Caractérisation cinétique et structurale de verres sodo-silicatés soumis à un échange ionique au potassium

Valérie Leboeuf

▶ **To cite this version:**

Valérie Leboeuf. Caractérisation cinétique et structurale de verres sodo-silicatés soumis à un échange ionique au potassium. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université d'Orléans, 2015. Français. NNT : 2015ORLE2041 . tel-01341605

HAL Id: tel-01341605
https://theses.hal.science/tel-01341605

Submitted on 4 Jul 2016

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.

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

CEMHTI

THÈSE présentée par :

Valérie LEBOEUF

soutenue le : **16 novembre 2015**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Sciences des matériaux

Caractérisation cinétique et structurale de verres sodo-silicatés soumis à un échange ionique au potassium

THÈSE dirigée par :

Jean-Philippe BLONDEAU Maitre de conférences, IUT de Chartres, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

Elti CATTARUZZA Professeur, Université Ca' Foscari Venise (Italie)

Aziz BOUKENTER Professeur des Universités, Université de St Etienne

---

JURY:

Domingos DE SOUSA MENESES	Maitre de conférences, Université d'Orléans, CEMHTI, Président du jury
Nadège OLLIER	Maitre de conférences, Université de St Etienne, Laboratoire Hubert Curien
Bernard GRATUZZE	Directeur de Recherche IRAMAT, CNRS
Jean-Philippe BLONDEAU	Maitre de conférences, IUT de Chartres, Université d'Orléans
Elti CATTARUZZA	Professeur, Université Ca' Foscari Venise (Italie)
Aziz BOUKENTER	Professeur des Universités, Université de St Etienne

A ma famille

A mon homme

A mon fils

Remerciements

Je tiens à présenter mes profonds remerciements à M Jean-Philippe Blondeau, maitre de conférences à l'université d'Orléans, pour ces quatre années de thèse. Je vous remercie de la confiance que vous m'avez accordée pour réaliser ce projet. Je vous remercie, également, pour l'encadrement, le temps que vous m'avez consacré durant ce projet, ainsi que la gentillesse et la patience dont vous avez fait preuve au cours de ces années pour la réalisation de ce travail.

Je tiens également à M. Domingo De Sousa Meneses pour les manips infrarouge ainsi que le temps que vous m'avez consacré, mais aussi pour votre gentillesse, l'ensemble de vos conseils et les discussions pour pousser le projet encore plus loin.

Je voudrais remercier Mme Nadia Pellerin pour son aide dans la réalisation des verres synthétisés.

Que, la direction du laboratoire, le laboratoire de Conditions Extrêmes Matériaux Hautes Températures et Irradiations, Mme Catherine Bessada et M Patrick Echegut reçoivent mes profonds et sincères remerciements. Merci de m'avoir intégré au sein de votre structure ainsi que de la confiance et du soutien, dont vous avez fait preuve durant cette thèse, et de l'attention que vous portez à l'égard des jeunes chercheurs que nous sommes.

J'aimerai adresser mes sincères remerciements à M. Elti Cattaruza, Professeur des Universités Ca' Foscari Venise (Italie), et M. Aziz Boukenter, Professeur des Universités de Saint Etienne, d'avoir accepté de juger mon travail et faire partie de mon jury.

Je voudrais remercier l'ensemble du personnel du laboratoire de Chartres pour leur gentillesse, leur présence au quotidien et leur soutien. J'aimerai remercier Mme Nadine Sagot pour toutes les réparations quotidiennes du MEB. Je présente également mes remerciements à l'ensemble du personnel du laboratoire d'Orléans pour leur accueil lors de mes visites.

Pour finir, je tiens à remercier mes parents et l'ensemble de ma famille pour leur soutien au cours de cette thèse et les années précédentes pour être arrivée là où je suis maintenant. Merci à toi, Arnaud, pour tout ton soutien, ta force, pour tout ce que tu m'as donné pour avancer, continuer et accomplir ce projet. Ce travail n'est pas seulement le mien, c'est le tien aussi.

