique et atteint ensuite un réseau holographique de diffraction. Ce dernier le décompose en raies de différentes longueurs d'onde correspondant aux éléments contenus dans l'échantillon à analyser. Derrière une fente de sortie, un photomultiplicateur reçoit ce rayonnement pour le transformer en signaux électriques qui sont recueillis par une chaîne de traitement. Chaque position angulaire correspond à une longueur d'onde bien définie. Ainsi, chaque rayon ou faisceau lumineux qui traverse la fente de sortie caractérise bien l'élément à analyser; c'est la base de l'analyse qualitative (figure A4.2).

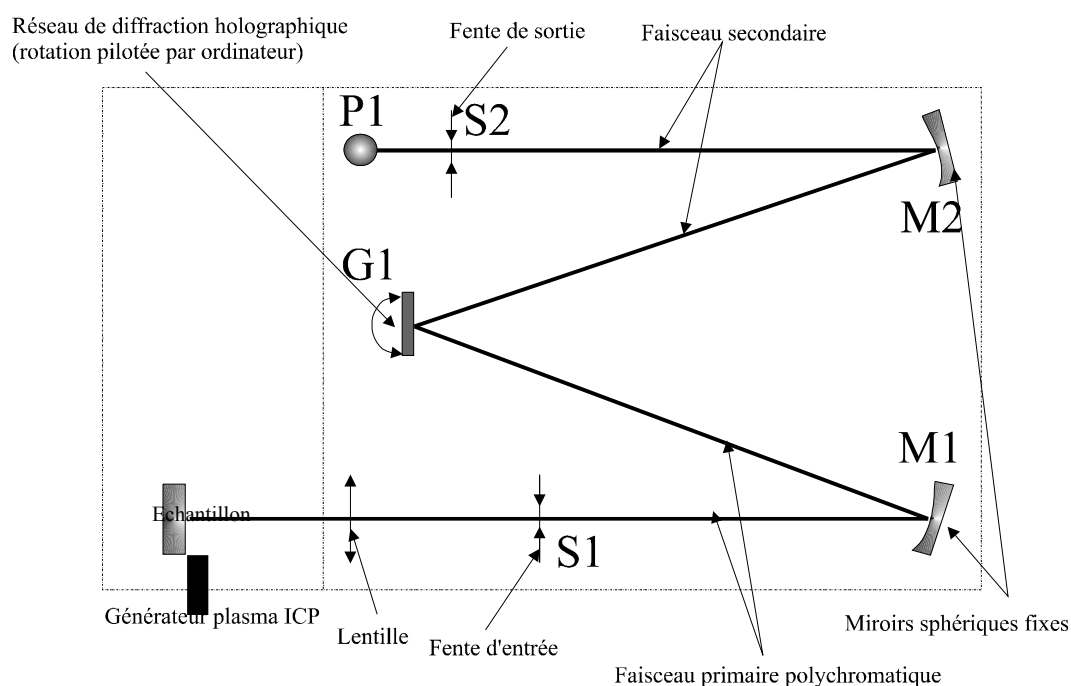


Fig.A4.2 : Schématisation du système optique dispersif ICP.

L'analyse élémentaire ICP se prête à une automatisation complète. Les instruments ICP sont simples à utiliser, et constituent une nouvelle génération de systèmes analytiques caractérisés par :

- un générateur et une torche plasma sophistiquée,
- un système optique dispersif à résolution variable de grande qualité adapté aux nécessités analytiques,
- une chaîne de traitement et un logiciel assistant l'opérateur pour l'obtention de résultats analytiques justes et fiables.

ANNEXE V

Porosimétrie à Mercure

I. Introduction

La théorie de tous les porosimètres à mercure (Hg) repose sur le même principe physique qu'un liquide non-réactif, non-mouillant ne va pas pénétrer dans les pores à moins de lui appliquer une forte pression. De nombreux porosimètres à mercure haute pression de conception différente existent, mais le principe général reste identique.

Ces porosimètres sont constitués de :

- une cellule porte échantillon,
- un long tube rempli de mercure (parfois appelé dilatomètre, par analogie) et dont la hauteur varie en fonction de l'intrusion (ces 2 éléments constituent le pénétromètre),
- un système de remplissage par le vide pour évacuer l'air et transférer le mercure dans le pénétromètre,
- un générateur de pression,
- une chambre haute pression contenant le pénétromètre,
- un système de mesure de la hauteur de mercure,
- un fluide hydraulique pour transmettre la pression au pénétromètre.

II. Générateurs de pression

Les porosimètres à mercure atteignent des pressions de 60000 psi (soit 4000 atm) ce qui correspond à des rayons de pores de 0,0018 microns (pour un angle de contact de 140 degrés). Bien que des pressions plus élevées puissent être atteintes, l'interprétation de données au dessus de 60000 psi est discutable à cause de l'incertitude sur la signification du concept d'angle de contact et de tension de surface dans des pores dont le diamètre excède à peine le diamètre de quelques atomes de mercure.

En général, les pressions sont obtenues avec un intensificateur de pression réciproque qui transmet une force appliquée sur une grande surface à une surface plus petite, augmentant ainsi la pression appliquée. Des vannes anti-retour sont utilisées pour diriger le flux du fluide vers (ou hors) l'intensificateur lors de chaque cycle. A cause du mode de fonctionnement de l'intensificateur de pression, la plupart des porosimètres fonctionnent de façon incrémentale. C'est-à-dire que les volumes intrudés sont mesurés comme des points discrets à chaque incrément de pression.

III. Pénétromètre

Le pénétromètre (figure A5.1) sert à mesurer le volume de l'intrusion et plusieurs méthodes ont été utilisées pour mesurer le changement dans le niveau de mercure dans la tige du pénétromètre au fur et à mesure de l'intrusion.

La première méthode (pour référence historique uniquement) implique l'utilisation d'une résistance de platine (ou un alliage de platine – iridium, il ne s'amalgame pas avec le mercure) placée de façon coaxiale dans le tube. Au fur et à mesure que le niveau de mercure décroît, la valeur de la résistance croît, fournissant une tension qui augmente linéairement avec la baisse du niveau de mercure. Un courant très faible est appliqué pour éviter l'échauffement du mercure.

La seconde méthode pilote un moteur pas à pas qui suit la baisse du niveau avec le contact électrique sur la surface du mercure.

On utilise de nos jours la méthode capacitive : le mercure dans son tube constitue une électrode de la capacité et un fourreau métallique entourant le tube sert de seconde électrode. (Le fourreau amovible présente au moins deux avantages sur une métallisation externe du tube de verre : moins d'effets de bord et préserver la possibilité de contrôler visuellement le niveau de mercure). La capacité change avec le niveau de mercure ce qui permet une mesure très précise.

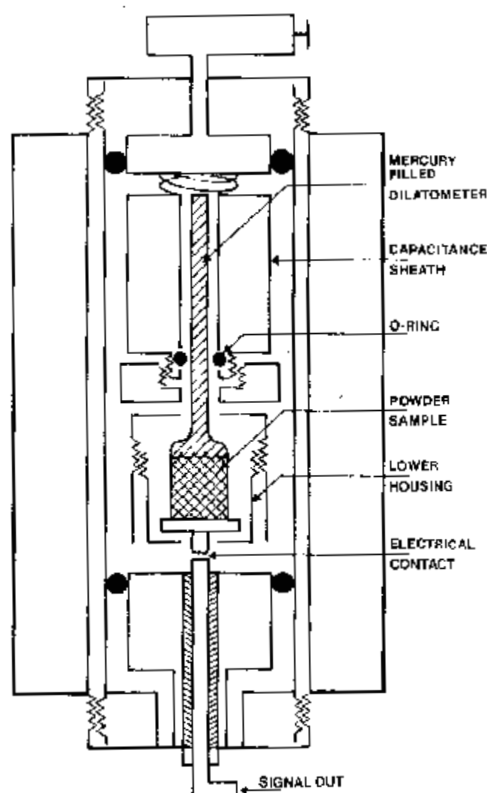


Fig.A5.1 : Schématisation d'un pénétromètre de porosimètre à mercure.

IV. Intrusion et extrusion continues

Les porosimètres modernes permettent de suivre en continu à la fois l'intrusion et l'extrusion. La figure A5.2 illustre le concept général. Un générateur de pression piloté par moteur pousse

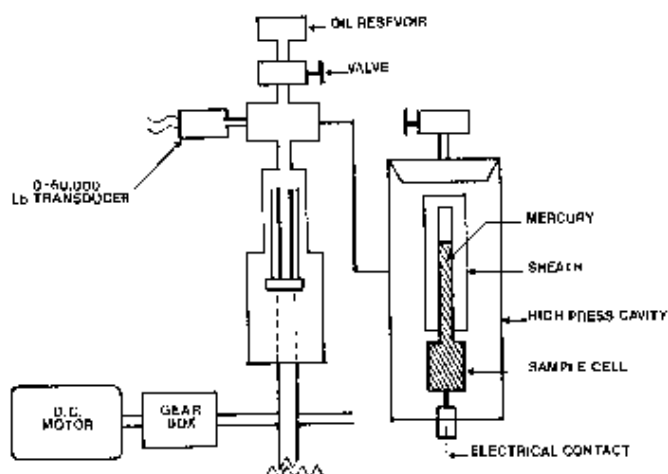


Fig.A5.2 : Concept général d'un porosimètre à mercure.

l'huile dans la chambre de mesure et l'ensemble de l'instrument. Le déplacement d'un volume de 20cc produit une pression de 60000 psis. En contrôlant le moteur, on contrôle la vitesse de montée en pression. Un transducteur permet de mesurer la pression. La cavité haute pression contenant l'échantillon est raccordée au générateur par un conduit haute pression. Un réservoir d'huile alimente le circuit et des ports sont aménagés pour la mise en place du pénétromètre.

Le niveau de mercure est contrôlé en continu en fonction de la pression. Cette conception moderne apporte plusieurs avantages :

- On obtient à la fois les courbes d'intrusion et d'extrusion.
- Une mesure complète ne prend que quelques minutes.
- La montée en pression est continue, sans laisser le loisir au mercure de sortir.
- Les effets de compression du mercure et de compressibilité de l'huile sont compensés électroniquement. Pour les mesures les plus rigoureuses, on fera une mesure de blanc (cellule avec du mercure seul) ; cette mesure est sauvegardée et utilisée par le logiciel de pilotage.

V. Mesure

On acquiert le signal d'intrusion (capacitance) et de pression (transducteur). Le diamètre des pores est donné par l'équation de **Washburn** :

$$PD = -4\gamma\cos(\theta) \quad [A5-1]$$

P : pression imposée (MPa),

D : diamètre des pores (nm),

γ : tension de surface,

θ : angle de contact.

VI. Intrusion basse pression

Pour mesurer les pores dont le diamètre dépasse 14 microns, on travaille à des pressions inférieures à la pression atmosphérique (en effet, à pression atmosphérique, une colonne de mercure applique déjà une certaine pression...). Le port basse pression remplit les fonctions de dégazage, remplissage et mesure basse pression. Une fois l'échantillon préparé, on applique une pression pour faire entrer le mercure dans le pénétromètre puis dans l'échantillon lui-même. De la même façon, on mesure la pénétration du mercure dans l'espace inter-particulaire et les pores les plus gros. Une fois cette opération terminée, on remet à l'atmosphère, puis on transfère vers la cavité haute pression.

VII. Angle de contact du mercure

L'influence de l'angle sur l'équation de Washburn peut ne pas être négligeable. Même si l'on travaille généralement avec une valeur par défaut, il est possible de mesurer très précisément cet angle avec un anglo-mètre à contact de mercure.

ANNEXE VI

Mesure de surfaces spécifiques – Théories Langmuir et B.E.T.

I. Généralités

La méthode de mesure de surface spécifique la plus utilisée est basée sur le phénomène d'adsorption gazeuse [BAR]. Celle-ci se produit toujours quand une surface solide est exposée à une vapeur susceptible de condenser (gaz en dessous de sa température ambiante).

La quantité de vapeur absorbée dépend de trois facteurs :

- la température T ,
- la pression P du gaz,
- le potentiel d'interaction E entre l'adsorbat (vapeur) et l'adsorbant (surface).

Pour une surface vapeur - solide donnée, à une température définie, la masse de gaz adsorbée W par unité de masse d'adsorbant n'est fonction que de la pression. La courbe ainsi déterminée, $W = f(P)$, est appelée isotherme d'adsorption.

Selon la force d'interaction d'adsorbat – adsorbant, on distingue deux phénomènes :

- adsorption chimique ou chimisorption caractérisée par des énergies d'interaction élevées voisines de celles de réactions chimiques,
- adsorption physique ou physisorption plus apte à la détermination des surfaces spécifiques par les propriétés suivantes :
 - faible énergie d'adsorption,
 - possibilité de plusieurs couches d'adsorbants,
 - équilibre d'adsorption atteint rapidement,
 - pas d'adsorption aux températures plus élevées,
 - adsorption totalement réversible,
 - recouvrement total de la surface.

Une interaction importante à l'interface gaz – solide est due aux forces de dispersion. La mesure de ces dernières fut déterminée en premier par London en 1930 postulant que le mouvement des électrons dans un atome ou une molécule conduit à un moment dipolaire oscillant rapidement [LON30]. A tout moment, le manque de symétrie entre la distribution électronique et le noyau crée un moment dipolaire transitoire. Quand ils sont en étroite proximité, les dipôles oscillants des molécules voisines entrent en phase entre eux et conduisent à un potentiel d'attraction de réseau.

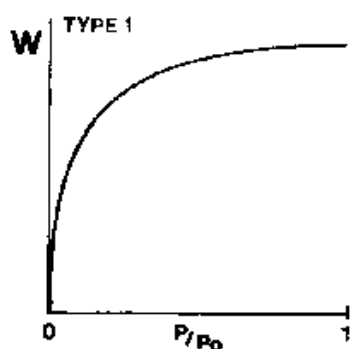
D'après cette théorie, il est évident que les forces d'adsorption sont similaires, en nature et en origine, aux forces conduisant à la liquéfaction et que les mêmes interactions intermoléculaires sont responsables des deux phénomènes.

Au dessus de la température critique, l'agitation thermique des molécules de gaz est suffisante pour surmonter les forces menant à la liquéfaction. A cause de cette similitude entre adsorption et liquéfaction, la température critique peut-être prise comme la température maximale à laquelle la physisorption peut se passer.

II. Isothermes d'adsorption

Brunauer, Deming, Deming et Teller, ont proposé une classification des isothermes d'adsorption en 5 types [BRU40]. Voici les conditions qui mènent à leur apparition:

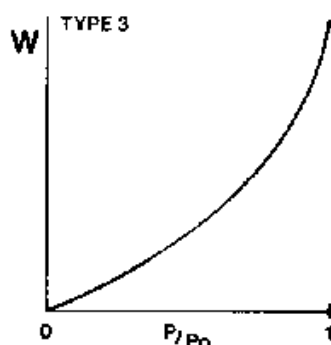
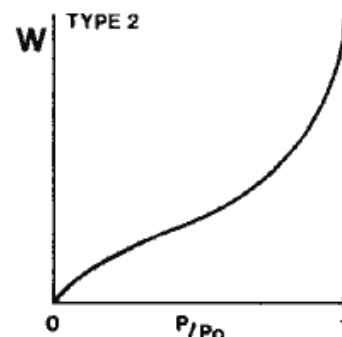
Isothermes de type I : on les rencontre quand l'adsorption est limitée à seulement quelques couches moléculaires, au plus. Cette situation se rencontre en chimisorption où l'approche



asymptotique vers une quantité limitante indique que tous les sites sont occupés. Dans le cas de la physisorption, les isothermes de type I se rencontrent avec des poudres microporeuses dont la taille des pores ne dépasse pas quelques diamètres moléculaires de l'adsorbat. Une molécule de gaz, lorsqu'elle est à l'intérieur de pores de faibles dimensions, rencontre un potentiel supplémentaire de la part des parois du pore qui augmente la quantité adsorbée à des pressions relativement basses. À des pressions plus hautes, les pores sont remplis par de l'adsorbat adsorbé ou condensé conduisant au plateau où seule une légère adsorption a lieu une fois les pores remplis (voire aucune). Une physisorption de type I indique que les

pores sont microporeux et que la surface est essentiellement composée de ces micropores, qui, une fois remplis d'adsorbat, ont peu de surface externe disponible pour une adsorption supplémentaire (voire aucune).

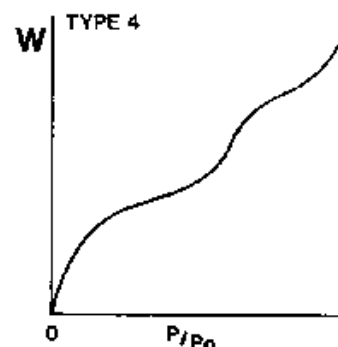
Les isothermes de type II se rencontrent plus fréquemment quand l'adsorption a lieu sur des poudres non poreuses ou sur des poudres avec des diamètres de pore plus grand que des micropores. Le point d'inflexion de l'isotherme arrive d'habitude près du remplissage complet de la première monocouche adsorbée, et, avec l'augmentation de la pression relative, les couches suivantes sont remplies jusqu'à ce que, à saturation, le nombre de couche soit infini.



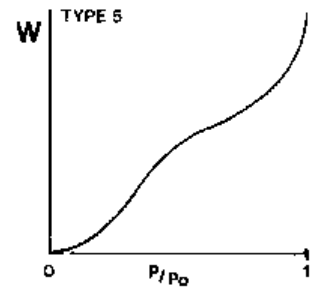
Les isothermes de type III sont caractérisés principalement par des chaleurs d'adsorption inférieures à la chaleur de liquéfaction de l'absorbât. Ainsi, au cours du processus, l'adsorption complémentaire est facilitée parce que l'interaction de l'absorbât avec une couche adsorbée est plus grande que l'interaction avec la surface adsorbante.

Les isothermes de type IV arrivent sur des absorbants poreux possédant des pores dans une gamme de rayon d'environ 15-1000 angströms (Å).

L'augmentation de la pente aux pressions plus élevées indique une assimilation accrue d'adsorbât au moment où les pores sont remplis. Comme pour le type II, l'inflexion du type IV arrive généralement près de la fin de la première monocouche.



Les isothermes de **type V** résultent d'un faible potentiel d'interaction adsorbât-adsorbant semblable aux isothermes de type III. Cependant, les isothermes de type V sont aussi associées aux pores dans la même gamme que ceux du type IV.



III. Théories du modèle de Langmuir et BET.

III.A. Théorie de Langmuir (Type I)

L'approche asymptotique de la quantité adsorbée vers une limite indique que, dans ce type I, la quantité est limitée à quelques couches moléculaires au plus. En utilisant une approche cinétique, Langmuir décrit ce type d'isotherme comme une adsorption limitée à une monocouche [LAN18]. L'équation de Langmuir ainsi obtenue, reliant la fraction de surface occupée par des molécules adsorbées à la pression P , s'écrit :

$$\frac{W}{W_m} = \frac{KP}{1 + KP} \quad [A6-1]$$

avec, W masse adsorbée,
 W_m masse adsorbée d'une monocouche complète,
 P pression de l'adsorbant,
 K constante.

A partir de la détermination de W_m , la surface totale S_t de l'échantillon peut alors être calculée par la formule :

$$S_t = \frac{W_m NA}{M} \quad [A6-2]$$

avec, N nombre d'Avogadro
 A surface de recouvrement d'une molécule d'adsorbant (section droite)
 M masse molaire de l'adsorbant

La surface spécifique est obtenue en divisant S_t par la masse de l'échantillon.

Cette équation décrit la chimisorption et les isothermes de type I mais elle est inadéquate à traiter la physisorption et les isothermes de type II à V.

III.B. Théorie de Brauer, Emmett et Teller

Brauer, Emmett et Teller ont étendu la théorie cinétique de Langmuir à l'adsorption multicouche, en considérant que la seconde couche et les suivantes sont toutes équivalentes à l'état liquide [BET38]. Ainsi, l'équation BET obtenue s'écrit :

$$\frac{1}{W(P_0/P - 1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{P}{P_0} \quad [A6-3]$$

avec, C constante BET
 P_0 pression de vapeur saturante à la température T .

La formule donnant la surface totale est la même que celle précédemment citée.

IV. Application à la théorie BET

La valeur de C dépend de la nature de la poudre (adsorbant) mais surtout de celle du gaz (adsorbant). Les résultats les plus fiables sont obtenus pour des valeurs voisines de 100.

Kiselev et Eltekov ont montré que la valeur de la constante C influait sur la surface de la section droite de l'adsorbant [KIS57]. Pour la majorité des adsorbants, la constante C de l'azote se situe dans la fourchette 50-300. Ainsi, l'azote est désigné comme adsorbant standard.

ANNEXE VII

Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

I. Historique

La conception du Microscope Electronique à Balayage (MEB) date de 1929, la première réalisation de 1938. Il a fallu attendre le début des années 1960 pour voir la première commercialisation, mais depuis la technique s'est considérablement développée et le MEB est maintenant considéré comme un outil standard en sciences des matériaux.

II. Principe de base

Un faisceau très fin d'électrons, monocinétique, balaie la surface d'un échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons ; on peut ainsi comparer le MEB à un système de télévision en circuit fermé.

III. Principaux organes

La figure A7.1 représente un schéma général du microscope électronique à balayage qui comporte deux parties distinctes : la colonne à gauche du schéma, l'écran cathodique à droite.

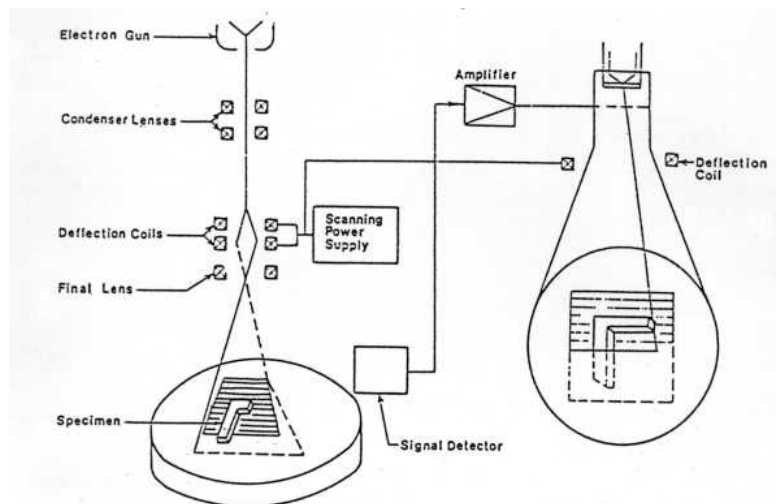


Fig.A7.1 : Schématisation d'un microscope électronique à balayage.

III.A. Le canon à électrons

Les électrons sont produits par effet thermoélectronique à partir d'un filament de tungstène porté à haute température puis extraits au niveau du "Wehnelt" qui a aussi pour fonction, grâce au dessin de ses lignes de champ, de focaliser les électrons en un point ("cross over") qui sera l'équivalent d'une source lumineuse ponctuelle dans la suite (figure A7.2).

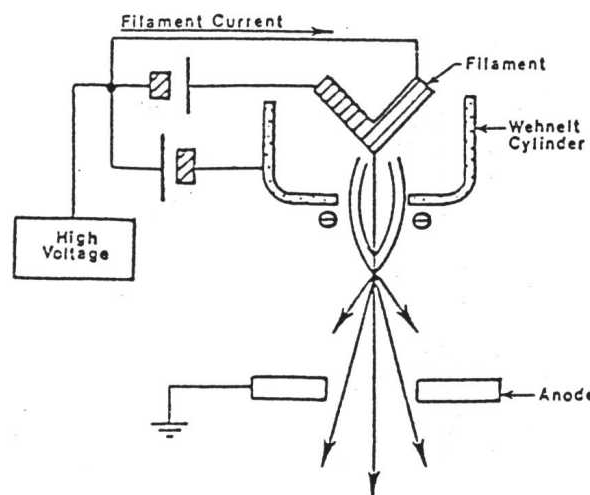


Fig.A7.2 : Schéma d'un canon à électrons.

Le filament de tungstène (en forme d'épingle à cheveux afin de localiser l'émission par effet de pointe pour obtenir une source plus ponctuelle et plus brillante) est souvent remplacé par une pointe taillée dans un monocristal de LaB_6 qui possède un meilleur rendement thermoélectronique (travail de sortie de 2,7 au lieu de 4,5 eV). Dans les instruments les plus récents, les électrons sont émis par effet de champ : on utilise une pointe métallique très aiguë, dont l'extrémité ne comporte qu'un ou quelques atomes. Le champ électrique local, extrêmement intense car lié à l'inverse du rayon de courbure, est suffisant pour extraire les électrons avec un fort rendement (brillance) à partir d'une surface très faible (ponctualité de la source), permettant un gain considérable sur les performances de l'instrument. Dans tous les cas, les électrons sont accélérés par la différence de potentiel entre le Wehnelt et une anode (diaphragme), mise à la masse pour des raisons de sécurité. Les tensions d'accélération classiques (typiquement $V_0 = 10$ à 50 kV) fixent l'énergie des électrons qui forment un faisceau presque monocinétique.