Table des matières

Table des illustrations 10

Table des Tableaux 18

Les Abréviations 19

Introduction générale 21

Partie 1 : Présentation du verre et de l'échange ionique

1 Le verre 27

1.1. Introduction 27

1.2. L'historique 28

1.3. Les différents types de verres 32

1.4. Les généralités 38

1.5. Les propriétés des verres 59

1.6. Conclusion 68

2. L'échange ionique 71

2.1. Introduction 71

2.2. Les techniques d'échange ionique 73

2.3. Les paramètres influent de l'échange 79

2.4. La diffusion ionique 89

2.5. Les effets de l'échange 95

2.6. Les avantages et inconvénients de l'échange ionique au potassium 101

2.7. Conclusion 102

Conclusion 103

Partie 2 : Dispositif expérimental et outils de caractérisation

Introduction 107

3 Le dispositif expérimental 109

3.1 Le dispositif expérimental 109

3.2 Les verres utilisés 112

3.3 Conclusion 114

4 Les outils de caractérisation 115

4.1 Le Microscope électronique à balayage (MEB) 115

4.2 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) 122

4.3 La diffraction des rayons X 135

4.4 Conclusion 138

Conclusion 139

Partie 3 : Les résultats expérimentaux

Introduction 143

5 Étude des sels fondus 145

5.1 Étude de la température de refroidissement des sels 145

5.2 La Diffraction de rayons X 146

5.3 Conclusion 148

6 La cinétique de l'échange 150

6.1 Influence de la composition du verre 153

6.2 Les coefficients de diffusion 158

6.3 Les profondeurs d'échange 166

6.4 Les taux en surface 171

6.5 Les taux de substitution sur la profondeur échangée 175

6.6 Conclusion 182

7 La caractérisation structurale du verre 186

7.1 Caractérisation infrarouge de la structure du verre après échange 187

7.2 Profondeur sondée 199

7.3 Modélisation des spectres 201

7.4 Conclusion 224

Conclusion 226

Conclusion générale 230

Bibliographie 234

Les annexes

A. Le Procédé float 250

B. L'échange ionique assisté par un champ électrique 254

C. Les profils de diffusion 256

D. La synthèse de verre 260

E. Le Microscope électronique à balayage 264

F. La micro-analyse X 270

G. La spectroscopie infrarouge 272

Table des illustrations

Figure 1-1 Fragment d'obsidienne du pic de Teide (Tenerife, Canaries) [1] 27
Figure 1-2 Deux étapes du procédé tel qu'il est encore mis en œuvre à la verrerie de Saint-Just(Loire) [2] 29
Figure 1-3 Des larmes bataviques [3] 30
Figure 1-4 Photo d'un verre lunaire [4] 32
Figure 1-5 Photos de diatomites [5, 6] 32
Figure 1-6 Photo d'une spicule [7] 33
Figure 1-7 Photo de verres de chalcogénures [8, 9] 34
Figure 1-8 Photo de l'utilisation d'une caméra infrarouge d'aide à la conduite [8] 34
Figure 1-9 Diagramme entropie-température [11] 39
Figure 1-10 Influence de la vitesse de refroidissement sur la température de transition vitreuse [12] 40
Figure 1-11 Les différentes structures de la silice à gauche cristalline et à droite amorphe 41
Figure 1-12 Spectre de diffraction des rayons X dans le cas de la mulite et d'un verre [14] 42
Figure 1-13 Les coordinances et les rapports des rayons des cations sur anions [10] 43
Figure 1-14 Motif tétraédrique de la silice 47
Figure 1-15 Représentation de deux tétraèdres connectés via un oxygène 48
Figure 1-16 . Représentation schématique plane d'un verre silicaté, dépolymérisé par l'ajout de modificateurs de réseau Na^+ suivant le modèle du réseau aléatoire continu de Zachariasen 48
Figure 1-17 Les liaisons M_2O et MO avec les tétraèdres de silice 50
Figure 1-18 Représentation du réseau avec les différents modes Q^n du verre Légende : • = Silicium, • = BO, • = NBO, • = modificateur 51
Figure 1-19 Spectres RMN ^{29}Si de verres sodo-silicates [14] 51
Figure 1-20 Distribution des Q^n au sein des verres de type SiO_2—M_2O en fonction de la teneur en oxydes M_2O [28] 52
Figure 1-21 Spectre de réflectance d'un verre silico-sodo-calcique 53
Figure 1-22 Déconvolution du spectre infrarouge d'un verre M_20–$2B_2O_3$ (ligne continues) en composantes Gaussiennes (lignes pointillées) [33] 55
Figure 1-23 Représentation de la structure des verres selon le modèle du Réseau Modifié Aléatoirement de Greaves (MRN) 56
Figure 1-24 Essai de traction et mode de rupture a) matériau ductile b) matériau fragile [10] 59
Figure 1-25 Schéma d'un faciès de rupture [50] 60
Figure 1-26 Schéma de faciès de rupture pour différentes causes de ruptures [51] 60

Figure 1-27 Schéma d'une plaque contenant un trou elliptique et soumise à une tension uniforme [10] 61
Figure 1-28 Schéma des différents modes de propagation de la fissure [10] 62
Figure 1-29 Graphique des domaines de la vitesse de propagation de la fissure en fonction du facteur d'intensité de contrainte [50] 63
Figure 1-30 Schéma de la pointe pour un traitement Vickers 64
Figure 1-31 Schéma des différentes fissures créées lors d'une empreinte Vickers [50] 64
Figure 2-1 Photo d'un lustre préparé par Mastro Giorgio de Gubbio (Italie 1528) (Musée civile de la céramique de Gubbio, Italie) Insertion d'une image TEM de nanoclusters de cuivre sur le lustre dorée. Issu de [54] 71
Figure 2-2 Manises, 1470 bleu de cobalt et éclat métallique monochrome sur substrat blanc. Armoirie de la Famille Ricci de Florence. Issu de [54] 72
Figure 2-3 Représentation schématique de l'échange ionique 75
Figure 2-4 Représentation schématique des liaisons chimiques lors du processus d'échange ionique 76
Figure 2-5 Représentation schématique de l'échange ionique assisté par un champ électrique externe [69] 77
Figure 2-6 Représentation schématique du procédé de poling thermique [70] 77
Figure 2-7 Représentation schématique de l'évolution du temps et du champ lors du procédé de poling thermique 78
Figure 2-8 Représentation schématique du déplacement des ions lors d'un échange ionique assisté par un champ électrique. ..... **Erreur ! Signet non défini.**
Figure 2-9 Courbe d'évolution de la viscosité en fonction de la température pour un verre silico-sodo-calcique 81
Figure 2-10 Diagramme binaire des sels de KNO_3—$NaNO_3$ [73] 82
Figure 2-11 Distribution des Q^n au sein des verres de type SiO_2—M_2O en fonction de la teneur en oxydes M_2O [28] ..... **Erreur ! Signet non défini.**
Figure 2-12 Représentation schématique de la structure du verre lors du remplacement de deux molécules de silice par une d'alumine 87
Figure 2-13 Représentation de l'énergie d'activation de la conductivité électrique des verres Na_2O; (4 - 2x)SiO_2; xAl_2O_3 87
Figure 2-14 Mécanisme de mouvements des atomes dans un cristal.1) échange direct, 2) mécanisme cyclique, 3) mécanisme de sites vacants,4) mécanisme de sites interstitiels, 5) mécanisme de sites interstitiels consécutifs, 6) mécanisme "Crowdion" [91] 89
Figure 2-15 Représentation du profil de diffusion 91