III.B. L'optique de focalisation

On sait que la trajectoire d'un électron en mouvement est déviée quand il traverse un champ électrique ($F = -e \cdot E$) ou magnétique ($F = m \cdot dv/dt$). Dans le microscope électronique, on utilise habituellement des bobines magnétiques qui introduisent moins d'aberrations. Elles sont constituées d'un enroulement enfermé dans une armature en acier canalisant le flux et comportant une ouverture (figure A7.3).

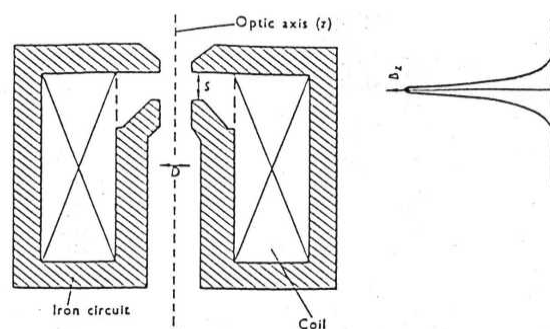


Fig.A7.3 : Représentation schématique d'une bobine magnétique.

La forme des lignes de champ magnétique est telle qu'un électron sera d'autant plus dévié que sa trajectoire diverge plus par rapport à l'axe du système qui se comporte donc comme une lentille convergente : on parle donc de lentilles magnétiques, dont on peut faire varier aisément la distance focale en variant le courant passant dans la bobine.

La longueur focale varie avec la vitesse (énergie) des électrons : un diaphragme placé à proximité du point de focalisation permet d'éliminer les électrons dont l'énergie n'a pas la valeur nominale ou qui divergent trop par rapport à l'axe du système.

La première lentille (cf. figure A7.1) s'appelle "condenseur" car son réglage permet de contrôler la densité du faisceau d'électrons en jouant sur sa divergence.

III.C. Balayage

Le contrôle du balayage de la surface de l'échantillon est assuré par des bobines de déflexion, alimentées par une source électrique délivrant un courant en dents de scie (déviations en x) et un courant en escalier (déviations en y) : le faisceau se déplace donc sur la surface de l'échantillon suivant des lignes xx' qui se décalent parallèlement à elles mêmes selon la direction y (figure A7.4).

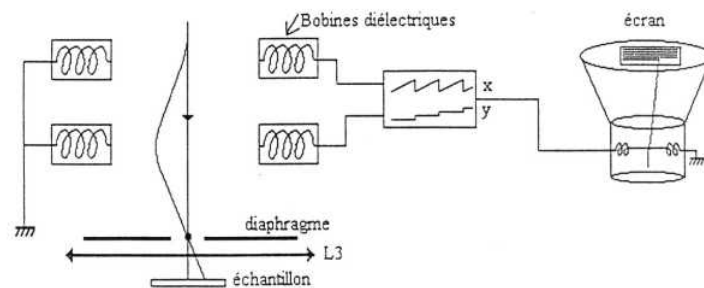


Fig.A7.4 : Principe du balayage d'un MEB.

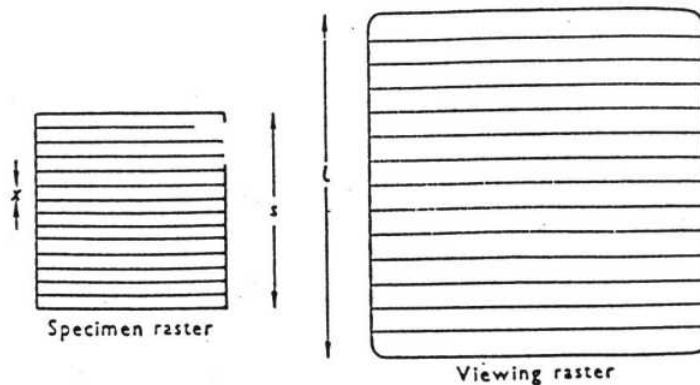


Fig.A7.5 : Relation entre les balayages d'un MEB.

Un oscilloscope cathodique est synchronisé avec ce balayage : on applique simplement un courant provenant de la même source aux bobines de déflexion de la colonne et de l'oscilloscope. Il y a donc une relation biunivoque entre un point de l'échantillon et un point de l'écran. Le grossissement obtenu est le rapport des dimensions balayées sur l'échantillon et sur l'écran (figure A7.5) ; il peut atteindre 400 000 sur les instruments récents. On le contrôle simplement à l'aide d'une boîte de résistances qui permettent de modifier la tension appliquée aux bornes des bobines de la colonne.

III.D. Mise au point

Une bobine finale (cf. figure A7.1) permet de contrôler la conicité du faisceau d'électrons afin de le focaliser exactement sur la surface de l'échantillon : en effet la résolution maximale (capacité à séparer deux points) est directement liée au diamètre du faisceau à la surface. De petites bobines supplémentaires permettent de corriger les aberrations, en particulier l'astigmatisme.

III.E. Parties annexes

La colonne du microscope est maintenue sous vide pour deux raisons :

- d'une part pour éviter l'oxydation de la source,
- d'autre part pour éviter le freinage et la déviation des électrons par collision avec les molécules d'air.

Dans les instruments courants, on utilise une pompe à diffusion d'huile couplée à une pompe primaire à palettes permettant d'atteindre 10^{-5} - 10^{-6} torrs. Les instruments de haut de gamme comportent généralement une pompe supplémentaire (pompe ionique) au niveau du canon afin de prolonger la durée de vie de la pointe LaB_6 ou de la pointe à effet de champ. L'introduction de l'échantillon se fait à travers un sas pour éviter de casser le vide dans la colonne.

Signalons l'apparition récente d'instrument "environnementaux" dans lesquels le spécimen reste à la pression atmosphérique ce qui évite sa déshydratation (échantillons biologiques, ciments, etc.) : dans ce cas, la colonne est munie d'un pompage différentiel, permettant de maintenir un gradient de pression entre le canon et l'échantillon.

Le système comporte également une source haute tension continue, constituée d'un transformateur et d'un redresseur noyés dans une cuve étanche remplie d'huile afin d'éviter les phénomènes de claquage. Enfin l'échantillon est placé sur une platine micrométrique (éventuellement motorisée) permettant des déplacements en x, y et z, une rotation autour de sa normale et un basculement autour d'une direction perpendiculaire à l'axe optique. Cette platine est dite "eucentrique" car elle est conçue pour que les rotations n'affectent pas le point d'impact du faisceau.

IV. Formation des images

Les schémas de la figure A7.6 et le tableau A7.1 résument les principales interactions électron-matière :

- les électrons rétrodiffusés, d'énergie comparable à celle des électrons incidents - les électrons secondaires, arrachés à la matière par les électrons incidents ou rétrodiffusés, d'énergie beaucoup plus faible,
- les électrons Auger, de très faible énergie, ne pouvant être étudiés que dans des conditions d'ultra-vide - les photons visibles (cathodoluminescence) spécifiques de certains matériaux ou impuretés,
- les photons X, donnant accès à l'analyse,
- interaction élastique :
 - avec le noyau : pas de recul du noyau = électrons rétrodiffusés avec angle de déviation très important et peu de perte d'énergie = électrons rétrodiffusés,
 - avec le nuage électronique : électrons rétrodiffusés avec faible déviation et faible perte d'énergie.

- interactions inélastiques - freinage = "bremsstrahlung" = fond continu rayons X - éjection d'électrons de conduction (peu liés) = électrons secondaires - éjection d'électrons internes : électrons secondaires + désexcitation = photons X Augers cathodoluminescence

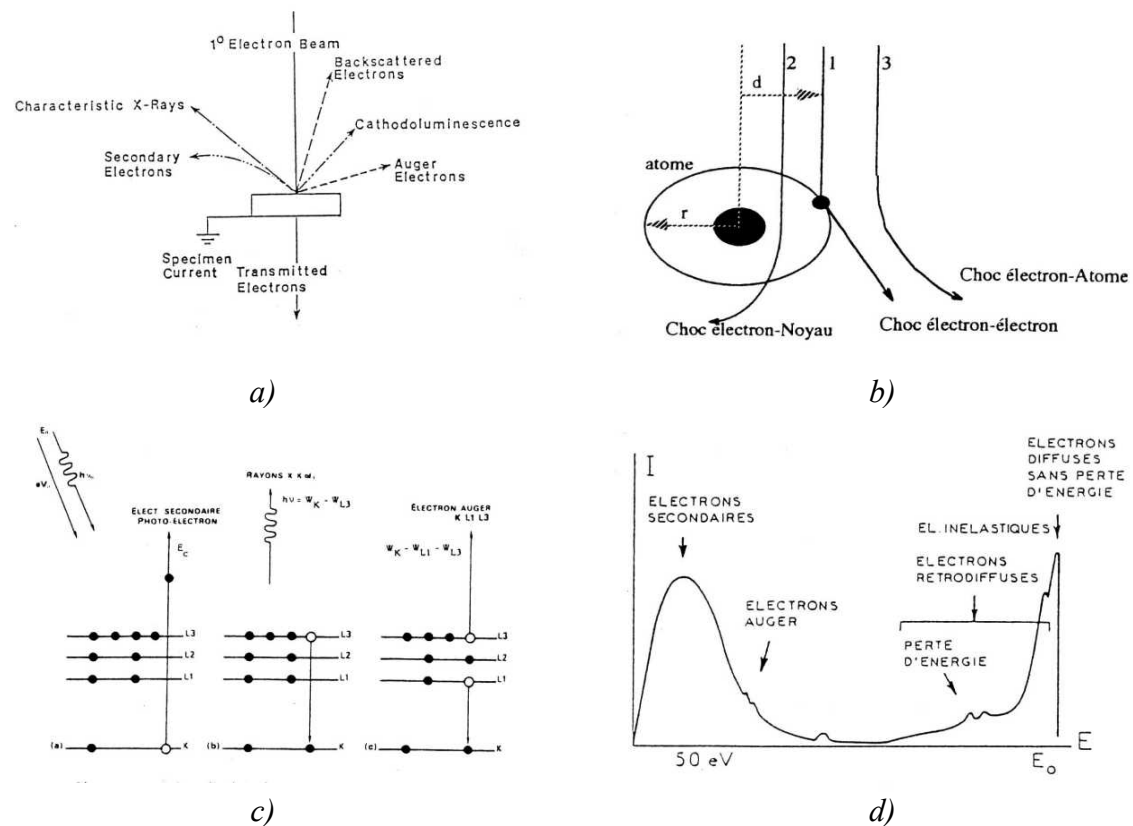


Fig.A7.6 : Représentation des principales interactions électron-matière :
a) Signaux produits par interaction d'un électron primaire avec l'échantillon, b) Interactions électron – matière, c) Schéma de formation des secondaires, photons X et électrons Auger, d) Distribution énergétique des électrons émis.

Type de collision	Effets	Applications
Elastique	Electrons rétrodiffusés "backscattered electrons"	Contraste atomique Effets de diffraction
Inélastique	" Bremsstrahlung " ou rayonnement de freinage entraînant l'émission de rayons X caractéristiques - Electrons Auger - Effets radiatifs - Emission d'électrons secondaires - Génération de paires électron-trou - Electrons transmis - Electrons absorbés	Microanalyse X Analyse de surface Cathodoluminescence Topographie Contraste de potentiel Courant induit (EBIC) Etat cristallin - Composition Topographie - Composition

Tab.A7.1 : Classification des différents évènements intervenant dans le MEB.

Note : l'interaction électron-matière conduit à des effets d'accumulation de charges à la surface; ces charges sont évacuées vers la masse dans le cas d'un échantillon conducteur ; par contre dans le cas d'un isolant leur accumulation déforme le faisceau d'électrons et modifie son énergie effective : il faut donc déposer une couche mince de métallisation à la surface (or, or-palladium, carbone).

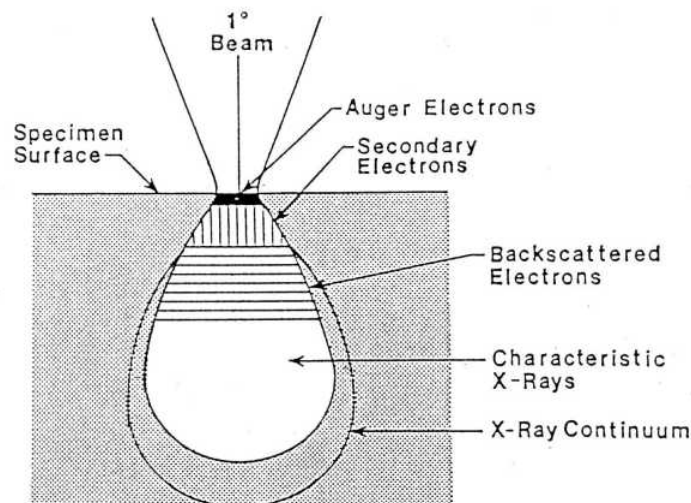


Fig.A7.7 : Domaine d'émission des diverses interactions

La figure A7.7 schématise le domaine d'émission de ces différentes particules et de ces rayonnements.

IV.A. Images en électrons secondaires (SEI)

Les électrons secondaires (d'énergie d'environ quelques dizaines d'eV) émis en chaque point sous l'impact du faisceau (d'un diamètre de l'ordre de quelques nm) sont collectés (grâce à un champ électrique positif de l'ordre de 500 V) sur un scintillateur (figure A7.8). Les photons produits sont transmis à l'aide d'une fibre optique jusqu'à la couche sensible d'un photomultiplicateur situé à l'extérieur du système et le signal, ainsi amplifié, module la brillance de l'oscilloscope cathodique.

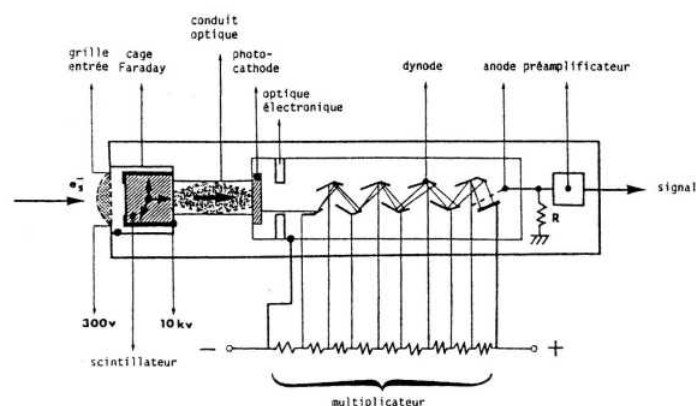


Fig.A7.8 : Détection des électrons secondaires

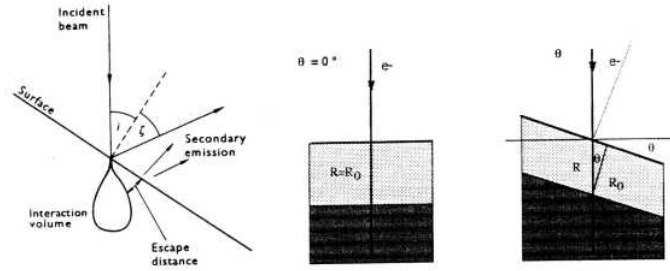


Fig.A7.9 : Réduction de la distance d'échappement pour une surface inclinée

Le rendement d'émission des électrons secondaires (ES) (produits sur une profondeur inférieure à 5 nm) est fonction du numéro atomique des atomes constitutifs du spécimen, mais surtout de l'angle entre le faisceau incident et la surface analysée (figure A7.9) : en effet, si R_0 est la profondeur maxi d'échappement des ES à incidence normale et si la surface est « tiltée » d'un angle θ , alors la longueur de parcours efficace des primaires dans l'échantillon augmente et devient :

$$R = \frac{R_0}{\cos \theta} \quad [A7-1]$$

Comme la vitesse de production des ES est constante le long du trajet, une surface inclinée apparaîtra plus claire sur l'image : le signal S sera relié à S_0 à incidence normale par,

$$S = \frac{S_0}{\cos \theta} \quad [A7-2]$$

et, en dérivant :

$$\frac{dS}{d\theta} = \frac{S_0}{\cos^2 \theta} \cdot \sin \theta \cdot \frac{dS}{S} = \frac{\frac{S_0}{\cos^2 \theta} \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot \cos \theta}{S_0} = \tan \theta \cdot d\theta \quad [A7-3]$$

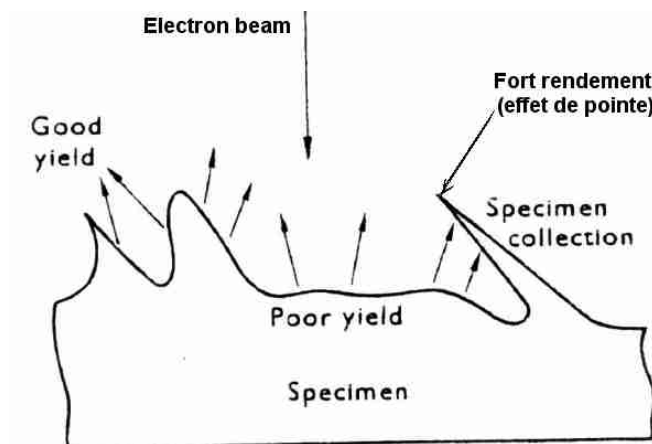


Fig.A7.10 : Effet des irrégularités de surface sur le rendement d'émission des électrons secondaires

La plus faible différence d'inclinaison détectable à l'oeil (variation de contraste de 5 %) est alors de l'ordre de $d\theta = 1^\circ$ pour $\theta \sim 60^\circ$. L'image obtenue sera donc représentative de l'état de surface (topographie) de l'échantillon (figure A7.10). On atteint des résolutions de l'ordre de quelques nm.

IV.B. Images en rétrodiffusés (BEI)

IV.B.1. Suppression de la polarisation

Ce que l'on observe en SEI est en fait une série de changements de pentes au niveau du spécimen, et il est parfois difficile de définir sans ambiguïté si un motif est en relief ou en creux. Cependant l'échantillon émet également des électrons rétrodiffusés, dont l'énergie est de l'ordre de grandeur de celle des électrons incidents : ils se déplacent donc en ligne droite. Si l'on supprime la polarisation du collecteur, ils sont pratiquement les seuls à atteindre le détecteur : on visualise alors nettement le relief de l'échantillon (on observe l'équivalent d'une image en éclairage rasant, le détecteur se trouvant en général approximativement dans le plan de l'échantillon).

IV.B.2. Utilisation d'un détecteur spécifique

Les rétrodiffusés étant énergétiques, ils peuvent être détectés à partir de la formation de paires électrons-trous dans un cristal semi-conducteur (figure A7.11.a). L'intérêt de ces détecteurs à semi-conducteurs vient essentiellement de la possibilité de les associer par paires (situées juste sous les pièces polaires) et par traitement du signal (figure A7.11.b), d'amplifier ou au contraire supprimer le contraste topographique.

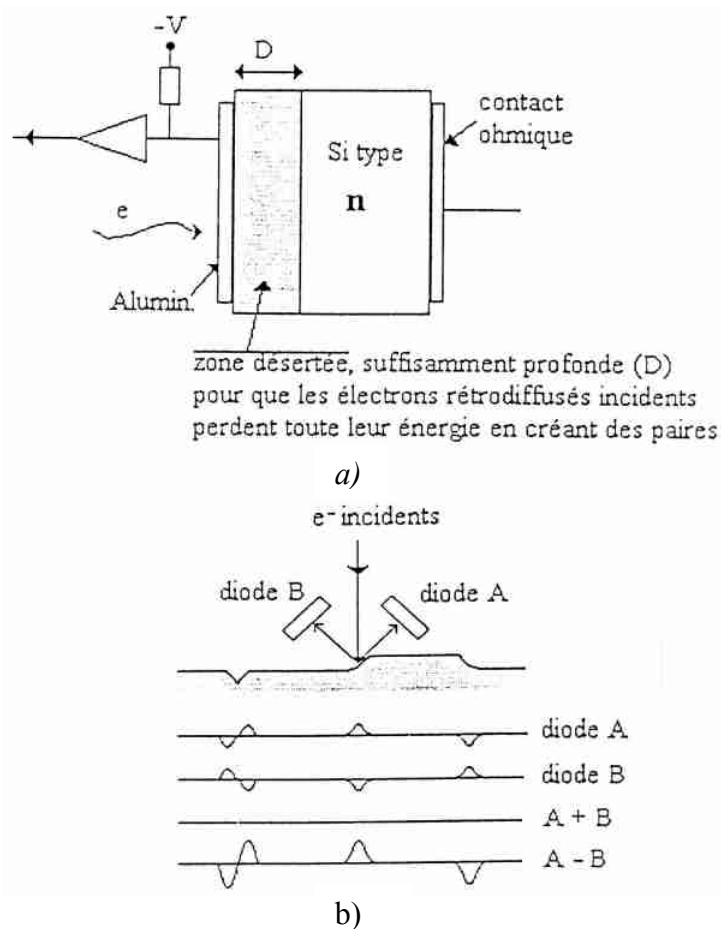


Fig.A7.11 : Utilisation d'un détecteur spécifique : a) Détection des rétrodiffusés, b) Traitement des rétrodiffusés.

Le rendement d'émission des rétrodiffusés est proportionnel à la racine carrée de Z ($Z = n^\circ$ atomique) et relativement peu sensible à l'inclinaison de la surface de l'échantillon, du moins pour des angles pas trop importants: on peut ainsi obtenir des images en contraste de composition, en particulier avec des échantillons polis

V. Spécificités du MEB

- Utilisation simple, peu de contraintes pour la préparation de l'échantillon ; cependant celui-ci doit être conducteur électrique (ou rendu conducteur par dépôt d'une couche mince d'or ou de graphite) afin d'éviter l'accumulation de charges,
- Grande profondeur de champ en comparaison avec le microscope optique (dans la gamme des grossissements où une telle comparaison peut être faite),
- Matériel assez courant malgré un coût relativement élevé,
- Très efficace pour la détection de défauts tels que trous, fissures, amas. - Donne accès à la microanalyse.

ANNEXE VIII

Analyse Thermique Différentielle (ATD) **Analyse Thermo-Gravimétrie (ATG)**

C'est l'œuvre de Le Chatelier en 1887, avec ses recherches sur les argiles, qui attira l'attention générale sur l'intérêt de l'analyse thermique. L'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie permettent l'étude des comportements thermodynamiques des matériaux et sont utilisés simultanément.

Il convient de préciser que la méthode est destructrice pour l'échantillon car un broyage fin, dans un mortier en agate, du matériau est indispensable.

I. Analyse Thermo Gravimétrie (ATG)

Cette méthode d'analyse permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon au cours de son chauffage.

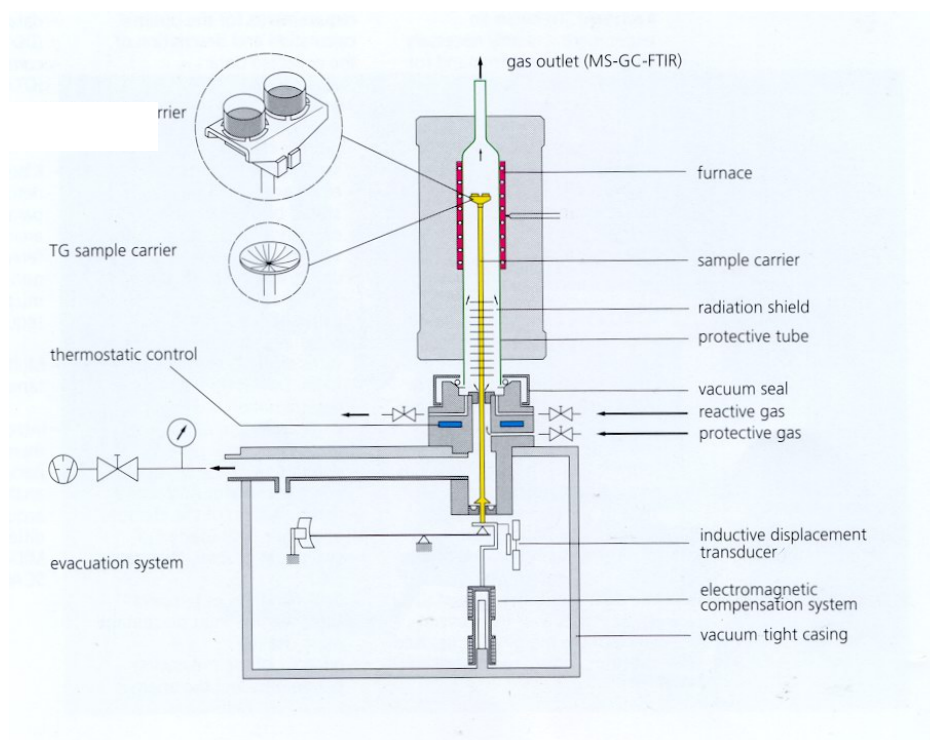


Fig.A8.1 : Appareil d'analyse thermique différentielle couplé à une thermogravimétrie.