Figure 2-16 Coefficients de diffusion de cations alcalins à 400°C dans des verres de compositions molaires (1-y)Na_2O yK_2O 3SiO_2, (1- y)Na_2O yRb_2O 3SiO_2, (1- y)Cs_2O yK_2O 5SiO_2 [81] 93
Figure 2-17 Image du verre Gorilla [105] 95
Figure 2-18 Coupe et propagation de la lumière dans une fibre 96
Figure 2-19 Coupe d'un guide d'ondes de largeurs limité En a) à la surface et en b) enterré..... 96
Figure 2-20 Profils de concentration de Ag_2O en % molaire en fonction de la profondeur d'échange à partir de la surface du verre sur un verre Planilux lors d'un échange ionique dans les mêmes conditions : t = 6h30 à T = 300°C dans un bain de AgNO3 pur. A gauche : gradient d'indice, à droite : profil à saut d'indice obtenu avec le champ électrique Images MEB obtenues par contraste chimique [69] 97
Figure 2-21 Représentation du profil des contraintes dans le cas des trempes thermique et chimique 98
Figure 2-22 Profil des contraintes observé avec un polariscope sur un verre trempé chimiquement [103] 99
Figure 2-23 Schéma comparatif des ruptures de verres a) verre recuit et b et c) verre trempé chimiquement [51] 100
Figure 2-24 Empreinte indentation Vickers (20N) observé au microscope optique en réflexion sur la surface d'un verre sodo-calcique non trempé (a) et trempé par jets d'air (b) [108]] 100
Figure 2-25 Empreinte indentation Vickers observé au microscope pour un verre recuit(a) et échangé pendant 50h (b) [109] 101
Figure 3-1 Montage expérimental utilisé du procédé d'échange ionique 110
Figure 3-2 Montage expérimental utilisé du procédé dans le cas d'un échange ionique long..... 110
Figure 3-3 Représentation des cycles de chauffe et de refroidissement des sels pour une expérience d'échange ionique 111
Figure 3-4 Diagramme de phase de SiO_2—Na_2O—Al2O_3 113
Figure 4-1 Le MEB du laboratoire de Chartres 115
Figure 4-2 Le support pour analyse des verres sur la tranche 117
Figure 4-3 Représentation des différents électrons émis après interaction faisceau-matière 117
Figure 4-4 Représentation des différentes couches électroniques 118
Figure 4-5 Représentation de différentes analyses surfaciques sur une zone du verre 120
Figure 4-6 Représentation de la poire d'interaction des électrons résultants du faisceau incident .. 120
Figure 4-7 a) Représentation d'une ligne d'analyse sur la tranche du verre b) Représentation des profils de concentrations des différents composants du verre 121
Figure 4-8 Représentation de la molécule diatomique avec un ressort a) utilisation de 2 masses b) utilisation de la masse réduite 123