La figure A8.1 montre le dispositif d'analyse thermique différentielle couplé à une thermogravimétrie.

II. Analyse Thermique Différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle (ATD) a été imaginée par Roberts-Austen en 1899. Le principe de cette méthode consiste à suivre l'évolution de la différence de température (ΔT)

entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte, c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques (transformations allotropiques, températures de fusion, de décomposition ...) dans le domaine de température étudié.

L'analyse thermique est la première méthode physique qui fut utilisée pour la recherche et la détection des changements de phases au cours de l'évolution d'un système chimique par variation de température. C'est une méthode calorimétrique, puisqu'elle met à profit les effets thermiques, positifs ou négatifs selon les cas, qui accompagnent ces changements.

Pour les mélanges, une détection des constituants n'est pas toujours réalisable car de nombreuses limitations empêchent l'ATD d'être une méthode générale d'analyse quantitative:

- chevauchement des accidents caractéristiques,
- réactions chimiques entre constituants solides du mélange,
- apparition d'une phase liquide qui entraîne une réaction secondaire avec les autres corps,
- influence de certaines impuretés sur la forme et la position des accidents.

L'intérêt de l'ATD pour l'étude des matériaux tels que les céramiques porte sur trois points essentiels :

- La mise en évidence des phénomènes de transition de phases.
- L'identification des phases cristallines mises en jeu après interprétation des phénomènes endothermiques ou exothermiques enregistrés à des températures caractéristiques.
- L'évaluation de la température de cuisson du matériau étudié en fonction des phases apparues.

L'ATD s'appuie sur la mesure de la chaleur libérée ou absorbée par la matière au cours des transformations physico-chimiques.

En dehors de l'aspect identification des espèces, l'ATD rend des services dans l'étude des comportements des minéraux vis-à-vis d'un flux de chaleur. Les changements de structure sont ainsi mis en évidence par recoupement avec les autres méthodes physico-chimiques (notamment la Diffraction de rayons X avant et après ATD).

ANNEXE IX

Diffraction des Rayons X sur poudre

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace.

La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres ...) des produits cristallisés.

I. Historique

A la suite de la découverte des rayons X par Röntgen en 1895, les premières applications ont été tournées vers l'étude des cristaux car on espérait mettre en évidence les atomes constitutifs des molécules et confirmer ainsi la justesse du nombre d'Avogadro.

En 1912 le physicien Laue détermine grâce à un réseau cristallin la longueur d'onde de rayons X. Il devint donc possible de faire l'inverse, c'est-à-dire de déterminer les distances entre les atomes grâce à ces mêmes rayons. La plupart des scientifiques du début du siècle dont Pasteur utilisèrent ainsi les rayons X pour étudier les corps cristallisés.

II. Principe

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses. Les plans contiennent les atomes : certains plans contiennent bien plus d'atomes que d'autres en fonction de la formule chimique du matériau. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d) selon la nature du cristal ou du minéral considéré. Trois ou quatre distances réticulaires bien choisies permettent une reconstitution du réseau cristallin du minéral (figure A9.1).

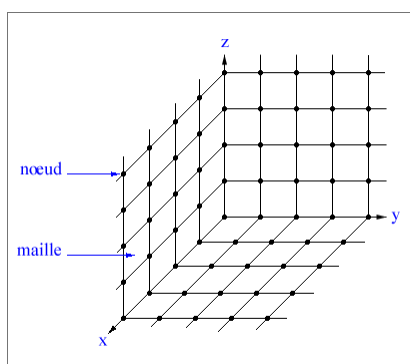


Fig.A9.1 : Organisation tripériodique d'un cristal.

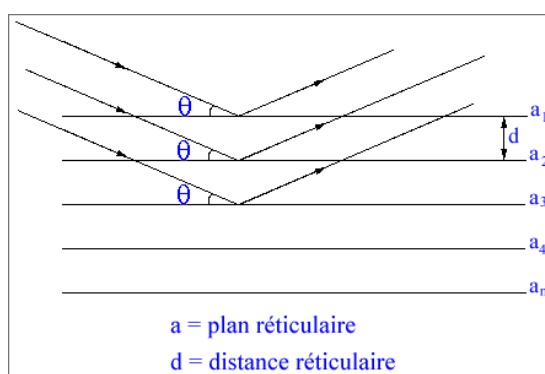


Fig.A9.2 : Principe de la loi de Wulff-Bragg.

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires (de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites fentes d'un réseau en optique). Cette réfraction est d'autant plus intense que le plan est « dense » c'est-à-dire riche en atomes.

La théorie a été élaborée concomitamment par W.L. Bragg et G. Wulff : on l'appelle la **relation de Wulff-Bragg** (figure A9.2). Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plan (h,k,l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ dit angle de Bragg tel que :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad [A9-1]$$

Les phénomènes d'interférence entre les différents ordres de diffraction vont permettre que l'énergie des rayons X diffractés soit suffisante pour être détectée.

Pour effectuer les mesures, l'appareil de base est un goniomètre. Il diffère peu des goniomètres classiques qui servent à mesurer les angles entre les plans des faces cristallines (les angles dièdres) si ce n'est la présence d'une source de rayons X (les rayons utilisés ont généralement une longueur d'onde de l'ordre de 0,5 à 2 Å) et d'un détecteur ou d'un film photographique.

III. Les différentes méthodes de diffraction des rayons X

Selon la nature du renseignement que l'on désire obtenir - identification minéralogique simple ou structure cristalline - et selon la nature du matériau, différentes analyses sont possibles. Les méthodes diffèrent selon qu'elles utilisent des rayons X polychromatiques ou monochromatiques.

III.A. La méthode Laüé

Elle utilise un petit cristal ou une section plane dans un cristal sur lesquels tombe le faisceau polychromatique de rayons X. Le cristal est immobile et l'interaction des rayons X avec les plans réticulaires fait que certaines incidences satisfont à la relation de Wulff-Bragg. Les rayons diffractés forment des tâches : elles permettent de mettre en évidence la symétrie cristalline.

III.B. La méthode des poudres ou de Debye-Scherrer

C'est la méthode la plus utilisée lorsque le matériau est réductible à une fine poudre (les grains sont de l'ordre de 0,01 mm), ce qui est presque toujours possible.

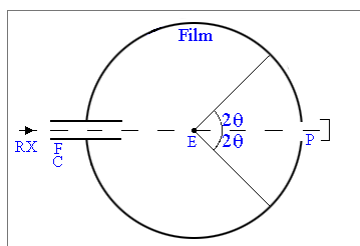
On fait tomber le faisceau de rayons X qui est ici monochromatique sur la poudre microcristalline disposée sur une petite baguette de verre, dans un petit capillaire ou encore étalée sur une lame mince spéciale.

L'hypothèse de base est que parmi tous les petits cristaux présents (en principe non orientés) il s'en trouvera suffisamment pour présenter des faces cristallines telles que des diffractions pourront se faire selon l'angle 2θ de Bragg.

Selon les appareils, on enregistrera donc les rayons diffractés sur un film photographique avec une chambre cylindrique ou on obtiendra un diffractogramme par l'intermédiaire d'un compteur de rayons X (Geiger-Muller) qui détectera les rayons diffractés et leur différente intensité.

Avec une chambre circulaire de Debye-Scherrer (figure A9.3), on obtient sur le film des anneaux concentriques dont chacun représente une distance réticulaire. Sur le

diffractogramme, on obtient une succession de « pics » correspondant à des angles précis : chacun de ces pics correspond à une distance réticulaire.



F, C = fente, collimateur du rayonnement X
E = place de l'échantillon
P = puits d'absorption des rayons X

Fig.A9.3 : Principe de la chambre de Debye-Scherrer.

III.C. La méthode du cristal tournant

Pour cette méthode, il faut disposer d'un monocristal. Ce dernier, de petite taille, est placé au centre de la chambre. Il tourne autour de son axe et reçoit le faisceau incident de rayons X monochromatique. Chaque rayon diffracté se traduit par l'apparition d'une tâche sur la plaque photographique. On peut ainsi étudier le réseau cristallin.

III.D. Autres méthodes

La possibilité de détection annulaire (et non plus circulaire comme dans le goniomètre) ainsi que l'augmentation considérable de la puissance du tube à rayons X (« haute brillance » : 60 kV, 200 mA) a donné naissance à des nouveaux diffractomètres très performants permettant d'analyser très peu de matière. Le modèle « Rigaku » est particulièrement recommandé pour l'analyse des quantités de l'ordre du milligramme ou des surfaces de l'ordre de 30 μm^2 .

IV. Obtention des résultats

Les différentes distances réticulaires des milliers de minéraux naturels ou artificiels sont disponibles sous forme de fiches, de recueils de fiches ou sur CD-ROM. Ils ont été élaborés par l'ASTM (American Society for Testing Materials) et constituent la référence : plusieurs milliers de minéraux sont ainsi décrits avec toutes leurs distances réticulaires.

L'identification se fait manuellement (on « indexe » les pics) ou maintenant automatiquement par les logiciels d'identification et les banques de données de références ASTM, appelés maintenant JCPDS.



Fig.A9.4 : Diagramme de Debye-Scherrer sur film.

Les différents anneaux correspondent aux pics obtenus avec le diffractomètre (figure A9.4). Ils indiquent une valeur de distance réticulaire. Les difficultés d'application de la méthode sont liées :

- à la nécessité de prélever suffisamment de matière (et qui soit représentative) ;
- à la présence de plusieurs produits : les mélanges sont toujours difficiles à analyser car les « pics » caractéristiques peuvent se confondre ;
- à certains effets de matrice ou de structure (argiles par exemple) qui peuvent perturber l'analyse diffractométrique.

ANNEXE X

Spectrométrie à Dispersion d'Energie (EDS)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est souvent associé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) permettant une microanalyse quantitative.

L'amplitude du signal délivré par certains détecteurs est proportionnelle à l'énergie des particules incidentes. Ces détecteurs peuvent donc, en principe, servir à mesurer l'énergie d'un rayonnement, donc à faire de la spectrométrie.

I. Relation entre résolution et statistique de détection

La résolution est liée à la statistique des événements de détection contribuant à une impulsion de comptage. Soit un photon incident d'énergie E_0 sur un détecteur de seuil moyen W_m . Le nombre moyen d'événements produits (émission d'électrons ou de photons lumineux) est :

$$N_m = \frac{E_0}{W_m} \quad [A10-1]$$

Le nombre réel N d'événements par photon fluctue statistiquement autour de la valeur moyenne N_m , la fluctuation relative étant d'autant plus faible que N_m est plus grand, donc que le seuil W_m est plus faible.

Si les excitations dues à un photon sont considérées comme événements indépendants, leur nombre suit une distribution centrée autour de N_m et dont la largeur à mi-hauteur est :

$$\delta N = 2,35 \times \sqrt{N_m} \quad [A10-2]$$

Une certaine interdépendance entre les excitations se traduit en réalité par une statistique plus favorable exprimée par le facteur de Fano ($F=0,115$ à $0,135$). La largeur à mi-hauteur devient :

$$\delta N = 2,35 \times \sqrt{F \times N_m} \quad [A10-3]$$

La mesure de l'énergie des photons est donnée par la hauteur des impulsions qu'ils produisent, donc est proportionnelle à N . Elle suit donc également une distribution centrée autour d'une énergie moyenne :

$$E_m = \frac{N_m}{W_m} \quad [A10-4]$$

qu'on peut assimiler à l'énergie incidente effective E_0 ; sa largeur à mi-hauteur δE_d représente la résolution intrinsèque d'un détecteur :

$$\delta E_d = 2,35 \times \sqrt{F \times E_0 \times W_m} \quad [A10-5]$$

La résolution réelle du détecteur est affectée par le bruit du circuit électrique qu'on peut exprimer par une largeur à mi-hauteur de bruit δE_b , ce qui conduit à la résolution en énergie du détecteur complet :

$$\delta E = \sqrt{(\delta E_d)^2 + (\delta E_b)^2} \quad [A10-6]$$

La résolution absolue est meilleure à faible énergie (raies d'éléments légers) qu'à grande énergie (raies d'éléments lourds) ; la résolution relative varie en sens inverse.

Les détecteurs à semi-conducteur ont un seuil de détection assez bas pour donner une résolution suffisante comme spectromètre.

Dans la gamme des rayons X, le meilleur résultat est actuellement obtenu par le détecteur Si(Li) ($W_m=3,8\text{eV}$). Le bruit croît avec la capacité de la diode, ce qui conduit à préférer des détecteurs de faible surface dans des applications où la résolution prime la sensibilité.

Les détecteurs autres que ceux à semi-conducteur ne peuvent pas servir de spectromètre ; mais la relation entre l'amplitude des impulsions et l'énergie des photons est utilisée pour faire de la discrimination d'énergie.

II. Spectromètre à semi-conducteur silicium-lithium

II.A. Résolution

Avec une diode de 12mm^2 le bruit est de l'ordre de $\delta E_b \cong 100\text{eV}$. Le spectromètre correspondant a une résolution de 160eV pour Mn- K_α ($E=5894\text{eV}$), alors que sa résolution intrinsèque en absence de bruit électrique aurait été de 124eV .

II.B. Efficacité et rapport signal sur bruit

L'efficacité du spectromètre Si(Li) est pratiquement égale à 100% sur une gamme d'énergie étendue, allant de 2 à 20 keV.

Le rapport signal/bruit est moins bon que celui d'un spectromètre à cristal dispersif, divisé par un facteur 2 à 10 par rapport à ce dernier.

II.C. Effets parasites introduits par le spectromètre – Pic d'échappement

L'effet du pic d'échappement se rencontre dans tous les détecteurs à ionisation. Lorsque l'énergie E_0 d'un rayonnement incident monochromatique est supérieure à l'énergie d'excitation W_K du niveau K des atomes du détecteur, un certain nombre de photons induisent l'émission du rayonnement K de ces atomes.

Une partie des photons secondaires ainsi produits s'échappent sans produire d'effet de détection, un élément étant relativement transparent à son propre rayonnement K ; leur énergie E'_K est alors perdue pour la mesure. Pour le détecteur tout se passe comme s'il y avait deux énergies de photons incidents, E_0 et $E_0 - E'_K$. On observe donc deux pics de distribution d'énergie, un pic normal centré sur E_0 et un pic plus large, appelé **pic d'échappement**, centré sur $E_0 - E'_K$.

Ce phénomène ne devient gênant que lorsque l'intensité d'émission secondaire est importante. Cela suppose d'une part une grande section efficace d'ionisation K , donc une énergie E_0 supérieure et voisine de W_K d'éléments du détecteur. D'autre part, le rendement de fluorescence doit être élevé, c'est-à-dire que les atomes doivent être relativement lourds, ce qui n'est pas le cas du détecteur Si(Li).

II.D. Mise en œuvre pratique de la spectrométrie par détecteur Si(Li)

L'amplificateur associé au détecteur délivre des impulsions dont la hauteur est proportionnelle à l'énergie des photons qui les ont produites. Il s'agit de sélectionner ces impulsions suivant leur amplitude. C'est la tâche de l'analyseur multicanal (AMC). Dans un tel appareil, un convertisseur analogique-numérique affecte à chaque impulsion un nombre de 1 à N proportionnel à son amplitude ; ce nombre constitue la représentation numérique de l'énergie du photon.

L'AMC comporte N canaux (couramment 2048 ou 4096) qui répondent à des nombres linéairement croissants de 1 à N . Toutes les impulsions affectées d'un nombre N sont mises en mémoire dans le canal N correspondant. An bout d'un certain temps de comptage, le contenu des canaux représente le spectre d'énergie sous forme d'un histogramme qui est directement visualisé sur un écran vidéo.

L'AMC est couplé à un ordinateur qui assure le traitement de l'information contenue dans l'histogramme : identification des pics caractéristiques par comparaison aux spectres théoriques des éléments mis en mémoire ; mesure de l'intensité dans une fenêtre d'intégration donnée ; déconvolution de pics superposés en leurs courbes gaussiennes respectives ; correction de matrice pour l'analyse quantitative etc. La vidéo couleur apporte encore plus de clarté à la visualisation du spectre.

III. Comparaison des spectromètres de rayons X

Le tableau A10.1 résume quelques caractéristiques des spectromètres de rayons X. La mise au point de nouveaux semi-conducteurs encore plus performants que Si(Li) pourrait conduire à une amélioration des performances du spectromètre à dispersion d'énergie. L'apparition de détecteurs pouvant fonctionner à la température ambiante supprimerait la servitude d'alimentation permanente en azote liquide. Par contre la technique des spectromètres à cristal analyseur semble arrivée à son niveau maximum.

Spectromètre	Résolution (K_{α} -Mn)	Efficacité	Rapport signal/bruit	Limite de Z	Taux de comptage maximum
Dispersion angulaire	20eV	10^{-3} - 10^{-2}	10^3	4-Be	10^6 (par élément)
Dispersion énergie Si(Li)	160eV	1	10^2	9-F (5-B sans fenêtre)	10^5 (tout le spectre)

Tab.A10. 1 : Caractéristiques principales de spectromètres à rayons X.

Les valeurs sont indicatives et correspondent à des rayonnements K d'éléments moyens et à des conditions standard. Elles peuvent varier dans de fortes proportions suivant l'utilisation.

ANNEXE XI

Calorimétrie Différentielle à Balayage (Differential Scanning Calorimetry) (DSC)

I. Principe de l'appareillage

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique utilisée pour étudier les transitions thermiques d'un matériau. On trouve comme transition thermique, la cristallisation, la fusion ou encore la transition vitreuse.

Dispositif d'un calorimètre différentiel à balayage (figure A11.1):

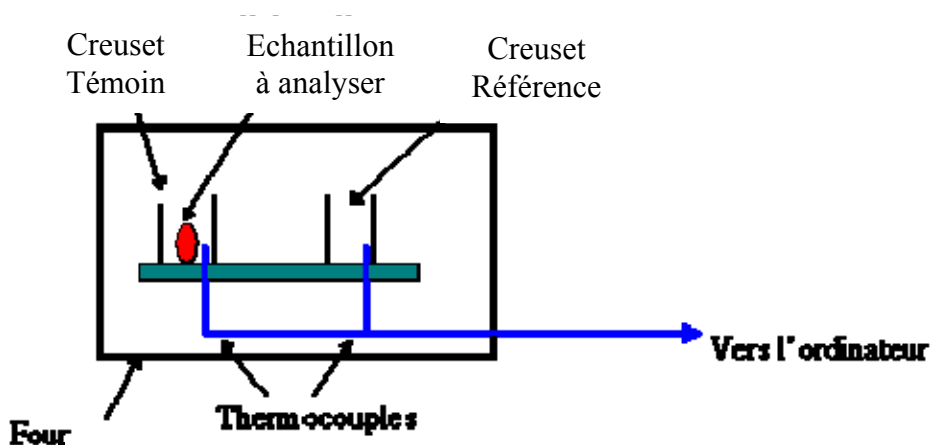


Fig.A11.1 : Dispositif d'un appareillage DSC.

Il y a deux creusets :

- le creuset témoin dans lequel on insert l'échantillon à étudier,
- le creuset de référence, laissé vide.

Les deux creusets se trouvent dans une enceinte (four) parfaitement hermétique.

Chaque creuset contient un thermocouple relié à un ordinateur. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence et les convertit en flux de chaleur.

Les deux creusets ne sont pas à la même température :

L'échantillon représente de la matière supplémentaire dans le creuset témoin par rapport au creuset de référence. La présence de cette matière supplémentaire et son « inertie thermique » (plus il y a de la matière, plus il faudra du temps pour chauffer) font que le creuset témoin ne sera pas à la même température que le creuset de référence.

Lors d'une manipulation DSC, on mesure la quantité de chaleur supplémentaire à fournir au creuset témoin.

II. Interprétation d'une courbe de DSC

II.A. Capacité de chaleur (C_p)

Si l'on trace la chaleur absorbée par l'échantillon en fonction de la température, au début où nous commençons à chauffer, on obtient (figure A11.2) :

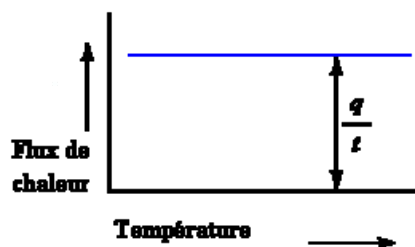


Fig.A11.2 : Flux de chaleur en fonction de la température.

Le flux de chaleur est donné en unités de chaleur q par unité de temps t . La vitesse de chauffage est l'augmentation de la température par unité de temps t .

$$\frac{\text{Chaleur}}{\text{Temps}} = \frac{q}{t} = \text{Flux de chaleur} \quad [\text{A11-1}]$$

$$\frac{\text{Augmentation de la Température}}{\text{Temps}} = \frac{\Delta T}{t} = \text{Vitesse de chauffage} \quad [\text{A11-2}]$$

Si l'on divise le flux de chaleur q/t par la montée en température T/t , nous obtenons la chaleur supplémentaire fournie, divisée par l'augmentation de la température.

$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T} = C_p = \text{Capacité de chaleur} \quad [\text{A11-3}]$$

La capacité de chaleur, quantité de chaleur nécessaire pour augmenter la température d'un gramme de matériau d'un degré, est obtenue en divisant la chaleur fournie par l'augmentation résultante de température.

II.B. Température de transition vitreuse (T_g)

Au-delà de la capacité de chaleur, la DSC nous renseigne sur la température de transition vitreuse. En effet, lorsque l'on chauffe un peu plus l'échantillon contenu dans le creuset témoin, on peut, en fonction de la nature de l'échantillon, constater le phénomène suivant (figure A11.3):

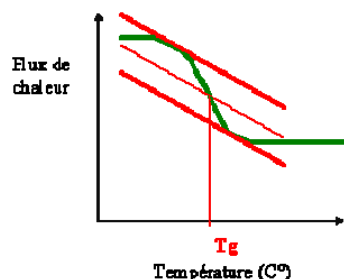


Fig.A11.3 : Flux de chaleur en fonction de la température lors d'une transition vitreuse.

Cela se traduit par une augmentation du flux de chaleur et par une augmentation de la capacité de chaleur de l'échantillon.

II.C. Cristallisation

Le phénomène de cristallisation se traduit par une augmentation soudaine du flux de chaleur en fonction de la température. La température au point le plus haut est appelée température de cristallisation T_c .

Il est également possible de mesurer l'aire du pic qui est la valeur de la chaleur latente de cristallisation de l'échantillon (figure A11.4).

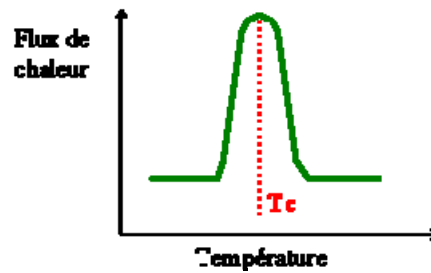


Fig.A11.4 : Flux de chaleur en fonction de la température lors d'une cristallisation.

Cette augmentation de flux de chaleur nous montre que le matériau peut cristalliser. Dans le cas d'un matériau amorphe, on ne peut visualiser de pic de cristallisation.

En outre, parce que le matériau dégage de la chaleur quand il se cristallise, nous appelons la cristallisation une transition exothermique.

II.D. Fusion

La chaleur peut permettre à des cristaux de se former dans un matériau, mais trop de chaleur peut conduire à leur démantèlement. Si nous continuons à chauffer notre matériau après son point de cristallisation T_c , nous atteindrons, en fonction du matériau, une transition thermique appelée fusion.

Il existe une chaleur latente de fusion aussi bien qu'il existe une chaleur latente de cristallisation.

La fusion est une transformation du premier ordre, cela signifie que l'on atteint la température de fusion du matériau, la température s'élèvera à partir de l'instant où tous les cristaux auront fondus.

Cette absorption de chaleur pendant la fusion (baisse de température au niveau du thermocouple du creuset témoin) se traduit par un grand creux sur la représentation graphique de DSC (figure A11.5) :

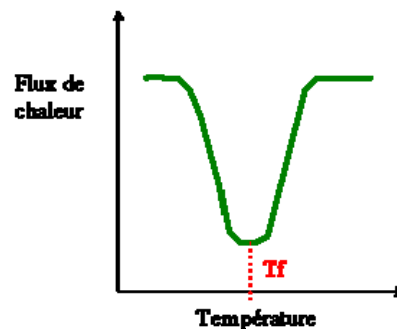


Fig.A11.5 : Flux de chaleur en fonction de la température lors d'une fusion.