Figure 4-9 Courbe d'énergie potentielle d'un oscillateur anharmonique 124
Figure 4-10 Représentation schématique des vibrations d'élongation et de déformations de molécules polyatomiques 125
Figure 4-11 Représentation schématique d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. 125
Figure 4-12 Représentation schématique de l'interféromètre de Michelson 126
Figure 4-13 Représentation du trajet optique à travers le spectromètre [117] 127
Figure 4-14 Les spectres de réflectance de la silice a) Quartz [118] b) Silice pure [119] c)Verre binaire SiO_2–Na_2O [120] 128
Figure 4-15 Représentation des différents intervalles de vibrations des oxydes de verre silicaté..... 129
Figure 4-16 Représentation des faisceaux réfléchis et transmis à partir du faisceau incident..... 130
Figure 4-17 Représentation schématique de l'élargissement du spectre à partir d'une unité structurale et d'un désordre 132
Figure 4-18 Représentation du spectre infrarouge d'un verre Planilux SGG échangé 2h à 450°C et de la courbe expérimentale ..... **Erreur ! Signet non défini.**
Figure 4-19 Représentation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique pour un verre Planilux SGG échangé 2h à 450°C 134
Figure 4-20 Représentation des interférences constructives (en a) et destructive (en b) 136
Figure 4-21– Représentation du faisceau de rayons X arrivant sur les plans 137
Figure 4-22 Représentation du spectre de DRX obtenus sur les sels fondus du nitrate de potassium 138
Figure 5-1 Évolution de la température des sels de nitrate de potassium après échange en fonction du temps..... 145
Figure 5-2 Spectre de diffraction des rayons X pour les poudres de KNO_3 vierges et après échange 148
Figure 6-1 image MEB de la section coupe d'un verre avec positionnement des points d'analyse ... 151
Figure 6-2 Profil de concentration pour la lame de microscope échangée 8h à 450°C 151
Figure 6-3 Profil de concentration des alcalins pour la lame de microscope échangés 8h à 450°C ... 152
Figure 6-4 Profil de concentration des verres commerciaux échangés à 450°c pendant 50h..... 154
Figure 6-5 Profils de diffusion des verres expérimentaux immergés pendant 50h à 450 et 475°C.... 156
Figure 6-6 Influence du verre sur les profils de diffusion du potassium sur les verres échangés pendant 50h à 450 °C 157
Figure 6-7 Profil théorique et expérimental pour différents temps et différentes température. (symbole profil expérimental, ligne continue profil théorique)..... 159
Figure 6-8 Influence du temps sur les coefficients de diffusion pour la lame de microscope et le verre Planilux 161

Figure 6-9 Évolution des coefficients de diffusion dans les verres commerciaux en fonction de la température d'échange..... 162
Figure 6-10 Évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température selon la loi d'Arrhenius pour la lame de microscope 163
Figure 6-11 Évolution du coefficient d'auto-diffusion en fonction du temps de traitement..... 164
Figure 6-12 Discrétisation du verre échangé en verre silico-calcique d'alcalin mixte 166
Figure 6-13 Évolution de la profondeur de pénétration en fonction du temps de traitement de la lame de microscope 167
Figure 6-14 Évolution de la profondeur de pénétration en fonction du temps de traitement pour le verre Planilux..... 168
Figure 6-15 Comparaison de profondeur d'échange expérimentale et théorique (utilisant Eq 6-10) 169
Figure 6-16 Influence de la température sur la profondeur de pénétration des ions sur la lame de microscope 170
Figure 6-17 Influence de la température sur la profondeur de pénétration des ions dans le verre Planilux 171
Figure 6-18 Évolution de la concentration surfacique de K_2O en fonction du temps d'immersion du verre pour la lame de microscope..... 172
Figure 6-19 Évolution de la concentration surfacique de K_2O en fonction du temps d'immersion du verre pour le verre Planilux..... 172
Figure 6-20 Évolution de la concentration surfacique de K_2O en fonction de la température d'échange pour la lame de microscope..... 173
Figure 6-21 Évolution de la concentration surfacique de K_2O en fonction de la température d'échange pour le verre Planilux. 174
Figure 6-22 Comparaison des taux de substitutions pour les verres commerciaux pour les 3 températures de trempes Légende : ▪ lame de microscope Δ verre Planilux..... 176
Figure 6-23 Comparaison des taux de substitutions pour les verres commerciaux pour les différents temps de trempes Légende : ▪ lame de microscope Δ verre Planilux..... 176
Figure 6-24 Comparaison des coefficients d'inter-diffusion et les profondeurs échangées en fonction de la racine carrée du temps, exprimé en secondes..... 178
Figure 6-25 Évolution des coefficients de diffusion en fonction de la température du temps et de la composition de verre au Bore. [95] 180
Figure 7-1 Schéma de tétraèdres de silice connectés par des oxygènes pontants (les " BO ") (à gauche) et schéma de deux tétraèdres de silice déconnectés par l'introduction d'un modificateur de réseau de type alcalin avec création d'oxygènes non pontants (les " NBO ") (à droite)**Erreur ! Signet non défini.**

Figure 7-2 Représentation des différentes entités Q^n ..... **Erreur ! Signet non défini.**
Figure 7-3 Illustration schématique, en deux dimensions d'un verre ayant subi un échange ionique à l'argent. À gauche un verre avec du Si et du Na. À droite ajout d'Al_2O_3. • Oxygène • silicium argent sodium. ..... **Erreur ! Signet non défini.**
Figure 7-4 Spectres de réflexion de la lame de microscope et Planilux non échangé 187
Figure 7-5 Spectres infrarouge pour la lame de microscope échangée à 450°C pour les 4 temps d'immersion 188
Figure 7-6 Zoom sur la zone des bas nombres d'onde des spectres infrarouge pour la lame de microscope échangée à 450°C pour les 4 temps d'immersion 189
Figure 7-7 Zoom sur la zone des modes d'élongation des tétraèdres de silice des spectres infrarouge pour la lame de microscope échangée à 450°C pour les 4 temps d'immersion 190
Figure 7-8 Spectres infrarouge pour la lame de microscope échangée pendant 79h aux trois températures 191
Figure 7-9 Zoom sur la zone des modificateurs de réseau des spectres infrarouge pour la lame de microscope échangée pendant 79h aux différentes températures de trempe 192
Figure 7-10 Zoom sur la zone des modes d'élongation des tétraèdres de silice des spectres infrarouge pour la lame de microscope échangée pendant 79h aux différentes températures de trempe 193
Figure 7-11 Représentation de l'évolution des points de Christiansen pour la lame de microscope immergée dans un bain de KNO3 sous différentes condition d'échanges. À gauche évolution du temps à 450°c et à droite évolution de la température à 79h. 194
Figure 7-12 Comparaison des spectres des verres commerciaux échangés à 450°C 195
Figure 7-13 Comparaison des spectres des verres commerciaux échangés pendant 79h. 196
Figure 7-14 Comparaison des spectres de réflectances des verres " lame de microscope " échangées à l'argent et au potassium dans les mêmes conditions expérimentales, à 450°C pendant 2, 5 et 8h. . 198
Figure 7-15 Spectre de réflectance dans le cas d'échanges au cuivre sur des verres silico-sodo-calciques [135] 199
Figure 7-16 Profondeur sondée pour différents temps et différentes températures d'échange pour le verre Planilux 200
Figure 7-17 En haut : Spectre expérimental et théorique du verre Planilux échangé 2h à 450°C En bas : la partie imaginaire de la fonction diélectrique avec la somme et les contributions gaussiennes des différents modes utilisés. 202
Figure 7-18 Spectres expérimentaux du verre Planilux non traité et 79h à 500°C 204
Figure 7-19 Reconstruction du spectre de réflectance dans la zone des modificateurs de réseau ... 205
Figure 7-20 Évolution en fonction du temps des nombres d'onde des contributions représentant les modificateurs de réseau 207