Ainsi, nous pouvons mesurer la chaleur latente de fusion en mesurant l'aire de ce creux. La température la plus basse du creux est appelée température de fonte T_f . Cette fois, le système donne de l'énergie pour permettre la fonte du matériau, c'est une transition endothermique.

II.E. Synthèse

Lors de l'étude d'un échantillon pouvant présenter les différentes transformations présentées précédemment, la courbe de DSC ressemble généralement à celle présentée figure A11.6.

Le pic de cristallisation et le creux de fusion apparaîtront seulement pour les matériaux qui peuvent former des cristaux. Les matériaux complètement amorphes ne montreront ni cristallisation ni fusion.

A la différence de la cristallisation et de la fusion, la transition vitreuse ne se traduit ni par un pic ni par un creux. Cela est dû au fait que lors de cette transition, il n'y a ni chaleur latente dégagée ni absorbée.

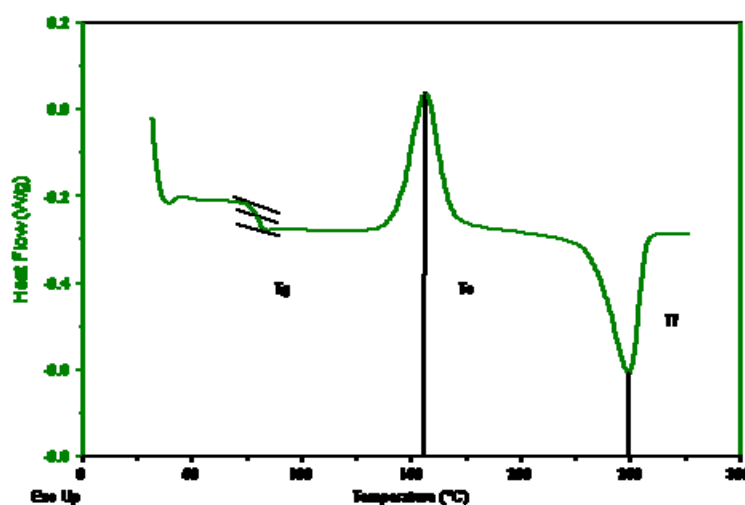


Fig.A11.6 : Synthèse des différentes transformations.

A la température de transition vitreuse, il n'y a qu'un changement de la capacité de chaleur, ce qui signifie qu'il n'y a aucune chaleur latente impliquée : la transition vitreuse est appelée transformation du second ordre. Les transitions comme fusion et cristallisation, qui ont des chaleurs latentes, sont des transformations du premier ordre.

II.F. Pourcentage de cristallinité

Dans le cas de matériau à la fois amorphe et cristallin, il est intéressant de déterminer le pourcentage de cristallinité, déterminé à partir de la chaleur latente de fusion.

Dans un premier temps, il faut déterminer l'aire du grand creux de fusion. La courbe est un tracé d'écoulement de chaleur par gramme de matière, en fonction de la température.

Le flux de chaleur est un flux dégagé par seconde, ainsi, l'aire du creux est donnée par :

$$\text{Aire} = \frac{\text{Chaleur} \times \text{Température}}{\text{Temps} \times \text{Masse}} = \frac{\text{Joule} \times \text{Kelvin}}{\text{Seconde} \times \text{Gramme}} = \frac{J \times K}{s \times g} \quad [\text{A11-4}]$$

En règle générale, on divise l'aire par la vitesse de chauffe de la machine DSC. L'unité de la vitesse de chauffage est le $K.s^{-1}$.

Ainsi, l'expression devient :

$$\frac{\text{Aire}}{\text{Vitesse de chauffe}} = \frac{\frac{J \times K}{s \times g}}{\frac{K}{s}} = \frac{J}{g} \quad [\text{A11-5}]$$

L'expression est maintenant en J.g^{-1} . Mais connaissant la masse de l'échantillon, on en déduit la chaleur dégagée lors de la fusion :

$$\left(\frac{J}{g} \right) \times g = J \quad [\text{A11-6}]$$

En déterminant de la même façon l'aire du pic de cristallisation, on en déduit la chaleur totale absorbée lors de la cristallisation.

Soit $H_{f \text{ totale}}$ la chaleur totale dégagée lors de la fusion et $H_{c \text{ totale}}$ la chaleur absorbée lors de la cristallisation :

On détermine par soustraction de ces termes, H' , qui est la chaleur dégagée par la partie de l'échantillon qui était déjà à l'état cristallin avant que nous chauffions l'échantillon au dessus de la température de cristallisation.

$$H_{f \text{ totale}} - H_{c \text{ totale}} = H' \quad [\text{A11-7}]$$

A partir de H' , on peut déterminer le pourcentage de cristallinité, en divisant par la chaleur spécifique de fonte H_f , c'est-à-dire par la quantité de chaleur dégagée par une certaine quantité de l'échantillon.

H' est en Joules et la chaleur spécifique de fonte est donnée en J.g^{-1} , ainsi nous obtiendrons une réponse en grammes que nous appellerons mc .

$$\frac{H'}{H_m^*} = mc \frac{J}{g} = g \quad [\text{A11-8}]$$

C'est la masse totale de l'échantillon qui était cristallin au-dessous de T_c .

En divisant ce nombre par la masse de notre échantillon, m_{totale} , on obtient le pourcentage de l'échantillon qui était cristallin.

$$\frac{mc}{m_{\text{totale}}} = \text{Fraction cristalline} \quad [\text{A11-9}]$$

$$\text{Fraction cristalline} \times 100 = \% \text{cristallinité} \quad [\text{A11-10}]$$

C'est aussi dans le but de déterminer le pourcentage de cristallinité que l'on utilise la DSC.

ANNEXE XII

Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X (XPS ou ESCA)

XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy

ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

La spectroscopie de photoélectrons occupe, parmi les techniques modernes d'étude de la matière une place unique par la diversité de ses applications et l'abondance des informations qu'elle apporte. Dans le cas des solides, elle offre un haut degré de sélectivité pour les couches de surface (20 à 50 Å) ce qui peut représenter un avantage ou un inconvénient selon le cas. Les potentialités de la méthode pour la caractérisation des structures et des propriétés électroniques proviennent tant de l'examen des pics et de leurs structures satellites que de l'étude des bandes de valence.

I. Principe général de la photoémission.

La spectroscopie de photoélectrons à rayonnement X analyse les électrons émis par un échantillon soumis à un rayonnement X. L'application de la loi de conservation d'énergie permet de relier l'énergie cinétique E_{cin} à l'énergie de liaison E_1 ou potentiel d'ionisation du photoélectron k :

$$h\nu + E_i^k(N) = E_f^k(N-1) + E_{cin}(k) \quad [A12-1]$$

$$\text{soit} \quad E_{cin}(k) = h\nu - E_1 \quad [A12-2]$$

$$\text{avec} \quad E_1 = (E_f^k(N-1) - E_i^k(N)) \quad [A12-3]$$

Où, E_{cin} est l'énergie cinétique du photoélectron

E_i et E_f sont les énergies totales du système dans les états initial (n électrons) et final ($N-1$ électrons) de la photoémission

$h\nu$ est l'énergie du photon ; en XPS des rayons X d'énergie assez faible sont utilisés (Al-K α =1486,6eV ; Mg-K α =1253,6eV).

Les spectres fournissent la distribution énergétique des photoélectrons. L'observation d'un pic résulte de l'existence d'un état final ionisé de l'état initial par une quantité définie comme étant l'énergie de liaison E_1 de l'électron.

Le principe de la mesure consiste à déterminer l'énergie cinétique du photoélectron. Tous les éléments, à partir du lithium, peuvent être analysés.

Après la photoionisation, le système final ionisé peut retourner à l'état fondamental selon deux processus :

- l'effet Auger: un électron d'une orbitale plus externe comble la vacance laissée par le photoélectron et communique l'énergie libérée à un électron plus externe, éjecté à son tour de l'ion.
- la fluorescence X: un électron d'une orbitale plus externe comble, là aussi, la vacance laissée par le photoélectron; cette désexcitation du système se traduit par l'émission de rayons X.

L'effet Auger se rencontre le plus souvent pour les atomes légers ($Z < 35$) tandis que la fluorescence X est plus probable pour les atomes lourds.

II. Mesure expérimentale d'énergie de liaison.

La dispersion des valeurs reportées pour les énergies de liaison des niveaux électroniques de composés semblables est souvent importante [MAD77, MIZ78]; cette observation met en évidence la difficulté de mesurer des énergies de liaison absolues principalement dans le cas de composés non conducteurs.

Pour un conducteur, en contact électrique avec le spectromètre, la situation est simplifiée par l'égalisation des niveaux de Fermi, qui sont utilisés comme niveau de référence (figure A12.1a).

$$E_1 = h\nu - E_{\text{cin}} - \Phi_{\text{spectromètre}} \quad [\text{A12-4}]$$

Mentionnons que $\Phi_{\text{spectromètre}}$ est une constante; on l'élimine facilement en observant la densité d'états au niveau de Fermi et en fixant le zéro de l'échelle d'énergie.

Le problème posé par les échantillons isolants est double [BAR83a, BAR83b, LEW80] (figure A12.1b):

- la création d'une charge résiduelle et non homogène à la surface de l'échantillon suite à la photoionisation, élargit les pics et les déplace vers des énergies de liaison apparentes plus élevées. Un flux d'électrons de faible énergie, produit par un canon (flood gun), uniformise et diminue cette charge, mais le point de neutralisation est difficilement déterminé, et l'échantillon se charge généralement négativement.
- les niveaux de Fermi de l'échantillon et du spectromètre ne sont pas en équilibre; il s'en suit une différence entre la valeur d'énergie de liaison mesurée dans le spectromètre (E_1 mesurée) et la valeur réelle dans l'échantillon (E_1 exacte):

Dans le spectromètre :

$$E_1 \text{ mesurée} = h\nu - E_{\text{cin}} - \Phi_{\text{spectromètre}} \quad [\text{A12-5}]$$

Par rapport à l'échantillon :

$$E_1 \text{ exacte} = h\nu - E_{\text{cin}} - \Phi_{\text{échantillon}} + \Phi^* \quad [\text{A12-6}]$$

$$E_1 \text{ exacte} - E_1 \text{ mesurée} = \Phi^* - \Phi_{\text{échantillon}} + \Phi_{\text{spectromètre}} = \Phi^* + \Phi_{\text{contact}} \quad [\text{A12-7}]$$

Φ^* est l'énergie nécessaire pour amener l'électron du niveau du vide de l'échantillon au niveau du vide du spectromètre:

$$\Phi_{\text{contact}} = \Phi_{\text{spectromètre}} - \Phi_{\text{échantillon}} \quad [\text{A12-8}]$$

L'énergie de liaison mesurée diffère de l'énergie de liaison dans l'échantillon par des grandeurs dépendant de l'échantillon et des conditions expérimentales. Il est donc nécessaire d'opérer par calibrage interne. Les expérimentateurs se réfèrent fréquemment à la raie 1s du carbone de contamination posée à 284,6eV mais cette valeur peut fluctuer selon le spectromètre, le support utilisé...; d'autres calibrages sont utilisés tel le dépôt d'un film mince d'or ou l'addition d'un composé inerte (hexatriacontane).

Le calibrage des échantillons isolants est donc un problème complexe dont on peut s'affranchir au mieux en effectuant des études comparatives avec des travaux réalisés selon la même systématique.

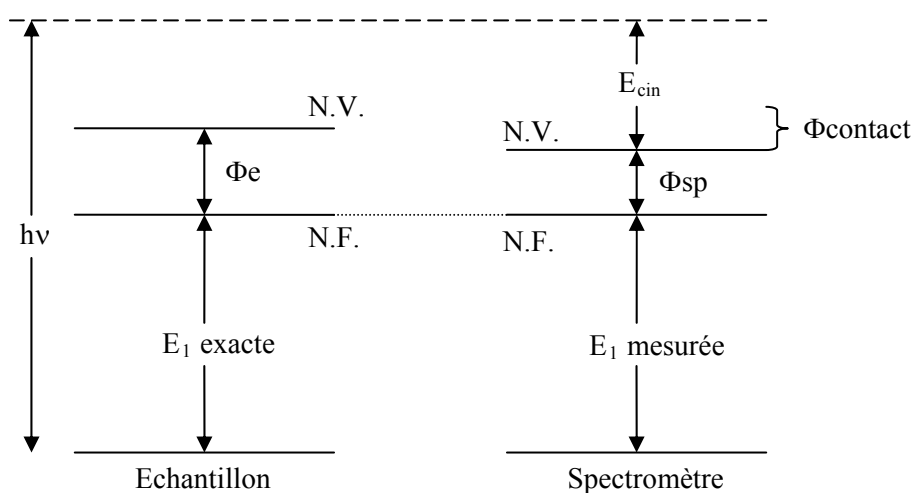
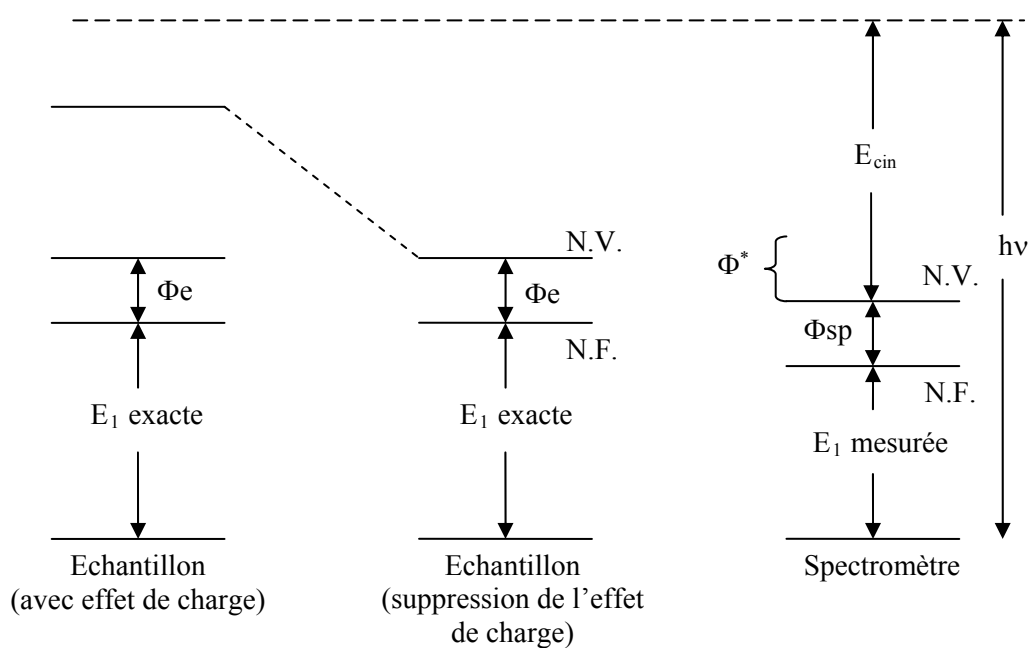
a) Echantillon conducteurb) Echantillon isolant

*Fig.A12.1: Diagrammes des niveaux d'énergie pour des expériences XPS
(NV: niveau du vide, NF: niveau de Fermi)*

a) pour un échantillon conducteur et b) pour un échantillon isolant.

III. Raies de cœur

III.A. Caractéristiques générales

Le spectre de photoélectrons induits par rayons X se divise en deux régions: le raies de cœur et la bande de valence. Les raies de cœur correspondent à l'ionisation de niveaux profonds à caractère fortement atomique. Elles émergent d'un fond continu résultant des collisions

inélastiques subies par certains électrons au cours de leur trajet dans le solide. Le nombre de pics de cœur accessibles pour un élément donné est fonction de l'énergie excitatrice; les sources généralement utilisées (Al-K_α , Mg-K_α) permettent l'analyse d'au moins une raie de cœur pour tous les éléments à partir du lithium.

Dans la deuxième rangée du tableau périodique, qui renferme les atomes constitutifs des composés organiques (carbone, azote, oxygène, fluor), seul le niveau 1s se situe dans la région des pics de cœur. Les éléments de la rangée suivante, dont le soufre et le chlore, offrent quant à eux des possibilités plus étendues. Cependant, la raie 2p est de loin la plus étudiée. Elle apparaît en effet plus fine que son homologue 2s, ce qui permet une analyse plus précise de l'énergie de liaison et une mise en évidence plus aisée de l'existence de différentes contributions.

A ce stade, il nous paraît intéressant de décrire brièvement les facteurs influençant la largeur de raie. On peut distinguer les facteurs liés à l'appareillage utilisé, et ceux qui sont intrinsèques au processus de photoémission. Ainsi, la largeur finale du signal XPS peut dépendre de la largeur de la distribution en énergie des photons incidents. La raie excitatrice K_α de l'aluminium présente des satellites $\alpha_{3,4}$ et β ; l'utilisation d'un monochromateur permet de sélectionner la raie $\text{K}_{\alpha 1,2}$ et de diminuer sensiblement sa largeur naturelle. D'autre part, la largeur de la raie résultant du processus de photoémission est reliée, par le principe d'incertitude d'Heisenberg, au temps de vie de l'état ionisé:

$$\Delta E = \hbar / \Delta t \quad [\text{A12-9}]$$

Donc plus la vacance électronique est instable (Δt petit), plus on observe un élargissement du signal. La photoionisation des couches électroniques de plus en plus profondes d'un atome conduit à des états ionisés dont le temps de vie devient de plus en plus court; il en résulte donc un élargissement graduel des raies. En conséquence, l'analyse XPS se révèle généralement la plus fructueuse pour le niveau de cœur le plus externe. Ainsi se justifie le choix de la raie 2p pour les éléments de la troisième rangée.

III.B. Déplacement chimique

La principale information tirée de l'étude d'un pic de cœur est sa position sur l'échelle d'énergie de liaison. La comparaison avec des composés de référence permet de déterminer les déplacements chimiques. Ainsi, dans le cas d'une liaison entre deux atomes d'électronégativité différente, la densité électronique de valence se trouve déplacé vers l'atome électro-attracteur.

Extraire un électron d'un environnement appauvri en électron requiert plus d'énergie. L'énergie cinétique du photoélectron issu de l'atome électropositif est donc diminuée: il apparaît sur le spectre un pic à une énergie de liaison plus élevée. Inversement, la photoionisation d'un atome polarisé négativement se traduit par un déplacement vers les faibles énergies de liaison.

Dans le tableau A12.1 sont regroupés à titre d'exemple quelques valeurs de déplacement chimique pour des dérivés sulfurés.

Le plus fréquemment, les variations de déplacement chimique sont discutées de façon qualitative sur la base de propriétés liées à l'état initial (atome porteur d'une charge plus ou moins importante par rapport à une référence neutre).

Composés	E_1 S2p _{3/2-1/2} (eV)	ΔE_1 (2p _{3/2}) (eV)
Na ₂ S	160,0 – 161,2	-4,0
Li ₂ S	160,7 – 161,9	-3,3
GeS ₂	162,8 – 164,0	-1,2
SiS ₂	163,0 - 164,2	-1,0
S₈ (référence neutre)	164,0 – 165,2	0
SO ₄ ²⁻	168,5	+4,5

Tab.A12.1 : Exemples de valeurs de déplacement chimique pour des dérivés sulfurés.

Parmi les approches théoriques développées pour estimer ces effets, la plus rigoureuse découle de la définition même de l'énergie de liaison et consiste à évaluer, pour chaque site considéré, caractérisé par un environnement chimique donné, les énergies totales des états final ionisé et initial neutre :

$$E_1 = E_f - E_i \quad [A12-10]$$

Le déplacement chimique s'exprime alors simplement comme une différence d'énergie de liaison ΔE_1 .

Toutefois, ce type de calcul qui prend en compte le phénomène de relaxation ou de réorganisation électronique de l'ion suite à la photoionisation, demeure limité à des systèmes excessivement simples et n'est que très rarement utilisé compte tenu en particulier de la difficulté d'accès aux énergies des états ionisés de cœur.

A côté de ces approches basées sur l'évaluation de l'énergie de liaison, les modèles d'évaluation qui ont été utilisés sont les modèles de potentiel [SHI73, SHI78].

Dans ce cadre, l'expression commune pour traduire le déplacement chimique du niveau d'un atome A porteur d'une charge $q_A \neq 0$ par rapport à sa position dans un atome A de charge nulle est :

$$\Delta E_1 = kq_A + V_B \quad [A12-11]$$

- le 1^{er} terme correspond à la variation d'énergie potentielle électrostatique ressentie au niveau du cœur suite à la distribution électronique différente dans les couches de valence.
- le 2^{ème} terme représente la différence dans le potentiel électrostatique résultant de la distribution de charges de tous les autres atomes dans l'environnement du site ionisé; on l'exprime souvent comme :

$$V_B = e^2 \sum_{B \neq A} \frac{q_B}{r_{AB}} \quad [A12-12]$$

Bien qu'ils ne considèrent que la polarisation dans l'état initial et ignore la polarisation dynamique propre à l'état final, ces modèles de potentiel ont été utilisés avec succès. Il convient de noter comme nous l'avons déjà signalé que les plus courantes concernent des corrélations qualitatives $\Delta E_1 \leftrightarrow q_A$.

III.C. Le couplage spin-orbite

En terme de couplage de Russel-Saunders, le moment angulaire total J d'un électron sur une couche donnée est défini par la relation:

$$J = L \pm S \quad [A12-13]$$

Le couplage spin-orbite est responsable de l'éclatement des raies en deux composantes sauf la raie s unique puisque $L=0$ pour ce niveau. Les intensités de ces deux composantes sont fixées par la règle de multiplicité $2J+1$. Ainsi, pour le niveau de cœur 2p de l'atome de soufre, la composante $2p_{3/2}$ est théoriquement deux fois plus intense que la composante $2p_{1/2}$; expérimentalement, ce rapport est voisin de 2. D'une manière générale, l'éclatement des pics d'un niveau électronique (différent du niveau s) est une grandeur intrinsèque de l'élément étudié et unique pour chaque niveau électronique; ainsi, l'éclatement entre les composantes $S2p_{3/2}$ et $S2p_{1/2}$ est de l'ordre de 1,2 eV.

III.D. Effets d'état final

III.D.1. Relaxation

Si on suppose que le système ne réagit pas à la photoionisation, c'est-à-dire que l'énergie des niveaux électroniques n'est pas affectée par le départ d'un électron (concept des orbitales « gelées »), l'énergie de liaison du photoélectron correspond, au signe près, à l'énergie du niveau dont il provient, ε , calculée pour le composé neutre:

$$E_1 = -\varepsilon \quad [A12-14]$$

Dans la réalité, l'état final « gelé » n'est pas le plus stable; les niveaux électroniques se réarrangent vers un état final « relaxé ». Le phénomène est suffisamment rapide (10^{-16} secondes) pour que l'électron émis « récupère » l'énergie gagnée. La relaxation est donc prise en compte dans la mesure.

Ainsi dans le cas d'un solide, l'expression détaillée de l'énergie de liaison E_1 par rapport au niveau de Fermi s'écrit:

$$E_1 = -\varepsilon - R_{\text{intra at.}} - R_{\text{intra mol.}} - R_{\text{extra.}} - \Delta E_{\text{relat.}} - \Delta E_{\text{corr.}} - \Phi_S \quad [A12-15]$$

$R_{\text{intra at.}}$	énergie de relaxation atomique; elle provient d'une stabilisation du système apportée par les orbitales de l'atome ionisé.
$R_{\text{intra mol.}}$	énergie de relaxation moléculaire associée à la stabilisation apportée par tous les atomes (autres que celui ionisé) constituant la molécule.
$R_{\text{extra.}}$	énergie de relaxation extramoléculaire spécifique de l'état solide; elle résulte de la contribution des molécules voisines dans la stabilisation du système ionisé.
$\Delta E_{\text{relat.}}, \Delta E_{\text{corr.}}$	différences d'énergie de corrections relativistes et de corrélation entre les états initial et final.
Φ_S	fonction de travail ou travail d'extraction du solide (différence entre le niveau du vide, référence pour l'obtention de la grandeur théorique E et le niveau de Fermi, zéro de l'échelle des énergies de liaison en XPS).

A titre d'exemple et en considérant les termes $\Delta E_{\text{relat.}}$ et $\Delta E_{\text{corr.}}$ négligeables devant les autres, l'évaluation de ces termes dans le cas du niveau C1s du benzène a conduit aux résultats suivants [RIG77]:

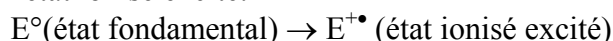
$$R_{\text{intra at.}} \approx 13,7 \text{ eV} \quad R_{\text{intra mol.}} \approx 2,0 \text{ eV} \quad R_{\text{extra.}} \approx 1,9 \text{ eV} \quad \Phi_S \approx 4,1 \text{ eV}.$$

III.D.2. Raies additionnelles

Dans un processus de photoionisation, le pic primaire (généralement le plus intense) correspond au passage d'un état fondamental neutre à un état fondamental ionisé (qui bénéficie de l'intégralité de l'énergie de relaxation):



Mais la photoionisation peut aboutir à des configurations électroniques finales différentes et conduire à l'observation de structures additionnelles. Elles apparaissent généralement à des énergies de liaison plus élevées que le pic primaire et correspondent au passage d'un état fondamental neutre à un état ionisé excité:



Parmi les raies additionnelles les plus fréquemment rencontrées, on trouve les structures en multiplet et les raies « shake-up » ou « shake-off » liées aux phénomènes intrinsèques d'état final.

- Structures en multiplet

Lorsque le système initial est à couche ouverte, plusieurs états finals existent suite au couplage entre les électrons non appariés de valence et l'électron de cœur non apparié résultant de la photoémission. Ainsi l'éjection d'un électron du niveau de cœur 3s de Co^{2+} (figure A12.2a) possédant des électrons « d » non appariés, conduit à deux états finals d'énergie différente selon que le spin de l'électron célibataire de cœur est identique ou de signe opposé aux électrons de valence non appariés (figure A12.2b).

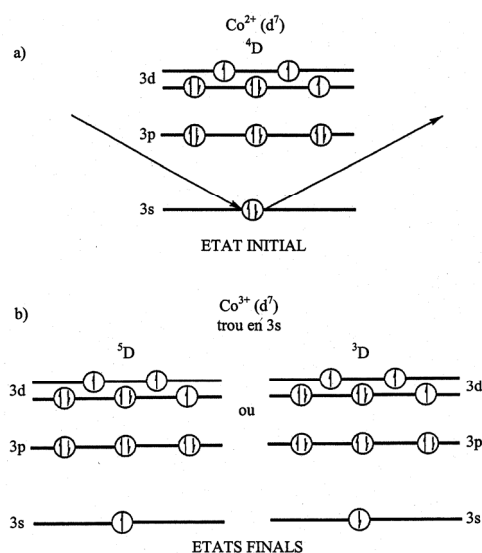


*Fig.A12. 2 : Schéma de structures en multiplet (ou »multiplet splitting«)
a) état initial et b) état final*

- Satellites multiélectroniques

Lors du phénomène de photoionisation, des processus à deux électrons ont une certaine probabilité à se produire. Cela se traduit par l'apparition de pics satellites, à côté du pic principal, situés vers les faibles énergies cinétiques (figure A12.3). Quand la photoextraction d'un électron de cœur est accompagnée de la promotion d'un électron de valence vers un niveau non occupé, c'est un satellite « shake-up »; si c'est vers un continuum d'états non liés, il y a double ionisation et on parle de satellite « shake-off ». Les transitions « shake-up » sont généralement considérées comme un transfert de charge métal-ligand; elles sont gouvernées par des règles de sélection monopolaire (transferts de charge entre des orbitales de même symétries).

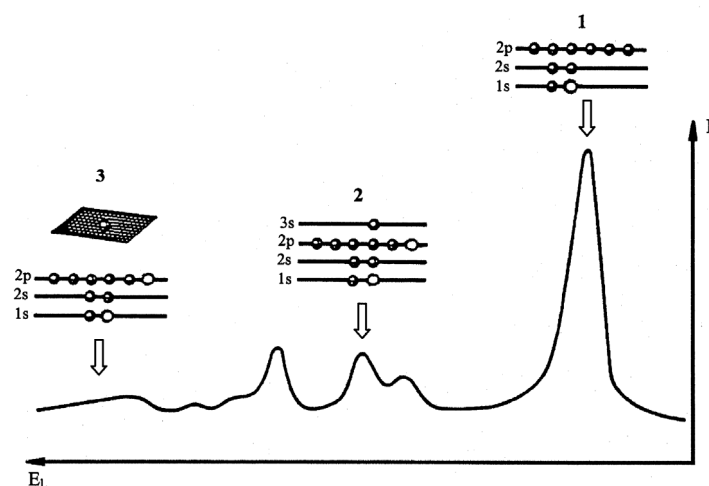


*Fig.A12. 3 : Mécanisme d'apparition des raies satellites :
1- pic principal, 2- raies satellites shake-up et 3- raies satellites shake-off.*

III.E. Intensités

L'étude des intensités des pics de cœur ouvre la possibilité d'analyse quantitative par spectroscopie de photoélectrons. Cette opération nécessite la prise en compte de nombreux facteurs, parmi lesquels on retrouve de nouveau des paramètres intrinsèques du composé étudié et d'autres fixés par le type d'appareillage utilisé.

Parmi les premiers figurent la section efficace σ , qui reflète la probabilité de photoémission. Cette grandeur, caractéristique d'un niveau donné dans un atome donné, a été déterminée théoriquement pour tous les éléments du tableau périodique [SCO76]. L'intensité du signal photoélectrique dépend également de l'épaisseur de la couche superficielle d'où peuvent s'échapper les électrons. Ce facteur est relié à la notion de libre parcours moyen λ , qui définit la distance moyenne que peut parcourir le photoélectron dans la matière sans subir de choc inélastique. Généralement, on estime que plus de 95% des électrons contribuant aux pics du spectre – par opposition au fond continu – proviennent d'une profondeur inférieure à 3λ .

L'influence du libre parcours moyen sur l'intensité réside dans le fait qu'il dépend de l'énergie cinétique du photoélectron. Cette dépendance, illustrée à la figure 4, montre que dans la gamme d'énergie utilisée en XPS (100 – 1500 eV), le libre parcours moyen augmente avec l'énergie cinétique [RHO77]. Ceci implique que, pour un composé, les niveaux de cœur les moins liés (E_{cin} élevée) sont mieux représentés sur le spectre que les niveaux plus profonds.

De même, l'analyse des niveaux de cœur profonds (E_{cin} faible donc λ faible) est plus spécifique de l'extrême surface, alors que les spectres de valence sont relativement plus représentatifs de la masse du composé. Cependant, même dans les cas limites, la profondeur d'échappement maximale ne dépasse pas $100\text{\AA}$, ce qui classe la spectroscopie de photoélectrons parmi les techniques de caractérisation de surface.

L'intervention d'un facteur β , qui rend compte du caractère anisotrope de la photoémission et d'un facteur expérimental H dépendant du spectromètre utilisé permet d'exprimer les rapports atomiques N_A/N_B de deux éléments en fonction des intensités de leurs raies I_A et I_B .

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A \sigma_B \lambda_B H_B [1 + \frac{\beta_B}{2} (\frac{3}{2} \sin^2(\theta - 1))]}{I_B \sigma_A \lambda_A H_A [1 + \frac{\beta_A}{2} (\frac{3}{2} \sin^2(\theta - 1))]} \quad [\text{A12-16}]$$

où θ représente l'angle entre le flux de photons et la direction de l'analyseur.

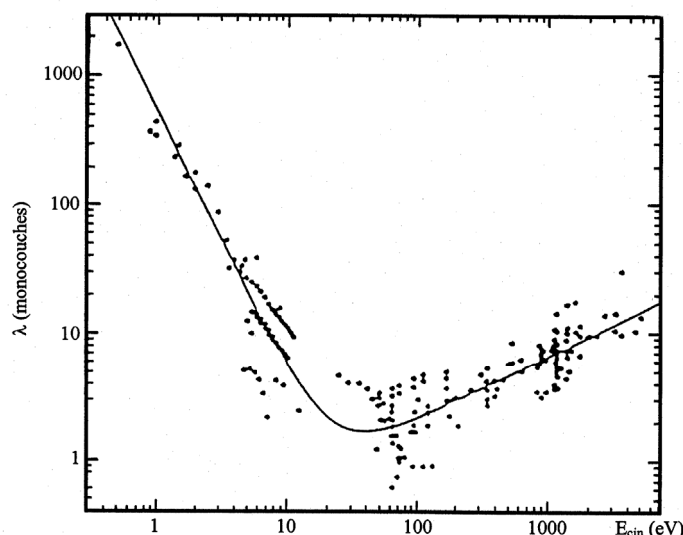


Fig.A12.4 : Variation du libre parcours moyen λ en fonction de l'énergie cinétique

Pratiquement, l'utilisation de cette formule nécessite la connaissance de la relation entre le libre parcours moyen et l'énergie cinétique, généralement approchée par une fonction ($\lambda = (E_{\text{cin}})^n$); la valeur de l'exposant n varie selon les auteurs entre 0,5 et 0,75 [POW74, QUI62].

Malgré ces approximations, l'utilisation de cette formule s'est révélée très fructueuse. Cependant, lorsque c'est possible, on préfère baser l'analyse quantitative sur les résultats obtenus pour des composés de stoechiométrie connue.

IV. Paramètres Auger et relaxation extra-atomique.

Dans les spectres de photoélectrons, on peut observer des pics Auger associés au processus de désexcitation qui suit la photoionisation primaire. Une façon de les différencier sans ambiguïté des pics photoélectroniques est de comparer des mesures faites avec deux sources de photon différentes (Al-K_α et Mg-K_α): les photoélectrons voient leur énergie cinétique varier alors que celle des électrons Auger reste constante.

Différents travaux ont montré que les déplacements chimiques des pics Auger étaient souvent plus importants que ceux des pics de photoélectrons; la raison en est que le processus Auger à l'état final dicationique beaucoup plus fortement affecté par la relaxation extra-atomique que l'état final monocationique associé au processus photoélectronique. Ceci a conduit au concept du paramètre Auger défini comme la différence entre les énergies cinétiques du pic Auger et du pic photoélectronique. Il s'agit d'une grandeur caractéristique d'un état chimique et physique, mesurable avec une grande précision et indépendante du choix de l'énergie de référence.

Ainsi, le paramètre Auger est défini de la manière suivante:

$$\alpha = E_{\text{cinétique du pic Auger}} - E_{\text{cinétique du photoélectron}} \quad [\text{A12-17}]$$

si on considère l'ionisation d'un niveau 1s (ou K), cela se traduit:

$$\alpha = E_{\text{cin KLL}}^* - E_{\text{cin(K)}} \quad [\text{A12-18}]$$

ce qui peut également s'écrire:

$$\alpha = E_{\text{cin KLL}} + E_{1(K)} - h\nu \quad [\text{A12-19}]$$

En pratique, on utilise plus volontiers le paramètre Auger modifié α' , grandeur toujours positive, et qui ne dépend pas de l'énergie du photon [THO85, WAG73, WAG75, WAG83, WES83].

$$\alpha' = \alpha + h\nu = E_{\text{cin KLL}} + E_{1(K)} \quad [\text{A12-20}]$$

{* la notion KLL traduit l'effet Auger suite à un trou de cœur initial en 1s avec un électron 2p qui vient combler cette vacance, un autre électron 2p étant alors éjecté de l'atome.}

Signification

Une variation du paramètre Auger révèle une modification de la relaxation extra-atomique du système [THO80, THO85, WAG73, WAG75, WAG83].

- **Dans l'atome libre**, prenons l'exemple de l'ionisation d'un niveau 1s (K) pour la photoémission et d'un processus KLL pour la désexcitation Auger:

Cas du pic photoélectronique :

$$E_1(K) = -\varepsilon(K) - R(K^+) \quad [\text{A12-21}]$$

R étant la relaxation intra-atomique ($R=R_{\text{intra}}$)

Cas du pic Auger :

$$E_{\text{cin KLL}} = E_1(K^+) - 2E_1(L^+) + R^s - S(LL) \quad [\text{A12-22}]$$

où R^s = l'énergie de relaxation statique (relaxation intra-atomique pour le niveau L)
 $S(LL)$ = le terme d'interaction électron – électron, dû à la présence de deux vacances électroniques à l'état final

ou bien :

$$E_{\text{cin KLL}} = -\varepsilon(K) - R(K^+) + 2\varepsilon(L) - 2R(L^+) + R^s - S(LL) \quad [\text{A12-23}]$$

- **Dans un solide:**

Cas du pic photoélectronique:

$$E_1(K) = -(\varepsilon(K) + \Delta\varepsilon(K)) - (R(K^+) + \Delta R(K^+)) \quad [\text{A12-24}]$$

$\Delta\varepsilon(K)$ = déplacement chimique, $\Delta R = R_{\text{extra}}$, $R = R_{\text{intra}}$

Lors du passage de l'atome isolé au solide, on observe en plus du déplacement en énergie $\Delta\varepsilon$, l'augmentation de relaxation, ΔR , qui représente essentiellement la contribution de la relaxation extra-atomique. Le déplacement du pic photoélectronique vaut donc :

$$\Delta E_1 = -\Delta\varepsilon(K) - \Delta R(K^+) \quad [\text{A12-25}]$$

Cas du pic Auger :

$$E_{\text{cinKLL}} = -\varepsilon(K) - \Delta\varepsilon(K) + 2\varepsilon(L) + 2\Delta\varepsilon(L) - R(K^+) - \Delta R(K^+) + 2R(L^+) + \Delta R(L^+L^+) + R^s - S(LL) \quad [A12-26]$$

La variation d'énergie cinétique lors du passage de l'atome libre au solide vaut donc :

$$\Delta E_{\text{cin KLL}} = -\Delta\varepsilon(K) + 2\Delta\varepsilon(L) - \Delta R(K^+) + \Delta R(L^+L^+) \quad [A12-27]$$

Considérant que les valeurs des déplacements chimiques entre deux niveaux différents sont identiques [BRO76],

$$\Delta\varepsilon(K) = \Delta\varepsilon(L) \quad [A12-28]$$

et que la relaxation de l'état doublement ionisé est plus importante que celle de l'état simplement ionisé,

$$\Delta R(L^+L^+) \approx 4\Delta R(K^+) \quad [A12-29]$$

on peut simplifier de la manière suivante :

$$\Delta E_{\text{cin}} = \Delta\varepsilon(K) + 3\Delta R(K^+) \quad [A12-30]$$

Pour la variation du paramètre Auger, on peut déduire :

$$\Delta\alpha' = \Delta E_1 + \Delta E_{\text{cin}} = -\Delta\varepsilon(K) - \Delta R(K^+) + \Delta\varepsilon(K) + 3\Delta R(K^+) = 2\Delta R(K^+) \quad [A12-31]$$

$\Delta\alpha'$ apparaît ainsi comme une grandeur indépendante des déplacements chimiques ($\Delta\varepsilon$) et de la relaxation intra-atomique R . Elle est fonction seulement de la relaxation extra-atomique (ΔR), beaucoup plus importante lors du processus Auger (double ionisation) que pour l'effet photoélectronique (simple ionisation). Les variations de $\Delta\alpha'$ seront donc le reflet d'une modification de l'importance de la relaxation extra-atomique ou énergie de polarisation.

La démonstration précédente, établie pour un échantillon conducteur, est également valable pour un échantillon isolant. Des tables de paramètres Auger sont disponibles pour un éventail relativement large d'éléments.

Les résultats de différentes études dans la littérature montrent l'intérêt de considérer les évolutions de ce paramètre:

- La comparaison des paramètres Auger dans des systèmes à l'état gazeux et en phase solide a montré un effet de stabilisation supplémentaire du système ionisé à l'état condensé [WAG75, WAG82]; dans la série des alcanes gazeux, l'évolution de l'énergie du niveau C1s a révélé l'influence de plus en plus efficace de la relaxation extra-atomique avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée [PIR77].
- Dans des oxydes métalliques, il a été observé que la relaxation, déterminée sur la base du paramètre Auger de l'oxygène, augmentait avec l'ionicté du composé; sa valeur supérieure pour les oxydes de métaux de transition a été interprétée sur la base du pouvoir d'écrantage des électrons d des métaux [HUM85].
- Des analyses systématiques menées pour une vaste gamme de sels de sodium ont révélé des différences importantes dans les valeurs du paramètre Auger tout à fait corrélables avec les variations de polarisabilité des anions [WAG75].

V. Spectres de valence.

Le déplacement chimique des niveaux électroniques de cœur n'est que la conséquence de modifications de la structure électronique affectant les électrons de valence, lors de la formation de la liaison chimique. L'analyse des bandes de valence en XPS (énergies de liaison comprises entre 0 et 30 eV environ) permet d'approcher l'allure de la densité des états électroniques occupés du solide examiné.

Généralement, c'est la forme du spectre plus que sa position exacte qui contient les informations les plus intéressantes; la procédure la plus courante consiste lors de comparaisons (théorie–expérience par exemple) à ajuster les spectres par le premier maximum de la bande de valence.

Deux points méritent d'être signalés:

- Les phénomènes de relaxation de même que les effets multiélectroniques d'état final sont moins importants que dans le cas des niveaux de cœur.
- Une véritable comparaison des spectres de valence expérimentaux avec les densités d'état théoriques nécessite une modulation par les sections efficaces de photoionisation qui sont variables en fonction de la nature de l'atome et de l'orbitale considérée.

La prise en compte de sections efficaces de photoionisation est le plus souvent effectuée dans le cadre du modèle de Gelius [GEL72]. Cet auteur a montré qu'elles étaient proportionnelles au carré de l'intégrale de recouvrement entre les fonctions d'onde associées aux deux états final (ionisé) et initial (neutre).

Moyennant certaines hypothèses on peut exprimer la section efficace σ_j associée à une orbitale moléculaire en une somme de termes purement atomiques σ_j^A .

$$\sigma_j = \sum_A \sigma_j^A \quad [\text{A12-32}]$$

Il est encore possible sur la base du modèle de Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (LCAO) d'exprimer chaque section efficace atomique en tenant compte des symétries.

$$\sigma_j^A = \sum_S P_{A,S}^j \sigma_{A,S} \quad [\text{A12-33}]$$

σ_j^A section efficace de l'atome A dans l'orbitale moléculaire j
 $\sigma_{A,S}$ section efficace atomique de l'atome A de symétrie S (S=1s, 2s, 2p,...)
 $P_{A,S}^j$ population exprimant la participation de l'orbitale de symétrie s concernant l'atome A dans l'orbital moléculaire j.

Soit encore

$$\sigma_j = \sum_{A,S} P_{A,S}^j \sigma_{A,S} \quad [\text{A12-34}]$$

De façon parallèle, on peut définir, dans le cas d'un solide, la section efficace en un point k

$$\sigma_j(\vec{k}) = \sum_{A,S} P_{A,S}^j(\vec{k}) \sigma_{A,S} \quad [\text{A12-35}]$$

Et finalement exprimer le Density Of States (DOS) total sur la base des DOS partiels exprimés par type d'atome A et d'orbitale o ($DOS_{A,o}$) modulés par les sections efficaces de photoionisation variables selon l'atome A et l'orbitale o considérés ($\sigma_{A,o}$).

$$DOS_{total\ modulé} = \sum_{A,o} \sigma_{A,o} \times DOS_{A,o}(E) \quad [A12-36]$$

VI. Appareillage – Conditions d'analyse.

Les mesures de spectroscopie de photoélectrons ont été effectuées au moyen d'un spectromètre SSI (Surface Science Instruments), couplé à un bâti ultravide Méca 2000 (figure A12.5a).

L'émission de photoélectrons résulte de l'irradiation de l'échantillon par la raie $K\alpha_{1,2}$ de l'aluminium ($h\nu=1486,6\text{eV}$). La monochromatisation du rayonnement X brut sur un cristal de quartz permet d'éliminer les raies satellites ($\alpha_{3,4}$ et β) et confère au spectromètre une résolution nécessaire à une étude approfondie des structures électroniques.

Le rayonnement X est focalisé de façon satisfaisante puisque l'irradiation de l'échantillon peut être réduite à une tâche de $150\mu\text{m}$ de diamètre. Sur un plan pratique, il existe quatre possibilités de dimension pour la surface analysée ($150, 300, 600, \text{ et } 800\mu\text{m}$ en terme de diamètre associé à des puissances de radiation respectives d'environ $20\text{W}, 50\text{W}, 100\text{W}$ et 150W).

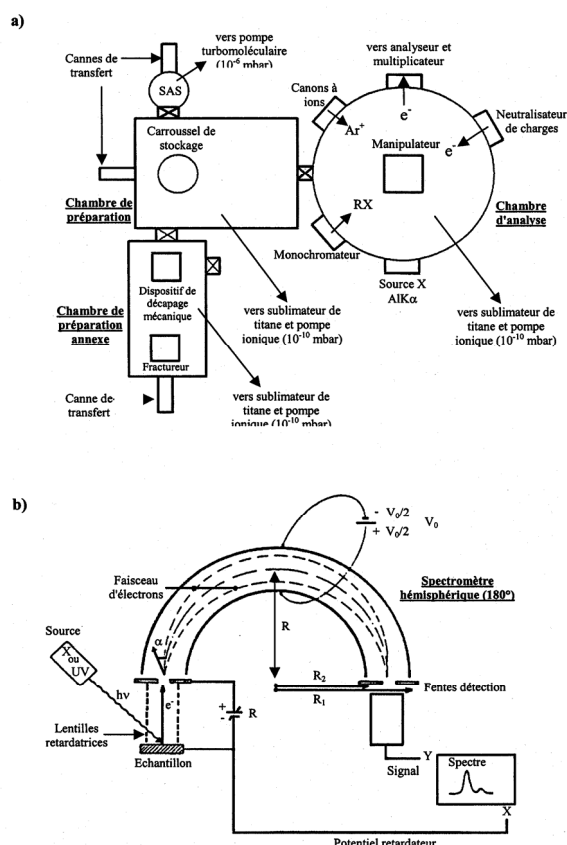


Fig.A12.5 : a) Spectromètre SSI et bâti ultravide Méca 2000 et b) Principe de fonctionnement d'un spectromètre.

Les photoélectrons émis sont dans un premier temps sélectionnés en fonction de leur énergie cinétique dans l'analyseur hémisphérique comportant des grilles retardatrices à son entrée.

Les deux faces de cet analyseur sont à des potentiels différents (figure A12.5b). La différence de potentiel qui reste constante durant la mesure, courbe la trajectoire des photoélectrons qui sont recueillis sur un multidétecteur. La surface de celui-ci détermine la plage de dispersion des photoélectrons, c'est-à-dire la fenêtre en énergie d'acquisition pour un potentiel des grilles retardatrices constant; cette fenêtre est fonction de l'énergie cinétique des électrons passant entre les faces de l'analyseur; elle peut avoir quatre valeurs sur le spectromètre utilisé, associées à quatre valeurs d'énergie (bandes passantes de 24,36eV ; 50eV ; 101,22eV et 152,3eV). Mais s'il est possible de fixer le potentiel retardateur, de façon à sélectionner les photoélectrons d'énergie cinétique donnée, on peut également le faire varier entre des limites choisies ; la largeur du spectre correspond alors à ces limites, l'acquisition s'effectuant par déplacement de la fenêtre de dispersion sur la plage énergétique d'enregistrement.

Le multidétecteur se compose de deux éléments principaux :

- Une double galette de 128 microcanaux destinée à la multiplication des électrons.
- Une anode résistive qui détermine leur nombre et leur point d'impact.

A côté de ces pièces principales, parmi les accessoires annexes utilisés dans cette étude nous citerons :

- Le canon à électrons lents ou « flood gun » : il est utilisé pour « arroser » la surface d'échantillons isolants afin de compenser les charges positives résiduelles consécutives au processus de photoionisation (énergie moyenne utilisée ~5eV).
- Le système de décapage mécanique et le fractureur sous ultravide ; ils sont placés dans une chambre secondaire et permettent d'intervenir sur les échantillons juste avant l'analyse ; ces systèmes sont utilisés :
 - Pour s'affranchir au mieux de la pollution de surface en particulier dans le cas de couches minces hygroscopiques.
 - Pour accéder à des informations de volume (examen des échantillons sur la tranche après fracture) ; les matériaux vitreux se prêtent très bien à la fracture.

Il convient également de signaler l'existence d'une boîte à gants équipée d'un système de régénération puissant et directement reliée au sas d'introduction du spectromètre (taux de O₂ et H₂O de l'ordre de 2 à 7 ppm respectivement).

Le spectromètre a été calibré en utilisant les raies de photoémission de l'or (Au4f_{7/2} : 83,9eV par référence au niveau de Fermi) et du cuivre (Cu2p_{3/2} : 932,5eV) ; pour la raie Au4f_{7/2}, on a observé une largeur à mi-hauteur du pic décomposé de 0,86eV dans les conditions d'enregistrement (énergie passante de 50eV).

VII. Traitement numérique des données XPS.

Désomation des spectres :

Le spectre de photoélectrons enregistré sur un ordinateur se présente sous une forme digitalisée et échantillonnée. Il est la résultante d'opérations de convolution schématisée de la façon suivante :

$$\text{Fonction d'excitation} \times \text{Distribution des électrons dans le solide} \times \text{Fonction pertes d'énergie} \times \text{Fonction spectromètre} = \text{Spectre théorique}$$

Les méthodes de traitement numérique ont pour but de restituer avec le plus de précision possible la fonction de distribution des électrons dans le solide, qui contient les informations physiques intéressantes.