Figure 7-21 Évolution en fonction de la température des nombres d'onde des contributions représentant les modificateurs de réseau pour les verres Planilux échangés 2h..... 208
Figure 7-22 Évolution en fonction du temps des largeurs à mi-hauteurs des contributions représentant les modificateurs de réseau pour les verres Planilux échangés à 450°C 209
Figure 7-23 Évolution en fonction de la température des largeurs à mi-hauteurs des contributions représentant les modificateurs de réseau pour les verres Planilux échangés 8h..... 210
Figure 7-24 Évolution en fonction du temps de la quantité de présence des contributions représentant les modificateurs de réseau pour les verres Planilux échangés à 450°C 211
Figure 7-25 Évolution en fonction de la température de la quantité de présence des contributions représentant les modificateurs de réseau pour les verres Planilux échangés 2h..... 213
Figure 7-26 Les différentes étapes de permutations lors de l'échange ionique au potassium 214
Figure 7-27 Évolution des nombres d'onde des modes Q^n en fonction du temps d'immersion des verres pour les verres Planilux échangés à 450°C..... 216
Figure 7-28 Évolution des nombres d'onde des modes Q^n en fonction de la température d'immersion pour les verres Planilux échangés 2h 217
Figure 7-29 Évolution des nombres d'onde des modes Q^n en fonction de la température d'immersion des verres échangés pendant 79h de traitement 218
Figure 7-30 Évolution des largeurs des différents modes Q^n en fonction du temps d'immersion des verres échangés à 450°C 219
Figure 7-31 Évolution des largeurs des différents modes Q^n en fonction de la température d'immersion des verres échangés pendant 5h 220
Figure 7-32 Évolution des largeurs des différents modes Q^n en fonction de la température d'immersion des verres échangés pendant 79h 221
Figure 7-33 Évolution de la quantité de présences des différents modes Q^n en fonction du temps d'immersion des verres échangés à 450°C..... 222
Figure 7-34 Évolution de la quantité de présences des différents modes Qn en fonction du temps d'immersion des verres pour 475 (à droite) et 500°C (à gauche). 223
Figure 7-35 Évolution de la quantité de présences des différents modes Q^n en fonction de la température d'immersion des verres échangés 2h 224
Figure A-1 Etape 1 du développement du procédé float..... 250
Figure A-2 Etape 2 du développement du procédé float..... 251
Figure A-3 Etape 3 du développement du procédé float..... 251
Figure A-4 Fabrication du verre flotté - épaisseur d'équilibre (6.8mm) 252
Figure A-5 Fabrication du verre flotté - verre épais..... 252
Figure A-6 Fabrication du verre flotté – verre mince..... 252

Figure B-7 Schéma du montage d'un échange ionique assisté par un champ électrique 254
Figure B-8 Schéma du déplacement des ions lors d'un échange ionique assisté par un champ électrique [69] 255
Figure C-9 Cas d'une source instantanée 257
Figure C-10 Cas de l'interdiffusion entre deux espèces 258
Figure D-11 Diagramme ternaire SiO_2—Na_2O—Al_2O_3 [143]..... 261
Figure E-12 Les différents types de microscopes 264
Figure E-13 Les différents composants du MEB..... 265
Figure E-14 Les différents composants de la colonne du MEB 266
Figure E-15 Les différentes émissions résultantes de l'interaction électrons matière 267
Figure E-16 Représentation des émissions des électrons secondaires selon l'état de la surface 268
Figure G-17 Représentation de la molécule diatomique 273
Figure G-18 Représentation de la rotation de la molécule diatomique en système rigide à. système à deux masses ponctuelles b. système avec la masse réduite 274
Figure G-19 Représentation de la molécule diatomique avec un ressort..... 274
Figure G-20 Courbe d'énergie potentielle d'un oscillateur anharmonique 276
Figure G-21 Représentation schématique des vibrations d'élongation et de déformations de molécules polyatomiques 277
Figure G-22 Éléments du spectromètre IR 278
Figure G-23 Les différentes sources utilisées en spectroscopie IR avec leur domaine d'utilisation [144] 279
Figure G-24 Représentation d'une baguette de carbure de silicium 279
Figure G-25 Représentation schématique de l'interféromètre de Michelson..... 280
Figure G -26 Représentation des différentes séparatrices utilisable selon les nombres d'onde [144] 281
Figure G-27 Représentation des différents détecteurs utilisable selon les nombres d'onde [144] ... 282
Figure G-28 Représentation du trajet optique à travers le spectromètre [117]..... 284
Figure G-29 Représentation du spectre infrarouge d'un verre Planilux SGG non échangé et d'un verre échangé 79h à 450°C..... 285
Figure G-30 Représentation des différents intervalles de vibrations des oxydes de verre silicaté 286
Figure G-31 Représentation du spectre ir de la silice pur 287

Table des Tableaux

Tableau 4-1 Concentration des verres employés (en % molaires) avec le nombre et le taux des différents oxydes. 144

Tableau 6-1 Taux de substitution de Na_2O par K_2O des différents verres échangés à 450°C pendant 50h 175