Différentes procédures peuvent être distinguées :

- Opération de lissage
- Soustraction du bruit de fond
- Convolution ou résolution d'un spectre en plusieurs composantes
- Comparaison, addition, soustraction de spectres expérimentaux
- Calcul de dérivées

Les programmes de simulation de spectres développés par le groupe « informatique » de « Surface Science Instrument » ont été utilisés.

Afin d'extraire la contribution réelle d'un signal, il faut toujours éliminer les contributions parasites dues aux pertes d'énergie inélastique des électrons dans le solide ; dans ce but, un bruit de fond non linéaire (proportionnel à la surface) a été soustrait dans tous les cas, conformément à la proposition faite initialement par SHIRLEY [SHI72].

Ces opérations ayant été réalisées, l'exploitation finale d'un spectre requiert, lorsqu'il existe plusieurs composantes qui se recouvrent, l'estimation des caractéristiques de chacune d'elles (intensité, énergie,...).

La procédure générale consiste au départ :

- A préciser la nature de la fonction décrivant chaque composante ainsi que les paramètres associés (position énergétique, largeur de bande à mi-hauteur dans le cas de doublet, écart entre les composantes du doublet)
- A définir le nombre de composantes
- A effectuer une synthèse de ces pics pour obtenir un spectre recomposé qui sera comparé à la courbe expérimentale.

Dans cette étude, la fonction représentative de chaque composante correspond à une combinaison de fonctions à caractère gaussien, dérivé de la fonction du spectre, et à caractère lorentzien venant du processus photoélectronique lui-même (largeur naturelle du niveau associé au temps de vie de l'état ionisé) ; un mélange 80% de fonction gaussienne, 20% de fonction lorentzienne a été adopté conformément aux tests réalisés au laboratoire. L'ajustement entre le spectre synthétisé et la courbe expérimentale s'effectue par une méthode des moindres carrés.

Le choix au départ de différents paramètres tels la largeur de bande à mi-hauteur, l'écart entre les composantes des doublets..., s'effectue en fonction de valeurs moyennes existant pour chaque type d'atome dans un environnement donné. Par ailleurs, le nombre de composantes peut être guidé par l'allure de la courbe expérimentale, selon le principe simple qui consiste à traduire cette donnée avec le nombre minimum de composantes.

ANNEXE XIII

Microspectrométrie RAMAN **[JRS94, TUR96]**

Parmi les nombreuses techniques d'investigation utilisables, la spectrométrie Raman présente une spécificité intéressante qui en fait un outil analytique bien adapté à l'étude des matériaux. Les unes et les autres présentent des avantages et des inconvénients ; deux critères paraissent importants pour guider le choix :

- la quantité de matière nécessaire et le caractère non destructif de leur utilisation
- le type d'information atteint, analyse élémentaire ou moléculaire, structure cristalline, composition s'il y a mélange...

L'effet Raman est un phénomène physique de diffusion de la lumière mis en évidence expérimentalement en 1928 par le physicien indien Chandrasekhara Venkata Raman, lauréat du prix Nobel en 1930. Cependant, si la découverte expérimentale revient à Raman, le phénomène avait été envisagé théoriquement dès 1923 par l'Autrichien A. Smekal.

I. Principe de l'effet RAMAN

Lorsqu'on éclaire un milieu (gaz, liquide, solide) par un faisceau de lumière monochromatique, cette radiation excitatrice peut être transmise, réfléchi, absorbée ou diffusée par le milieu. Il peut y avoir alors une diffusion élastique (diffusion Rayleigh) pour laquelle la fréquence de la lumière diffusée est égale à celle de la lumière incidente. Pour une fraction beaucoup moins importante du faisceau incident, la diffusion est inélastique et correspond à un échange d'énergie entre le rayonnement et la matière. Ce processus génère soit des radiations décalées vers les basses fréquences appelées Stokes soit des radiations hautes fréquences appelées anti-Stokes. L'ensemble des radiations diffusées, analysées par un spectromètre, forme le spectre Raman de l'échantillon. Bien que celui-ci paraisse symétrique sur l'échelle des fréquences de part et d'autre de la radiation Rayleigh, on constate que les intensités décroissent rapidement du côté anti-Stokes, si bien que l'on n'utilise habituellement que la partie Stokes du spectre. Nous allons maintenant nous intéresser particulièrement à l'effet Raman dans les solides.

Le spectre du rayonnement diffusé est constitué par un ensemble de raies. Les fréquences des raies Raman, généralement exprimées en nombre d'onde, cm^{-1} , sont rapportées à la raie excitatrice prise comme origine. Ces valeurs sont reliées aux énergies de vibration dans la molécule et dépendent des atomes mis en jeu, des constantes de force et donc des distances interatomiques, des structures cristallines... Le spectre Raman est une empreinte vibrationnelle du composé qui permet son identification au niveau moléculaire et parfois cristallin.

II. Approche classique de l'effet RAMAN

Dans l'effet Raman, la diffusion d'un photon par le cristal est inélastique avec création ou annihilation d'un phonon. La conservation de l'énergie ainsi que de la quantité de mouvement lors de l'interaction Raman conduisent à l'établissement de règles de sélection au premier ordre :

$$\omega_i = \omega_d \pm \Omega \text{ et } \vec{k}_i = \vec{k}_d \pm \vec{K} \quad [\text{A13-1}]$$

où ω_i et $\vec{k}_i$ caractérisent le photon incident, ω_d et $\vec{k}_d$ le photon diffusé et, Ω et $\vec{K}$ le phonon créé ou détruit lors de la diffusion (figure A13.1) :

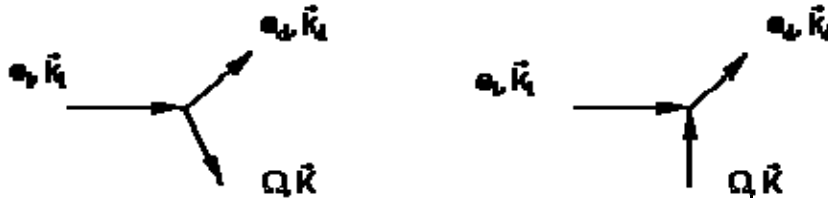


Fig.A13.1 : Diffusion Raman d'un photon avec émission ou absorption d'un phonon.

D'un point de vue macroscopique, l'effet Raman s'explique par la dépendance vis-à-vis d'une déformation de la polarisabilité électronique. La polarisabilité associée à un mode phonon peut s'écrire à l'aide d'une série de puissances de l'amplitude u du phonon :

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot u + \alpha_2 \cdot u^2 + \Lambda \quad [\text{A13-2}]$$

Si le déplacement atomique se met sous la forme $u(t) = u_0 \cdot \cos(\Omega \cdot t)$ et le champ électrique incident $E(t) = E_0 \cdot \cos(\omega_i \cdot t)$ alors le moment diélectrique dipolaire s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned} P &= \alpha \cdot E = \alpha \cdot E_0 \cos(\omega_i \cdot t) \\ P &= \alpha_0 \cdot E_0 \cos(\omega_i \cdot t) + \alpha_1 \cdot u_0 \cos(\omega_i \cdot t) \cdot \cos(\Omega \cdot t) \\ P &= \alpha_0 \cdot E_0 \cos(\omega_i \cdot t) + \frac{1}{2} \alpha_1 \cdot E_0 \cdot u_0 [\cos(\omega_i + \Omega) \cdot t + \cos(\omega_i - \Omega) \cdot t] \end{aligned} \quad [\text{A13-3}]$$

Le premier terme représente un dipôle oscillant à la fréquence du photon incident (diffusion Rayleigh). Le deuxième terme représente un dipôle oscillant correspondant à l'émission de photons de fréquences égales à $(\omega_i + \Omega)$ et $(\omega_i - \Omega)$ par création ou absorption (analogie avec la seconde quantification de la mécanique quantique) d'un phonon de fréquence Ω . Le photon de fréquence $(\omega_i - \Omega)$ est appelé Stokes et celui de fréquence $(\omega_i + \Omega)$ anti-Stokes. Il est possible de décrire les processus de diffusion Raman dans un formalisme phénoménologique semblable à celui de la spectroscopie par modulation. Le phonon joue alors le rôle de la perturbation sinusoïdale extérieure appliquée au solide dans les techniques de modulation. L'effet Raman du second ordre provient du terme $\alpha_2 \cdot u^2$ dans l'expression de la polarisabilité. Les processus du second ordre font ainsi intervenir deux phonons (deux créations, deux destructions ou une création et une destruction).

Règles de sélection

L'intensité de la radiation diffusée peut être calculée à partir de la puissance moyenne rayonnée par le dipôle oscillant induit. Elle se met sous la forme :

$$I_R \cdot \alpha \cdot |\vec{e}_i \cdot \mathbf{R} \cdot \vec{e}_d|^2 \quad [\text{A13-4}]$$

où $\vec{e}_i$ est la polarisation de l'onde incidente, $\vec{e}_d$ la polarisation de l'onde diffusée et $\mathbf{R}$ le tenseur Raman (tenseur de rang deux) qui représente la dépendance de l'intensité par rapport à la polarisabilité :

$$\mathbf{R} = \alpha_i \cdot u(\omega) = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial u} \right)_0 \cdot u(\omega) \quad [\text{A13-5}]$$

Les symétries du système ainsi que celles des modes de vibrations imposent la forme du tenseur Raman. Par voie de conséquence, on a des extinctions dans le spectre pour certaines valeurs des polarisations e_i et e_d ce qui conduit à des règles de sélections Raman.

Avant d'explicitier les règles de sélections, intéressons nous aux phonons qui vont intervenir. Les fréquences excitatrices des photons sont bien supérieures à celles des phonons, $\vec{k}_i = \vec{k}_d$ ce qui oblige $\vec{K}$ à être très inférieur $\vec{k}_i$ à afin de satisfaire à la conservation du vecteur d'onde. Ainsi, seuls les phonons de centre de zone vont participer à la diffusion Raman au premier ordre. Pour un processus à deux phonons, la restriction est moindre puisque seule la somme de leurs vecteurs d'onde doit être nulle tous les phonons de la zone de Brillouin sont alors impliqués. Dans un cristal non polaire, les phonons optiques changent l'énergie électronique en modifiant la longueur et/ou les angles des liaisons : on parle de potentiel de déformation électron-phonon optique dont les tenseurs selon les axes x, y, z s'écrivent comme suit :

$$\mathbf{R}(x) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{R}(y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{R}(z) = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Avec, $d = \frac{\partial \alpha}{\partial U}$

A partir de ces tenseurs, l'intensité Raman s'écrit :

$$I_R \cdot \alpha \cdot \left| \vec{e}_i \cdot \left[\vec{e}_x \cdot \mathbf{R}(x) + \vec{e}_y \cdot \mathbf{R}(y) + \vec{e}_z \cdot \mathbf{R}(z) \right] \right|^2 \quad [\text{A13-6}]$$

Où, $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$ sont les composantes de la polarisation du phonon. Les règles de sélection pour un cristal diamant sont représentées dans le tableau A13.1. On y utilise la notation de Porto qui définit les configurations de diffusion : $\vec{k}_i (\vec{e}_i, \vec{e}_i) \vec{k}_d$. En centre de zone, les deux modes TO et le mode LO de la structure diamant sont dégénérés à cause de la symétrie cubique de la structure (liaisons non polaires). C'est pourquoi dans ce cas, $d_{TO} = d_{LO}$.

Faces	Configurations de diffusion	Phonons	
		TO	LO
(001)	$z(x, x)\bar{z}, z(y, y)\bar{z}$	0	0
	$z(x, y)\bar{z}, z(y, x)\bar{z}$	0	$ d_{LO} ^2$
	$z(x', y')\bar{z}, z(y', x')\bar{z}$	0	0
	$z(x', x')\bar{z}, z(y', y')\bar{z}$	0	$ d_{LO} ^2$
(110)	$y'(z, z)\bar{y}'$	0	0
	$y'(x', z)\bar{y}'$	$ d_{TO} ^2$	0
	$y'(x', x')\bar{y}'$	$ d_{TO} ^2$	0
(111)		$\frac{2}{3} d_{TO} ^2$	$\frac{1}{3} d_{TO} ^2$
		$\frac{2}{3} d_{TO} ^2$	0

Tab.A13.1: Règles de sélection pour les faces (001), (110) et (111) d'une structure Zn-Blende. Où, $x=[100]$, $y=[010]$, $x'=[1\bar{1}0]$, $y'=[\bar{1}10]$, $z'=[111]$, $y''=[11\bar{2}]$

III. Approche microscopique de la diffusion RAMAN

L'approche macroscopique n'explicite pas la réalité physique qui sous-tend le processus de diffusion Raman. En effet, elle ne détaille pas le rôle majeur des électrons qui sont partie prenante dans ce phénomène. Les fréquences excitatrices des photons étant bien supérieures à celles des phonons, la probabilité d'interaction directe photon-phonon est très faible; l'interaction photon-phonon s'effectue alors par l'intermédiaire des électrons du cristal. Le processus de diffusion Raman comporte ainsi trois étapes : une interaction photon incident-électron avec une création d'une paire électron-trou, une diffusion d'un membre de celle-ci par le phonon mis en jeu, enfin une interaction électron-photon diffusé avec annihilation de la paire électron-trou. Dans le cadre de la théorie de Loudon, la paire électron-trou est considérée comme libre et le couplage photon-électron suffisamment faible pour être traité par une théorie de perturbation. Sur la figure A13.2 nous avons superposé les courbes de dispersion électronique pour un processus Stokes et la courbe de dispersion du photon incident et diffusé. Le solide est initialement dans son état électronique fondamental $|0\rangle$ où tous les états de valence sont occupés, les états de conduction vides.

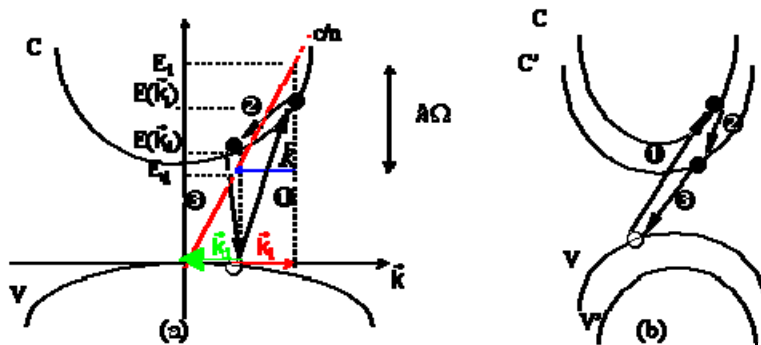


Fig.A13.2 : a) diffusion intrabande (processus à deux bandes), b) diffusion interbandes (processus à trois bandes).

Lors de la transition ❶, un photon d'énergie $E_i = \hbar \cdot \omega_i$ et de vecteur d'onde $\vec{k}_i$ donne par absorption une paire électron-trou dans l'état $|a\rangle$ et d'énergie $E(\vec{k}_i)$. Cette transition est une étape réelle lors d'une diffusion Raman résonnante c'est à dire lorsque $E_i = E(\vec{k}_i)$ et virtuelle comme dans le cas représenté ci-dessus ❷. La transition est une diffusion intrabande d'un électron par un phonon d'énergie Ω et de vecteur d'onde $\hbar \cdot \omega$ appelé processus à deux bandes (fig. 2 a) ou interbande appelé processus à trois bandes (fig. 2 b) amenant la paire électron-trou dans l'état. La transition ❸ correspond à une recombinaison de la paire électron-trou accompagnée de l'émission d'un photon d'énergie E_d et de vecteur d'onde $\vec{k}_d$; le solide revient alors à son état fondamental $|0\rangle$. Ces processus décrits pour des électrons se produisent aussi avec des trous. Les transitions ❶, ❷ et ❸ ne s'effectuent pas seulement selon l'ordre chronologique précédemment donné, il existe six processus Stokes (ou anti-Stokes) possibles selon la chronologie adoptée. L'ordre présenté ci-dessus est schématisé dans un diagramme dit de Feymann de la figure A13.3.

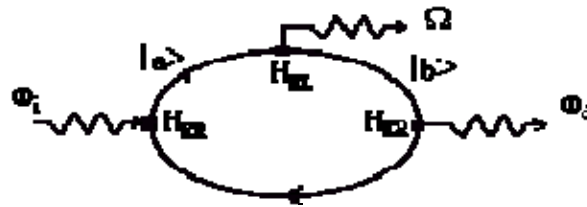


Fig.A13.3 : Diagramme de Feymann de l'interaction électron-photon pour un processus Stokes.

En utilisant le formalisme de la mécanique quantique, on peut calculer l'élément de matrice de transition entre l'état initial et final du système total (excitations électroniques + photons + phonons) noté $|a, n_0, n', n\rangle$ pour lequel l'énergie est globalement conservée tandis que le vecteur d'onde est conservé à chaque étape :

$$P_{if} = \frac{1}{(i\eta)^3} \delta(\omega' + \Omega - \omega) \sum_{ab} \frac{\langle n-1, 1, n_0+1, 0 | H_{ER} | b, n_0+1, 0, n+1 \rangle}{\omega_b - \omega} \quad [A13-7]$$

$$* \frac{\langle n-1, 0, n_0+1, b | H_{EL} | a, n_0, 0, n-1 \rangle \langle n-1, 0, n_0, a | H_{ER} | 0, n_0, 0, n \rangle}{\omega_a - \omega}$$

Dans cette expression, H_{ER} est le hamiltonien d'interaction electron-rayonnement, H_{EL} le hamiltonien d'interaction électron-réseau, $|a\rangle$ un état de paire électron-trou, $|n'\rangle$ un état du rayonnement diffusé de fréquence ω_d , $|n_0\rangle$ un état vibratoire du cristal de fréquence Ω et $|n\rangle$ un état du rayonnement incident de fréquence ω_i . Dans la mesure où l'énergie n'est que globalement conservée, les étapes intermédiaires électroniques ($|a\rangle$ et $|b\rangle$ dans le diagramme de Feymann ci-dessus) peuvent être réelles, on parle alors de Raman raisonnant : $\omega_b = \omega_d$ et/ou $\omega_a = \omega_i$, ou non.

IV. Technique expérimentale

IV.A. Instrumentation

Le principe de base des spectromètres est simple : une source lumineuse monochromatique, un système de collection de la lumière diffusée (explicité ultérieurement), enfin un système de dispersion et de détection de la lumière recueillie.

Les sources doivent être intenses du fait de la faible intensité du phénomène à détecter et d'une grande monochromaticité, d'où l'utilisation de lasers. On dispose de plusieurs sources fournissant des raies de différentes longueurs d'onde. Le choix de celle-ci est délicat et prend en compte plusieurs paramètres, parfois contradictoires, pour améliorer la détection des signaux. Certains de ces facteurs seront évoqués au cours de l'exposé.

Le système de dispersion est constitué par un ensemble de monochromateurs ; le système de détection le plus performant est actuellement un système CCD.

IV.B. Echantillon

Cette analyse peut être effectuée sur tous les états physiques de la matière et ne demande aucune préparation particulière de l'échantillon. Elle peut donc s'appliquer sur des composés cristallisés ou amorphes, minéraux ou organiques. Mais ces derniers, tels les liants, sont généralement de mauvais diffuseurs Raman, plus difficiles à étudier.

On obtient une analyse du volume éclairé. Si plusieurs composés y sont présents, le spectre obtenu est la somme des spectres de chacun des produits.

Comme toute observation visuelle, l'étude par spectrométrie Raman n'altère pas l'échantillon.

IV.C. Microspectrométrie

La description instrumentale qui va suivre est certes attachée à l'expérimentation qui est réalisée au sein du laboratoire; cependant elle contient les grandes fonctions instrumentales classiques de la spectroscopie Raman. Le système que nous avons principalement utilisé est appelé « micro » (fig.A13.5) puisqu'il fonctionne avec l'optique d'un microscope pour focaliser le laser. La configuration « macro » utilise un simple objectif photographique à la place du microscope. La source du signal incident est un laser. Aujourd'hui, on utilise un laser puissant à ions Krypton/Argon qui a supplanté les lasers Hélium/Néon.

Comme le montre la figure A13.4, il donne une série de raies pouvant être utilisées indépendamment en combinant les excitations dans le bleu (488 nm) ou le vert (514 nm) de l'Argon et dans le rouge (647 nm) et le jaune (564 nm) du krypton. Ce laser couvre une énergie d'excitation de 1.5 eV à 3 eV et ainsi permet de faire varier la profondeur de sonde Raman uniquement limitée par l'absorption du matériau sondé.

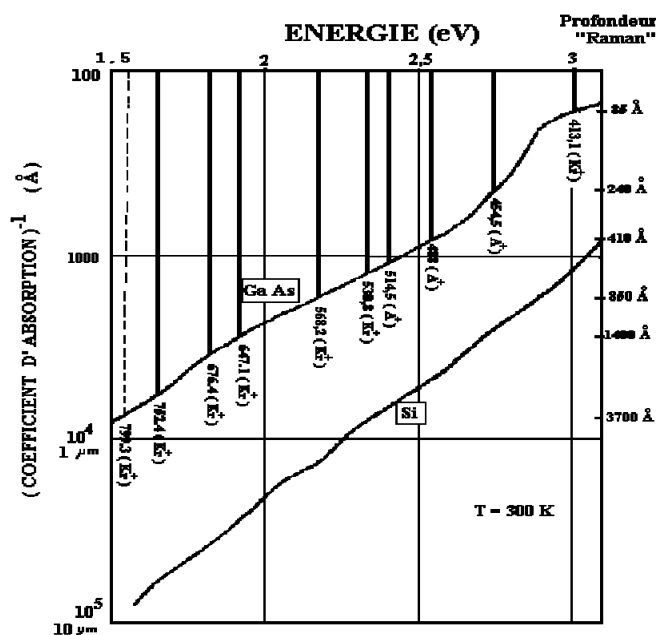


Fig.A13.4 : Longueurs d'onde et longueurs de pénétration Raman des différentes raies du laser. Krypton/Argon. On a reporté aussi le coefficient d'absorption de GaAs et Si.

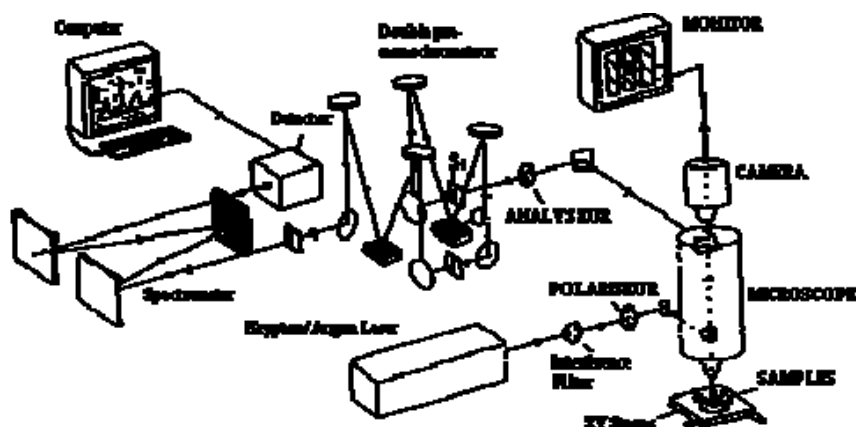


Fig.A13.5 : Schéma représentant la configuration « micro » utilisant un microscope.

Le pré-monochromateur ou le filtre interférentiel situé juste après le laser élimine les raies parasites plasmas se trouvant au voisinage de la raie laser excitatrice sélectionnée. Le faisceau passe ensuite par un polariseur placé à l'entrée du microscope définissant en partie les règles de sélection en fixant la polarisation incidente. Le passage par l'optique du microscope focalise le spot laser sur une surface d'environ 1 mm² autorisant l'étude fine d'îlots isolés. Selon les besoins de l'expérience, on peut insérer sur le trajet du faisceau un système confocal qui va réduire la surface analysée ainsi qu'un filtre appelé « notch » qui élimine la raie Rayleigh à la place du double pré-monochromateur. Il est à noter que les objectifs du microscope définissent un large angle solide pour collecter le faisceau. Cela améliore l'intensité du signal sans trop modifier pour autant les règles de sélections puisqu'elles s'appliquent au sein de l'échantillon et non à sa surface (l'indice du matériau étudié ramène le faisceau incident près de l'axe de rétrodiffusion). La configuration "macro" présente, quant à elle, l'avantage de pouvoir faire varier l'angle d'attaque du faisceau incident sur l'échantillon.

Après son interaction avec l'échantillon, le faisceau passe par un analyseur qui fixe la polarisation de l'onde diffusée. Il est par la suite analysé par le double pré-monochromateur et le spectromètre qui doivent avoir une bonne résolution spectrale et un taux de réjection important. Le double pré-monochromateur élimine en particulier la raie excitatrice par dispersion et recombinaison du faisceau. Le système de détection final est une caméra CCD refroidie à l'azote liquide. Le tout est piloté par ordinateur ce qui rend l'expérience rapidement accessible.

Caractéristiques de la microspectrométrie Raman :

- *technique non-destructive,*
- *analyse de surface,*
- *analyse ponctuelle,*
- *identification moléculaire,*
- *exaltation possible par résonance,*

mais :

- *effet faible → détection difficile,*
- *gêne possible par la fluorescence.*

IV.D. Fluorescence

Un autre type d'interaction lumière-matière, la fluorescence, accompagne souvent la diffusion Raman, gênant voire empêchant son observation. Alors que le spectre Raman se déplace avec l'excitatrice, le spectre de fluorescence, très large, est centré sur une fréquence donnée. Un choix judicieux de l'excitatrice peut donc améliorer la détection Raman en l'écartant de la zone spectrale de fluorescence.

IV.E. Raman de résonance

Il est possible d'obtenir une amplification très importante de la diffusion Raman (10^3 à 10^6) lorsque l'énergie du photon exciteur permet d'atteindre le premier niveau électronique excité. Les pigments et les colorants, produits colorés donc absorbant dans le spectre visible, peuvent présenter ce phénomène si la lumière excitatrice correspond à une de leurs longueurs d'onde d'absorption.

IV.F. Identification

Une fois obtenu, le spectre Raman conduit à l'identification du composé par comparaison avec une banque de spectres de référence. Cette bibliothèque doit être la plus large possible.

ANNEXE XIV

Spectroscopie d'absorption des rayons X (X-ray Absorption Fine Structures) (XAFS)

**XANES : Extended X-ray Absorption Fine Structures,
EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structures.**

La spectroscopie d'absorption X est un outil d'analyse sélectif parfaitement adapté pour l'étude de la structure locale dans les matériaux désordonnés.

I. Spectre d'absorption

La spectroscopie d'absorption X repose sur l'effet photoélectrique par absorption d'un photon X et excitation ou éjection d'un électron d'une couche profonde (K, L ...) de l'atome absorbeur.

Une expérience d'absorption des rayons X en transmission consiste à mesurer l'intensité I du faisceau qui traverse un échantillon d'épaisseur x en fonction de l'énergie E des photons incidents. La loi de Beer-Lambert permet de relier l'intensité incidente I_0 et transmise I avant et après traversée de l'échantillon au coefficient d'absorption linéaire $\mu(E)$ du matériau à l'énergie E selon :

$$I = I_0 e^{-\mu(E)x} \quad [\text{A14-1}]$$

Le spectre d'absorption du rayonnement X représente la variation du coefficient d'absorption μ en fonction de l'énergie E ; $\mu(E)$ présente de fortes discontinuités à des énergies particulières, correspondant aux énergies de liaison des électrons du solide. C'est la position de ces discontinuités, caractéristiques d'un atome donné, qui rend cette technique sélective (figure A14.1.). Ces discontinuités appelées seuil d'absorption sont associées à l'excitation d'un électron depuis un niveau de coeur particulier vers un état vide. La figure représente schématiquement l'aspect d'une partie du spectre d'absorption X d'un matériau, autour d'un seuil d'absorption.

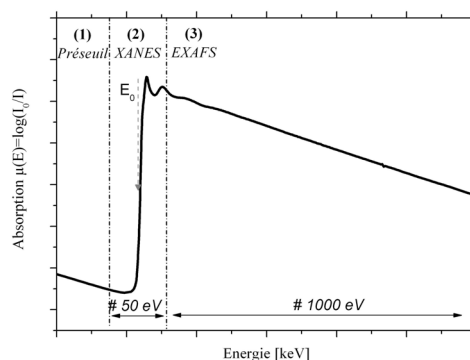


Fig.A14.1: Spectre d'absorption de rayon X au voisinage d'un seuil d'absorption.

On constate que le spectre peut être divisé en trois parties (figure A14.1.) :

1. La région bien avant le seuil d'absorption ou « préseuil ». A cette énergie, la transition d'un électron à partir du niveau le plus bas n'est pas encore possible. La structure fine est sensible au détail de la distribution des charges dans les atomes (particulièrement pour un élément en site tétraédrique ou octaédrique). Elle est liée en particulier à la structure électronique de l'atome sondé. Son interprétation reste toutefois qualitative. Cependant, aucune frontière nette n'existe entre cette zone et la suivante.
2. La partie du spectre située entre le seuil d'absorption et environ 50 eV après le seuil d'absorption constitue le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structures), contenant le « préseuil », le seuil et le post-seuil). L'absorption des rayons X au voisinage du seuil met en jeu des transitions électroniques depuis des niveaux d'énergie profonds vers des états vides du bas de la bande de conduction. Dans le post-seuil, le libre parcours moyen de l'électron dans cette gamme d'énergie est grand et il sera sensible à un environnement atomique dépassant les premiers voisins. De ce fait, un spectre d'absorption X près du seuil s'interprète en termes d'ordre à moyenne distance d'un matériau ($3\text{\AA}$ - $15\text{\AA}$) et est caractérisé par des diffusions multiples de l'onde émise par l'atome sondé rétrodiffusée par l'ensemble de ces voisins.
3. La région du spectre située au-delà des cinquante premiers eV constitue le domaine de l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structures). Les oscillations de $\mu(E)$ qui caractérisent cette région ne sont présentes que dans le cas où l'atome absorbeur est en phase condensée. Elles sont dues à l'interférence entre l'onde émise associée à l'électron qui a subi la transition électronique depuis un niveau de coeur vers un état vide et les ondes rétrodiffusées par les atomes voisins de l'atome absorbeur. Dans cette gamme d'énergie (100-1000eV), les interférences sont correctement décrites en ne considérant que les diffusions simples (figure A14.2.) avec les atomes voisins en première approximation.

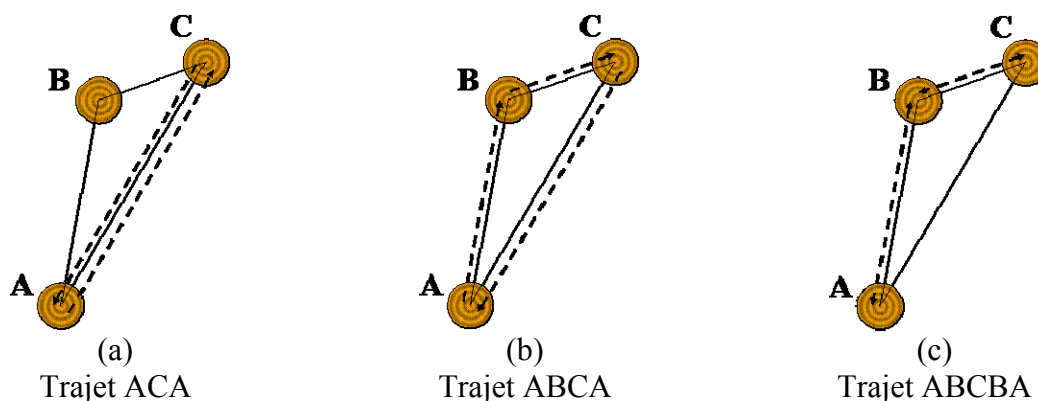


Fig.A14.2 : Illustration du processus de diffusion simple (a) et multiple (b) et (c).

II. Spectroscopie EXAFS

II.A. Formulation de l'EXAFS

La spectroscopie EXAFS permet de caractériser l'environnement de l'atome sondé en précisant sa nature, le nombre des premiers voisins et la distance les séparant de l'atome absorbeur. L'étude des structures fines au delà du seuil d'absorption d'un élément permet de préciser la structure des matériaux mal organisés, sans ordre à grande distance.

Le coefficient d'absorption $\mu(E)$ en fonction de l'énergie des photons incidents est donné par la régie d'or de Fermi [KON88] (relation [2]):

$$\mu(E) \propto \left| \langle \psi_{exc} | \hat{\epsilon} \hat{r} | \psi_{fond} \rangle \right|^2 N_{exc}(E) \delta(h\nu - (E_{exc} - E_{fond})) \quad [A14-2]$$

Où, ψ_{fond} et ψ_{exc} : fonctions d'onde de l'état fondamental et excité,

E_{exc} et E_{fond} : énergies de l'état fondamental et excité,

$\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}$: opérateur de transition dipolaire avec vecteur polarisation et la variable d'espace,

$N_{exc}(E)$: densités d'états vacants dans l'état excité,

δ : distribution de Dirac traduisant la conservation de l'énergie.

Comme l'indique la règle d'or de Fermi, $\mu(E)$ le coefficient d'absorption des photons X est proportionnel au carré du moment de transition :

$$\left| \langle \psi_{exc} | \hat{\epsilon} \cdot \hat{r} | \psi_{fond} \rangle \right|^2 \quad [A14-3]$$

Le moment de transition est non nul uniquement lorsque les relations suivantes sont vérifiées ; il s'agit des règles de sélection dipolaires :

$$\begin{aligned} \Delta l &= l_{final} - l_{initial} = \pm 1 \\ \Delta m &= m_{final} - m_{initial} = 0, \pm 1 \end{aligned}$$

Dans l'approximation de la diffusion simple et de l'onde plane, la partie oscillante du coefficient d'absorption au seuil K est donnée par la relation suivante :

$$\chi_i(k) = -S_0^2 \sum_j \frac{N_j}{k R_j^2} A_j(k) e^{(-2k^2 \sigma_j^2)} e^{\left(\frac{-2R_j}{\lambda(k)} \right)} \sin(2kR_j + \phi_{ij}(k)) \quad [A14-4]$$

Le module du vecteur d'onde associé à l'onde électronique du photoélectron est noté k ($\text{\AA}^{-1}$). L'indice j désigne les atomes rétrodiffuseurs identiques d'une même couche à la distance R_j de l'atome absorbeur et en nombre N_j . S_0 est un facteur d'échelle représentant le terme de réduction dû aux effets multiélectroniques. L'amplitude de rétrodiffusion de l'onde par un atome de type j est représentée par A_j et $\phi_{ij}(k)$ correspond au déphasage total introduit par les potentiels atomiques pour une rétrodiffusion par un atome de type j et la sortie et l'entrée de l'électron dans la sphère de potentiel de l'atome absorbeur.

$e^{(-2k^2 \sigma_j^2)}$ est un terme d'amortissement introduisant la notion de désordre structural local. Le facteur de Debye-Waller σ_j , atténuant le signal aux fortes valeurs de k caractérise la dispersion des distances R_j induite par le désordre statistique ou/et par les vibrations thermiques. Le facteur de Debye-Waller σ_j se décompose en $\sigma^2 = \sigma_{stat}^2 + \sigma_{vib}^2$. σ_{stat}^2 représente le désordre statistique (ou structural) et correspond à l'écart de la distance moyenne absorbeur-diffuseur. σ_{vib}^2 quand à lui, prend en considération les fluctuations de distances dues aux vibrations thermiques. Ce terme dépend de la fréquence de vibration entre l'absorbeur

et ses voisins et il varie de façon exponentielle avec la température. $e^{\left(\frac{-2R_j}{\lambda(k)} \right)}$ est un terme d'amortissement du signal surtout sensible aux faibles valeurs de k provenant des pertes

inélastiques dans le processus de diffusion. Le terme $\lambda_i(k) \left(\lambda_i(k) = \frac{k}{\Gamma_i(k)} \right)$ décrit la libre

parcours moyen du photoélectron, où $\Gamma_i(k)$ correspond à la constante du libre parcours moyen.

En pratique, les fonctions de déphasage et d'amplitude sont souvent déterminées expérimentalement à partir du spectre d'un composé de référence, cristallisé de préférence. Cependant, il est impératif que ce composé présente des états de valence et de coordinence proches de ceux du composé à étudier et que les conditions d'enregistrement soient rigoureusement les mêmes. C'est pourquoi, un choix judicieux de références cristallisées doit être fait pour disposer d'une « banque de données » vers laquelle il sera possible de se tourner pour l'interprétation des spectres des composés vitreux.

II.B. Extraction et traitement du signal EXAFS

L'exploitation des spectres EXAFS repose sur la technique de transformation de Fourier permettant d'accéder à la fonction de distribution radiale des atomes autour de l'atome central pris comme référence. Le nombre de voisins autour de l'atome absorbeur (noté N_j) ainsi que les distances interatomiques R_j et l'estimation du désordre σ_j sont ainsi accessibles si l'on connaît les fonctions de déphasage entre l'onde sortante et l'onde rétrodiffusée et les fonctions d'amplitude $A_j(k)$ caractérisant l'atome rétrodiffuseur. Ces fonctions de déphasage et d'amplitude peuvent être extraites d'un spectre EXAFS expérimental de composé de référence ou de données théoriques répertoriées par Teo et Lee ou Mac Kale [MAC86, TEO77, TEO86].

Le signal EXAFS d'un spectre d'absorption X est donné par la fonction d'interférence χ , définie sur le domaine EXAFS par :

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0 - \mu_C} \quad [\text{A14-5}]$$

μ désigne le coefficient d'absorption expérimental,

μ_0 le coefficient d'absorption atomique de l'atome absorbeur, c'est à dire l'absorption qu'aurait cet atome en l'absence de voisins,

μ_C l'absorption du fond continu avant le seuil dû essentiellement à la diffusion des photons dans le matériau (diffusion Rayleigh et Compton).

Le fond continu μ_C est évalué par une fonction linéaire du signal avant le seuil d'absorption et soustrait à l'ensemble du signal. L'absorption atomique de l'élément absorbant μ_0 est paramétrée par un polynôme de degré allant de 1 à 6, puis soustraite au signal d'absorption après le seuil. Ceci permet d'obtenir le signal EXAFS $\chi(k)$.

Différentes chaînes de programme permettent l'extraction informatique du signal EXAFS $\chi(k)$ selon cette méthode ainsi que son analyse.

Le spectre $\chi(k)$ se présente comme la somme de sinusoides amorties. Afin de compenser la perte de signal due à cet amortissement aux grandes valeurs de k , le spectre est pondéré par un terme en k^n avec $n = 1, 2, 3...$

Une fonction de distribution radiale décalée par rapport aux déphasages $\phi_{ij}(k)$ est ensuite obtenue par la transformée de Fourier (TF) du signal $k^n \chi(k)$ permettant le passage de l'espace des $k(\text{\AA}^{-1})$ à celui des distances $R(\text{\AA})$. Celle-ci est constituée de différents pics ou composantes correspondant aux différentes sphères de coordination de l'atome central. On considère que les pics sont bien résolus pour des écarts de distances au moins égaux à $0,2\text{\AA}$. Le filtrage de la couche désirée dans la transformée de Fourier (TF) consiste à sélectionner une ou plusieurs composantes du module de la TF. Ce filtrage est suivi d'une transformée de Fourier inverse du signal sélectionné (TF^{-1}).

La fin de cette analyse consiste à simuler le signal EXAFS filtré pour une sphère de coordination donnée. Cette simulation permet la détermination et l'affinement des paramètres structuraux R_i , N_i ; et σ_i^2 pour la sphère de coordination sélectionnée où le nombre de paramètres ajustables est limité à :

$$2\Delta R_{fil}\Delta k / \pi \quad [A14-6]$$

ΔR_{fil} est la largeur du filtre (Å),

Δk est la largeur du spectre simulé.

L'ajustement entre le signal théorique et expérimental est obtenu à l'aide d'un programme de moindres carrés [MIC90]. Le facteur d'accord est exprimé comme :

$$\rho = \frac{\sum_k k^2 (\chi_{exp}(k) - \chi_{cal}(k))^2}{\sum_k k^2 (\chi_{exp}(k))^2} \quad [A14-7]$$

La simulation conduit à une incertitude sur les distances estimée à 0,02Å. La précision sur les nombres de voisins est de 10 à 20% si l'on utilise une référence pour l'extraction des paramètres de phase et d'amplitude. Par contre, elle peut aller jusqu'à 100% si l'on utilise les fonctions fabulées de Teo et Lee [TEO77, TEO86].

En résumé, un spectre d'absorption des rayons X fournit les informations suivantes :

- Distances moyenne entre atomes absorbeur et rétrodiffuseur avec une précision voisine de 0,02 Å pour la première sphère de coordination.
- Nature des atomes rétrodiffuseurs (possibilité de différencier deux atomes $A_1(Z_1)$ et $A_2(Z_2)$ si $Z_2 - 10 \leq Z_1 \leq Z_2 + 10$).
- Nombre d'atomes de chaque sphère de coordination avec une précision de 10 à 20%.
- Estimation du désordre σ .

III. Spectroscopie XANES

Les structures XANES qui apparaissent avant le seuil proviennent de mécanismes électroniques complexes. Dans cette région, une approche en termes d'orbitales moléculaires est possible dans les cas les plus simples. Les calculs ab-initio permettent de calculer les états fondamental et excités des atomes en tenant compte des trous profonds.

Dans une zone intermédiaire mal définie, on peut envisager des transitions vers les états excités du solide dans lequel est inséré l'atome absorbant. Toutefois, les écarts enregistrés entre les calculs et les expériences montrent que des effets multiélectroniques sont loin d'être négligeables [FIS68, FIS70, HAN49]. Une simple variation du degré d'oxydation d'un composé suffit pour modifier l'allure du spectre.

Les structures enregistrées au niveau du seuil sont dues à des transitions électroniques du niveau de cœur vers des états vides de la bande de conduction. Les énergies associées à ces transitions sont fonction de la différence d'énergie entre le niveau fondamental et le niveau excité. Quelques électrons-volts (eV) au-delà du seuil, le photoélectron éjecté possède une énergie cinétique faible, alors que son libre parcours moyen reste important. De ce fait, les contributions au spectre des atomes plus éloignés ne sont pas négligeables dans cette zone. L'onde résultante peut alors participer à des phénomènes de diffusion multiple.

IV. Dispositifs expérimentaux

Les expériences d'absorption des rayons X nécessitent l'utilisation du « rayonnement blanc » (polychromatique). Les éléments indispensables pour une telle expérience sont :

- Une source qui fournit un faisceau polychromatique ;
- Une optique – un monochromateur et éventuellement des miroirs – qui permettent de sélectionner une énergie donnée et d'obtenir un faisceau monochromatique ;
- Un ensemble détecteurs/échantillons qui mesure le flux de photons avant et après l'échantillon.

L'expérience est pilotée par un micro-ordinateur qui commande la sélection de l'énergie et l'enregistrement du signal des détecteurs pour chacune des énergies sélectionnées.

Les expériences d'absorption des rayons X aujourd'hui ne fonctionnent plus qu'avec la partie X du rayonnement électromagnétique produite par les anneaux de stockage des centres de rayonnement synchrotron (ESRF (FR), Diamond (UK), APS (USA), Spring-8 (JP)... et bientôt Soleil (FR) par exemple). Le rayonnement synchrotron est caractérisé par les propriétés spectrales, spatiales et temporelles suivantes [ELL86, HAN83, SYN80] :

1. une continuité spectrale allant de l'infrarouge jusqu'au rayons X ;
2. une intensité et une brillance supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celles du flux d'un tube de rayons X classique ;
3. une faible divergence verticale (de l'ordre de 0,2 milliradian dans le domaine des rayons X) qui donne un faisceau de lumière quasiment parallèle ;
4. une stabilité spatiale et temporelle remarquable. Cela permet après injection des particules, plusieurs heures d'expérience et assure une très grande reproductibilité des mesures ;
5. une structure pulsée. La lumière est émise par paquet avec une fréquence de quelques mégahertz ; cette structure permet la réalisation d'expériences spécifiques dans ce domaine de fréquence ;
6. une polarisation linéaire dans le plan de l'orbite et elliptique de part et d'autre du plan. Cette propriété est maintenant largement exploitée pour l'étude du dichroïsme dans le domaine des rayons X.

Le faisceau issu du rayonnement synchrotron (1) est rendu monochromatique par un monochromateur à double réflexion de Bragg (formé de deux lames de monocristaux indépendantes) (2). Le balayage énergétique est obtenu en faisant varier la position du monochromateur par rapport au faisceau. Cette fonction est assurée par un moteur pas à pas (3). Les intensités incidentes et transmises sont mesurées à l'aide de chambres d'ionisation (4 & 6) (détecteurs de photons) en transmission ou par un détecteur de fluorescence (7) (quand on travaille en fluorescence). L'échantillon (5) est placé entre les deux chambres d'ionisation. Enfin, un système informatisé permet le pilotage de l'expérience (commande du moteur), l'analyse et le stockage des données (8).

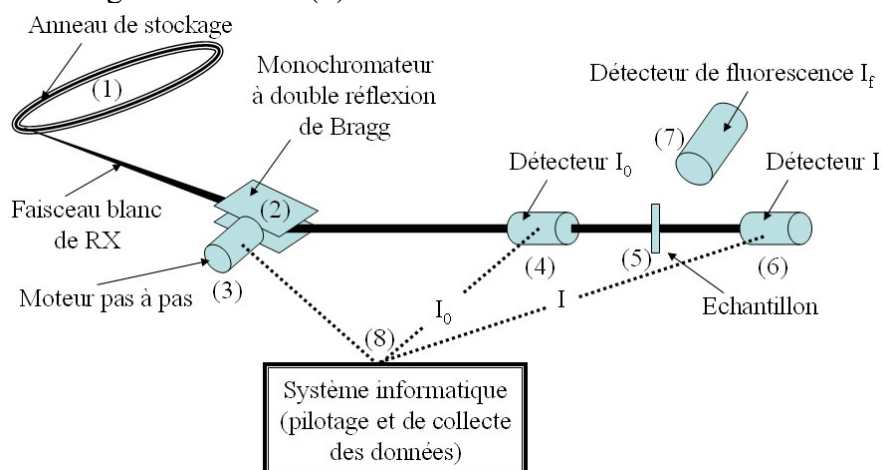


Fig.A14.3 : Représentation schématique d'un dispositif d'absorption des rayons X

.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

- [ADE93] ADEME, Juin 1993, Les déchets en France, Ministère de l'environnement, France.
- [AEA97] AEA Technology, Recovery of WEEE: Economic and Environmental Impacts, Juin 1997.
- [AFN98] Normalisation Française, AFNOR 1998, NF X 31-210.
- [ANK98] Ankudinov A.L., Ravel B., Rehr J.J., Conradson S.D., Physical Review, 1998, B58, 7565.
- [ANK00] Ankudinov A.L., Rehr J.J., Physical Review, 2000, B62, 2437.
- [ANK02] Ankudinov A.L., Bouldin C., Rehr J.J., Sims J., Hung H., Physical Review, 2002, B65, 104107.
- [ARN96] Arnold M., Boccaccini A.R., Ondracek G., Journal of Materials Science, 1996, 31, 1643.
- [ART04] <http://leonardo.phys.washington.edu/~ravel/software/exafs/aboutartemis.html>, 2004.
- [ASH83] Ashby M., Medalist M., « The Mechanical Properties of Cellular Solids », Metallurgical transactions A, 14A, Septembre 1983, 1755-1769.
- [ASH88] Ashby M., Gibson L., « Cellular Solids: Structure & Properties », Pergamon Presse, 1988.
- [ATH04] <http://leonardo.phys.washington.edu/~ravel/software/exafs/aboutathena.html>, 2004.
- [ATO04] <http://leonardo.phys.washington.edu/~ravel/software/exafs/aboutatoms.html>, (2004).
- [BAR] "Modern Method of Particle Size Analysis", edited by Howard G. Barth.
- [BAR83a] Barr T.L., Practical Surface Analysis, Ed. D. Briggs, M.P. Seah, Wiley, New York, 1983, chap.8.
- [BAR83b] Barr T.L., Applied Surface Science, 1983, 15, 1.
- [BAR01] Barton J.L., Compositions verrières, Revue verre, Mai 2001, 7, 2.
- [BEC99] Beckman-Coulter, Caractérisation des particules, Septembre 1999, 40.
- [BET38] Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., Journal of American Ceramic Society, 1938, 60, 309.
- [BOR95] Borsecnik J., Computer recycling ahead, Scrap Processing and Recycling, 1995, 53.
- [BOS80] Bost J., Matières plastiques: chimie applications, Ed. Technique et Documentation, Paris, 1980.

- [BOU68] Boucher M.L., Peacor R.D., Zeitschrift für Kristallographie, 1968, 126, 2064.
- [BRO76] Broughton Q., Perry D.L., Journal of Electron Spectroscopy, 1976, 16, 45.
- [BRU40] Brunauer S., Deming L.S., Deming W.S., Teller E., Journal of American Ceramic Society, 1940, 62, 1723.
- [BUC95] Buckley D., Recycle update. EP Electron Prod., 1995, 24, 2.
- [BUY01] Büyüktuncel E., Bektas S., Genç Ö., Denizli A., Reactive & Functional Polymers, 2001, 47, 1-10.
- [CER98] CEREMAP/VARRAY, Le recyclage des matières plastiques issues d'appareils électriques et électroniques, Rapport, 1998.
- [CHA99] Chao L.-P., Huang J.H. and Huang Y.-S., Journal of Composite Materials, 1999, 33, 2002.
- [CHE94] Chen C.C., Liang N.T., et al, Chinese Journal of Physics, 1994, 32, 2, 205-210.
- [CHO99] Choi Y.G., Kim K.H., Chernov V.A., Heo J., Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, 246, 128.
- [COM02] Décision du conseil, COM (2002) 512 final, Commission des Communautés Européennes, Bruxelles.
- [CON01] Contant O., Verre et Environnement, Institut Supérieur des Métiers, 2001.
- [COT00] Cot L., Ayral A., Durand J., Guizard C., Hovnanian N., Julbe J., Larbot A., Solid State Sciences, 2000, 2, 313-334.
- [DAV] David D., Caplain R., Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces, Société Française de Métallurgie, Ed. Eyrolles.
- [DEC02] Décision du conseil établissant des critères et des procédures d'admission des déchets dans les décharges, 19 Décembre 2002.
- [DEL02] Deleuze H., Maillard B., Mondain-Monval O., Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2002, 12, 1877-1880.
- [DES92] Desgeorges J-P, Rapport de mission sur la valorisation des produits électriques et électroniques en fin de vie, France, 1992.
- [DES94] Desgeorges J-P., Rapport d'étape sur la valorisation des écrans en fin de vie, France, 1994.
- [DES00] Desproges J., La gestion des PEEFV en France : flux et filières de valorisation, Communication lors de la Journée technique ADEME « Produits électriques et électroniques en fin de vie : quels choix pour la valorisation en Europe ? », Paris, juin 2000.

- [DES02] Desforges A., Arpontet M., Deleuze H., Mondain-Monval O., *Reactive & fonctionnal Polymers*, 2002, 53, 183-192.
- [DUN03] Dunin von Przychowski M., Wiechert H., Marx G.K.L., Schönhense G., *Surface Science*, 2003, 541, 46-58.
- [DUP87] Dupree R., Ford N., Holland D., *Physics and Chemistry of Glasses*, 1987, 28, 78.
- [DUR88] Durisch M., Heeb C., Gadiant J., Swiss patent EP 292424, Process and apparatus for producing expanded articles, Misag, Swiss, 1988.
- [DYB01] Dybowski C., Gabuda S.P., Kozlova S.G., Neue G., Perry D.L., Terskikh V.V., *Journal of Solid State Chemistry*, 2001, 157, 157.
- [EBE89] Eberhart J.P., *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Ed. Dunod, 1989.
- [EEE02] “ Avant Projet de décret relatif aux équipements électriques et électroniques et autres équipements ”, Ministère de l’écologie et du développement durable, Novembre 2002.
- [ELL86] Ellaume P., Ecole d’été sur le rayonnement synchrotron dans le domaine des rayons X, Ed. Belakhovsky M., Simon J.-P., Billat R., Aussois, 8, 1986.
- [ESR04] European Synchrotron Radiation Facility, ESRF, Grenoble, France, <http://www.esrf.fr/Accelerator/Performance>, 2004.
- [FAU] Faucher P., Valorisation des luminophores des tubes à rayons cathodiques, Ecocampus, Université de Bordeaux I.
- [FAU93] Fauvel A., Study: scorification of the cathode ray tubes, intern report, Aprometal, Brussels, Belgium, 1993.
- [FAY98] Fayon F., Bessada C., Massiot D., Farman I., Coutures J.P., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 232-234, 403.
- [FAY99] Fayon F., Landron C., Sakurai K., Bessada C., Massiot D., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1999, 243, 39.
- [FEN02] Feng Y., Zheng H., Zhu Z., Zu F., *Materials Chemistry and Physics*, 2002, 78, 196-201.
- [FIE96] FIEEC, Valorisation des écrans cathodiques en fin de vie, Ecobilan, France, 1996.
- [FIS68] Fisher D.E., Baun W.L., *Journal of Applied Physics*, 1968, 34, 4757.
- [FIS70] Fisher D.W., *Journal of Applied Physics*, 1970, 41, 3561.
- [FOA00] Fiche technique Foamglas, Pittsburgh Corning, février 2000.
- [FUL53] Fullman R.L., *Journal of Metals*, 1953, 447-452.

- [GAR81] Garnier C., Roger P., brevet Français, EP 041003, Process for making expanded glass products, Isover Saint-Gobain, France, 1981.
- [GAR94] Garrit E-R., Chenoweth M-A., CRT-glass optimisation by selective X-ray filtration, In: SID International Symposium Digest of Technical Papers, USA: SID, 1994, 987.
- [GAR95] Garnier C., Razafindrafindrakoto J., Verdier P., Laurent Y., brevet français, WO 95/35264, Aluminosilicate monolithique expansé à double porosité ouverte, Cernix, France, 1995.
- [GAR98] Garnier C., Verdier P., Razafindrafindrakoto J., Laurent Y., brevet français, WO 9831639, Procédé de fabrication de matériau expansé sous forme de granules à partir de verre, Cernix, France, 1998.
- [GEL72] Gelius U., Electron Spectroscopy, Ed. D.A. SHIRLEY, North-Holland, Amsterdam, 1972.
- [GIB97] Gibson L.J., Ashby M.F., « Cellular solids: Structure and properties », Cambridge Solid state Press, Cambridge University Press, 2nd Edition, 1997.
- [GIL02] Gille W., Kabisch O., Reichl S., Enke D., Fürst D., Janowski F., Microporous and Mesoporous Materials, 2002, 54, 145-153.
- [GOM01] Gomez-Serrano V., Gonzalez-Garcia C.M., Gonzalez-Martin M.L., Powder Technology, 2001, 116, 103-108.
- [GOO93] Goodrich Acheson Edward, US Patents, US 492 767 & US 615 648, Method of making an abrasive: Carborundum, 1893.
- [GTI01] Guide Technique relatif aux Installations de stockage de Déchets Inertes, Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, Avril 2001.
- [GUL96] Gül Avcı G., Misirli Z., Günay V., Ceramics International, 1996, 22, 23-26.
- [GUY97] Guy C., Analyse de gisement de tubes à rayon cathodique issus de produits électronique en fin de vie, filières de valorisation en boucle ouverte. Rapport, contrat ADEME-CREED, France, 1997.
- [HAN49] Hanson H.P., Beckman W.W., Physical Review, 1949, 76, 118.
- [HAN83] Handbook on Synchrotron Radiation, Ed. Eastman D.E., Farge Y., vol. 1a & 1b, North-Holland, Amsterdam, 1983.
- [HAN98] Han J.H., Cho K.W., Lee K.-H., Kim H., Carbon, 1998, 36, 12, 1801-1810.
- [HED95] Hedemalm P., Carlson P., Plam V., Waste from Electrical and Electronic Products: A survey of the Contents of Material Hazardous Substance in

- Electric and Electronics Products, Nordic Council of Ministers, Copenhagen, 1995.
- [HER98] Hernandez A., Calvo J.I., Pradanos P., Tejerina F., Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998, 138, 391-401.
- [HUA93] Huang Y.-C., Sefa Koseoglu S., Waste Management, 1993, 13, 481-501.
- [HUM85] Humbert P., Deville J.P., Journal of Electron Spectroscopy, 1985, 36, 131.
- [HUR03] Hurley James, A UK market survey for foam glass, Research and Development Final Report, Avril 2003.
- [ICE03] Industry Council for Electronic Equipment Recycling, Materials recovery from waste cathode ray tubes, Creating markets for recycling resources, Novembre 2003.
- [IMA86] Imaoka M., Hasegawa H., Yasui I., Journal of Non-Crystalline Solids, 1986, 85, 393-412.
- [JON03] Jones D.G., Fretwell H.M., Journal of Physics: Condensed Matter, 2003, 15, 4709-4715.
- [JRS94] Journal of Raman Spectroscopy, 1994, 25.
- [JUE03] Directive 2002/95/CE du Parlement Européen et du conseil, Journal officiel de l'Union Européenne, 27 Janvier 2003.
- [KAB96] Kabanov V.O., Podol'skaya T.M., Yanysh O.V., Glass Physics and Chemistry, 1996, 22, 19.
- [KAN02] Kanunnikova O.M., Gilmutdinov F.Z., Shakov A.A., International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27, 783-791.
- [KIS57] Kiselev A.V., Elterov Y.A., International Congress on Surface Activity, Butterworth, London, 1957, 2, 228.
- [KLE04] Klementiev K.V., XANES Dactyloscope for Windows, freeware: www.desy.de/~klmn/xanda.html, 2004.
- [KLU46] Klug P., Journal of American Chemical Society, 1946, 68, 1493.
- [KOV01] Kovacik J., Journal of Materials Science Letters, 2001, 20, 1953-1955.
- [KRA99] Krätschmer W., Rathousky J., Zukal A., Carbon, 1999, 37, 301-305.
- [LAN18] Langmuir I., Journal of American Ceramic Society, 1918, 49, 1368.
- [LAU86] Laurent Y., Verdier P., Guyader J., brevet français, EP 0 196 949 A1, Aluminosilicate massif cristallisé à structure expansée et son procédé de fabrication, CNRS, 1995.
- [LEC61] Leciejwicz J., Acta Crystallographica, 1961, 14, 1304.

- [LEE84] Leenaars A.F.M., Keizer K., Burggraaf J., Journal of Materials Science, 1984, 19, 1077-1088.
- [LEE00] Lee C.-H., Chang S.-L., Wang K.-M., Wen L.-C., Journal of Hazardous Materials, 2000, A73, 209.
- [LEE02a] Lee C.-H., Hsi C.-S., Environmental Science & Technology, 2002, 36, 1, 69-75.
- [LEE02b] Lee S.-H., Chung K.-C., Shin M.-C., Dong J.-I., Lee H.-S., Auh Keun Ho, Materials Letters, 2002, 52, 266-271.
- [LEM00] Lemos A.F., Ferreira J.M.F., Materials Science and Engineering, 2000, C11, 35-40.
- [LEV] Lev D. Gelb, Gubbins K.E., Characterization of Porous Glasses by Adsorption: Models, Simulations and Data Inversion.
- [LEV65] Leventhal M., Bray P.J., Physics and Chemistry of Glasses, 1965, 6, 113.
- [LEV98] Lev D. Gelb, Gubbins K.E., Langmuir, 1998, 14, 2097-2111.
- [LEW80] Lewis R.T., Kelly M.A., Journal of Electron Spectroscopy, 1980, 20, 105.
- [LIU93] Liu L., Zeitschrift für Physik, 1993, B90, 393.
- [LON30] London F., Zeitschrift für Physik, 1930, 63, 245.
- [MAC86] MacKale A.G., Knapp G.S., Chan S.K., Physical Review, 1986, B33, 831.
- [MAD77] Madey T.E., Wagner C.D., Joshi A., Journal of Electron Spectroscopy, 1977, 10, 359.
- [MAD98] Madih-Ayadi K., Dupont-Pavlovsky N., Ceva T., Convert P., Croset B., Ayadi A., Surface Science, 1998, 405, 192-200.
- [MAS00] Mastelaro V.R., Zanutto E.D., Lequeux N., Cortès R., Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 262, 191-199.
- [MAT97] Matikas T.E., Karpur P., Shamasundar S., Journal of Materials Science, 1997, 32, 1109-1103.
- [MAT02] Mathieux F., Thèse de doctorat, Chambéry, 2002.
- [MEN99] Menad N., Resources, Conservation and recycling, 1999, 26, 143.
- [MER00] Mercier A., Deleuze H., Mondain-Monval O., Reactive & Functional Polymers, 2000, 46, 67-79.
- [MEY02a] Meyrand B., Responsable Technique du Centre de Retour des Produits, IBM France (Montpellier), Communication privée, 2002.
- [MEY02b] Meyrand B., Responsable Technique du Centre de Retour des Produits, IBM France (Montpellier), Communication privée, 2002.

- [MEY02] Meyrat M., Déchets Electriques et Electroniques : La réglementation française et européenne, Colloque Filières et Recyclage, Novembre 2002.
- [MIC90] Michalowicz A., Thèse, Université Paris Val de Marne, 1990.
- [MIZ78] Mizokawa Y., Iwasaki H., Nishitani R., Nakamura S., Journal of Electron Spectroscopy, 1978, 14, 129.
- [MON90] Montenero A., Dimesso L., Antonioli G., Lottici P.P., Vlaic G., Proc. 2nd European Conference on Progress in X-ray Synchrotron Radiation Research, 1990, 667.
- [MOR82] Morikawa H., Takagi Y., Ohno H., Journal of Non-Crystalline Solids, 1982, 53, 173.
- [MOR01] Morimoto T., Sanada Y., Tomonaga H., Thin Solid Films, 2001, 392, 214.
- [MYD70] Mydlar M., Kreidl N., Hendren J., Clayton G., Physics and Chemical Glasses, 1970, 11, 196.
- [NEW93] Newville M., Livins P., Yacoby Y., Rehr J.J., Stern E.A., Physical Review, 1993, B 47, 21, 14126.
- [NEW01] Newville M., Journal of Synchrotron Radiation, 2001, 8, 322.
- [OCD03] Organisation de Coopération et de Développement Economiques, Orientations techniques pour la gestion écologique des flux de déchets, Mars 2003.
- [PAG65] Pagniol P., L'industrie verrière, Ed. Dunod, Paris, France, 1965.
- [PAL95] Palm V. Environmental Hazard Connect to the content in Cathode Ray Tubes and Cabinets, Report IVL, Swedish Environmental Research Institute, 18 Stockholm, Sweden, 1995.
- [PDF25] Powder Diffraction File N°: 01-0424, JCPDS-ICDD2001.
- [PDF26] Powder Diffraction File N°: 02-0811, JCPDS-ICDD2001.
- [PDF43] Powder Diffraction File N°: 76-1799, JCPDS-ICDD2001.
- [PDF53] Powder Diffraction File N°: 04-0686, JCPDS-ICDD2001.
- [PDF54] Powder Diffraction File N°: 08-0418, JCPDS-ICDD2001.
- [PDF55a] Powder Diffraction File N°: 06-0494, JCPDS-ICDD2001.
- [PDF55b] Powder Diffraction File N°: 06-0452, JCPDS-ICDD2001.
- [PDF60] Powder Diffraction File N°: 14-0405, JCPDS-ICDD2001.
- [PDF61] Powder Diffraction File N°: 05-0570, JCPDS-ICDD2001.
- [PDF69] Powder Diffraction File N°: 21-1276, JCPDS-ICDD2001.
- [PDF84] Powder Diffraction File N°: 34-0189, JCPDS-ICDD2001.
- [PDF93a] Powder Diffraction File N°: 49-1428, JCPDS-ICDD2001.

- [PDF93b] Powder Diffraction File N°: 45-0946, JCPDS-ICDD2001.
- [PDF94] Powder Diffraction File N°: 49-0863, JCPDS-ICDD2001.
- [PDF97a] Powder Diffraction File N°: 75-1537, JCPDS-ICDD2001.
- [PDF97b] Powder Diffraction File N°: 79-0833, JCPDS-ICDD2001.
- [PDF97c] Powder Diffraction File N°: 79-0829, JCPDS-ICDD2001.
- [PHA96] Phani K.K., Journal of Materials Science, 1996, 31, 262.
- [PIE92] Pietrasanta Y., 100 mots pour comprendre les déchets, Editions COM & CO, France, 1992.
- [PIE98] Piers J., Peelen J., American patent, US 5725627, Glass for has cone of display tubes, display tubes envelope comprising has cone of such has glass and method of manufacturing has cone from such has glass, U.S. Philips Corporation, 1998.
- [PIR77] Pireaux J.J., Caudano R., Svenson S., Basilier E., Malmqvist P.A., Gelius U., Siegbahn K., Journal of Physics, 1977, 38, 1221.
- [POW74] Powell C.J., Surface Science, 1974, 44, 29.
- [PRA02] Prado da Silva M.H., Lemos A.F., Gibson I.R., Ferreira J.M.F., Santos J.D., Journal of Non-Crystalline Solids, 2002, 304, 286-292.
- [QUI62] Quin J.J., Physical Review, 1962, 126, 1453.
- [RAB76] Rabinovich E.M., Journal of Materials Science, 1976, 11, 925.
- [RAM90] Ramakrishnan N., Arunachalam V.S., Journal of Materials Science, 1990, 25, 3930.
- [RAO84] Rao K.J., Wong J., Journal of Chemical Physics, 1984, 81, 11, 4832.
- [REY91] Reyne M., Les plastiques: polymères, transformations et applications, Ed. Hermes, Paris, 1991.
- [RFV02] Rapport sur la « Fin de Vie » des ordinateurs, Groupe nord, Décembre 2002 – Mars 2003.
- [RIC96a] Rice R.W., Journal of Materials Science, 1996, 31, 1509-1528.
- [RIC96b] Rice R.W., Journal of Materials Science, 1996, 31, 102-118.
- [RIG77] Riga J., Pireaux J.J., Verbist J.J., Molecular Physics, 1977, 34, 131.
- [RIS98] Risold D., Nagata J.-I., Suzuki R.O., Journal of Phase Equilibria, 1998, 19, 3.
- [RHO77] Rhodin T.N., Brucker C.F., Solid State Communications, 1977, 23, 275.
- [ROB80] Robertson J., Journal of Non-Crystalline Solids, 1980, 42, 381.
- [ROU99] Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., Adsorption by powders & porous solids, Academic Press, 1999.

- [RPE] Recyclage des Produits Electriques et Electroniques : la valorisation progresse, L'industrie Nouvelle, n°2587, 62, France.
- [RUL02] Rul S., Thèse de doctorat, Toulouse, 2002.
- [RUD02] Rudtsch S., *Thermochimica Acta*, 2002, 382, 17-25.
- [RYB01] Rybicki J., Rybicka A., Witkowska A., Bergmanski G., Di Cicco A., Minicucci M., Mancini G., *Journal of Physics : Condensed Matter*, 2001, 13, 9781.
- [SAI35] Société Anonyme des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, brevet Français, 786.818, Procédé de fabrication du verre multicellulaire, Saint-Gobain, France, 1935.
- [SAN01] San Marchi C., Mortensen A., *Acta Materialia*, 2001, 49, 3959-3969.
- [SAR02] Sarbak Z., Kramer-Wachowiak M., *Powder Technology*, 2002, 123, 53-58.
- [SAR03] Saravanapavan P., Hench L.L., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, 318, 14-26.
- [SCH] Schott Glass, Recycling of glass from television tubes on a large scale.
- [SCH80] Scholze H., *Le verre : nature, structure et propriétés*, deuxième édition, Institut du verre, Paris, 1980.
- [SCH91] Schnabel R., Langer P., *Journal of Chromatography*, 1991, 544, 137-146.
- [SCO76] Scofield J.H., *Journal of Electron Spectroscopy*, 1976, 8, 129.
- [SHA89] Sakhmin A.L., Tyutikov A.M., Stekla F.K., 1989, 16, 833.
- [SHI72] Shirley D.A., *Physical Review*, 1972, B5, 4709.
- [SHI73] Shirley D.A., *Advances in Chemical Physics*, Wiley, New York, 1973, 23.
- [SHI78] Shirley D.A., *Electron Spectroscopy Theory, Techniques and Applications*, Ed. C.R. Brundle and A.D. Baker, Academic Press – Londres, 1978, 2.
- [SIN98] Sing Kenneth S.W., *Advances in Colloids and Interface Science*, 1998, 76-77, 3-11.
- [SIN01] Sing Kenneth S.W., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, 187-188, 3-9.
- [SME82] Smets B.M.J., Lommen T.P.A., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1982, 48, 423.
- [SMI95] Smith D. et al., Computer monitor recycling: a case of study, *Proc. International Conference on Clean Electronics Products Technologie*, 1995, 124.

- [SOL02] Soliman Selim M., Metwalli E., Materials Chemistry and Physics, 2002, 78, 94-98.
- [STU89] Studer F., Bourgault D., Martin C., Retoux R., Michel C., Raveau B., Dartyge E., Fontaine A., Physica, 1989, C159, 609.
- [SUD95] Sudduth R.D., Journal of Materials Science, 1995, 30, 4451-4462.
- [SYN80] Synchrotron Radiation Research, Ed. Winick H., Doniach S., Plenum, New-York, 1980.
- [TAS91] Tasserie M., Thèse de doctorat, Rennes, 1991.
- [TEO77] Teo B.K., Lee P.A., Simons A.L., Eisenberg P., Kinkoid B.M., Journal of American Chemical Society, 1977, 99, 3854.
- [TEO86] Teo B.K., « EXAFS : Basic principles and data analysis », Ed. Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- [THO80] Thomas T.D., Journal of Electron Spectroscopy, 1980, 20, 117.
- [THO85] Thompson M., Baker M.D., Christie A., Thyson J.F., Auger Electron Spectroscopy, Chemical Analysis Series, Ed. P.J. Elving, J.D. Winefordner and I.M. Kolthoff – Wiley, 1985, chap.5, vol. 74.
- [TUR96] Turrell G., Corset J., Raman Microscopy, Academic Press, 1996
- [TUR98] Turmel J.M., Rocherulle J., Grange P., Razafindrafindrakoto J., Verdier P., Laurent Y., Cernix, brevet français, EP 0871520, Procédé de traitement des contaminants métalliques au moyen d'un réducteur, Cernix, France, 1998.
- [VAC98] Vacassy R., Guizard C., Palmeri J., Cot L., NanoStructured Materials, 1998, 10, 1, 77-88.
- [VAL97] Valache M., Lafranchi B., Weber F., Guy C., End of life time electronic goods recycling: solutions for cathode ray tubes, R'97, Recovery Recycling, Rehabilitation Congress, 1997, proc. I, 321-327.
- [VER01] Les Français sont-ils responsables de leur environnement ? Revue verre, Octobre 2001, 7, 4.
- [VIG82] Vigouroux J.P., Calvarin G., Husson E., Journal of Solid State Chemistry, 1982, 45, 343-352.
- [WAG73] Wagner C.D., Biloen P., Surface Science, 1973, 35, 82.
- [WAG75] Wagner C.J., Faraday Discussion, 1975, 60, 291.
- [WAG79] Wagner C., Riggs W., Davis L., Moulder J., Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy, edited by G.E. Muilenberg (Perkin Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota, 1979).

- [WAG82] Wagner C.D., Parsoja D.E., Hillery H.F., Kinisky T.G., Six H.A., Jansen W.T., Taylor J.A., Journal of Vacuum Science and Technology, 1982, 21, 933.
- [WAG83] Wagner C.D., Practical Surface Analysis, Ed. D. Briggs and M.P. Seah – Wiley, 1983, Appendix 4.
- [WAG91] Wagh A.S., Poeppel R.B. and Singh J.P., Journal of Materials Science, 1991, 26, 3862.
- [WAN96] Wang P.W., Zhang L., Journal of Non-Crystalline Solids, 1996, 194, 129.
- [WAN03] Wang S.-H., Zhou H.-P, Materials Science and Engineering, 2003, B99, 597-600.
- [WEB13] Webster's Revised Unabridged Dictionary, 1913.
- [WES84] West R.H., Castle J.E., Surface and Interface Analysis, 1984, 4, 68.
- [WIT00] Witkowska A., Rybicki J., Trzebiatowski K., Di Cicco A., Minicucci M., Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 276, 19.
- [WOR78] Worrell C.A., Henshall T., Journal of Non-Crystalline Solids, 1978, 29, 283-299.
- [WYC64] Wyckoff R.W.G., Crystal Structures, 2nd ed., Interscience, New York, 1964.
- [YAN02] Yang J.-F., Zhang G.-J., Kondo N., Ohji T., Acta Materialia, 2002, 50, 4831-4840.
- [YEH00] Yeheskel O. and Tevet O., J. Testing and Evaluation, 2000, 28, 189.
- [ZAB93] Zabinsky S.I., Thèse, Université de Washington, 1993.
- [ZAB95] Zabinsky S.I., Rehr J.J., Ankudinov A., Albers R.C., Eller M.J., Physical Review, 1995, B52, 2995.
- [ZAH93] Zahra A.M., Zahra C.Y., Priou B., Journal of Non-Crystalline Solids, 1993, 155, 45.
- [ZAR82] Zarzycki J., Les verres et l'état vitreux, Ed. Masson, 1982.
- [ZDN02] L'Asie polluée par les déchets informatiques, ZDNet France, 26 Février 2002.
- [ZHA00] Zhang J.-Y., Boyd I.W., Materials Science in Semiconductor Processing, 2000, 3, 345-349.