Tableau 6-2 Résultats récapitulatifs 182

Tableau 7-1 Tableau des modes principaux $\boldsymbol{vn}$ avec les liaisons associées 203

Tableau 7-2 Tableau récapitulatif des liaisons aux bas nombres d'onde 206

Tableau D-1 Composition des verres synthétisés (en % molaire) 260

Tableau D-2 Compositions initiales choisies (en % molaire) 262

Tableau G-3 Compositions verrières: SiO2 : 72.5%, R2O3 2%, RO 12%, R2O 13.5%, avec R représente des cations variés [72] 288

Tableau G-4 Compositions verrières : SiO2 74%, Na2O 16% et autre 10% (notamment CaO ou MgO). [145] 289

Tableau G-5 Compositions verrières (%mol) ; 2 cas : SiO2 : 6.4% et 2.67%, Al2O3 : 53.35% et 5.48%, CaO : 40.25% et 41.85% . [146] 289

Les Abréviations

Abréviations liées au verre

Tg	Température de transition vitreuse

Abréviations liées à la structure du verre

MRN	Modified Random Network
BO	Bridging Oxygen
NBO	No-Bridging Oxygen

Abréviations liées aux techniques de caractérisations

MEB	Microscope Electronique à Balayage
EDS	Spectrométrie en Energie (Energy Dispersive Spectrometry).
IR	Infrarouge
IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier
NIR	Near Infrared (Proche Infrarouge)
MIR	Moyen Infrared (Infrarouge Moyen)
FIR	Far Infrared (Infrarouge Lointain)
DRX	Diffraction des Rayons X

Abréviations des fonctions utilisées

Erfc	Fonction erreur complémentaire

Introduction générale

Depuis des siècles, le verre existe. Dès sa découverte, il a sans cesse été étudié afin de lui conférer de nouvelles propriétés. Grace à toutes ces évolutions, il est devenu un matériau incontournable de notre civilisation. A la base, il était uniquement utilisé comme objets de décoration, placé sur des poteries, ou utilisé comme bijoux. Il est devenu, au fil des siècles, un matériau omniprésent dans notre vie quotidienne. Il est, à l'heure actuelle, aussi bien présent dans le domaine culinaire que dans le domaine civil, en particulier pour le bâtiment, ainsi que dans le domaine des nouvelles applications high-tech, comme les téléphones portables ou les tablettes tactiles. Le plus impressionnant, c'est qu'à la base ce matériau n'est issu que de la fusion de la silice. Le refroidissement de ce matériau lui apporte une structure bien particulière. Il possède la structure d'un liquide mais figé. Sa structure est donc désordonnée. Cette inorganisation suscite de nombreuses questions et éveille la curiosité de nombreux scientifiques. Leur curiosité les a amenés à apporter au verre de nouvelles propriétés et à créer de nouvelles techniques dans le but de les

améliorer. Le procédé d'échange ionique permet de donner au verre des nouvelles propriétés qu'elles soient optiques ou mécaniques selon l'élément introduit dans le verre.

Dans le but de conférer au verre de nouvelles propriétés, l'échange ionique peut être utilisé pour introduire un cation issu d'un dépôt fait sur le verre ou d'un sel fondu. On peut ainsi substituer un ion mobile du verre par un autre ion, afin d'en modifier les propriétés optiques ou mécaniques. La trempe chimique consiste dans ce cadre à substituer un ion du verre par un ion provenant du milieu extérieur, de plus grand rayon ionique. La trempe chimique est ainsi historiquement utilisée pour renforcer mécaniquement les hublots d'avion ou des pare–brises de voiture. Elle connait un nouveau développement à l'heure actuelle pour le renforcement mécanique des verres de téléphones portables et de tablettes tactiles. Ces nouvelles applications ont vu le développement de verres spécifiques d'aluminosilicates visant à favoriser l'échange par un accroissement de la mobilité du sodium due à la présence d'alumine. Ainsi des compagnies comme Corning ou Schott ont mis au point leurs propres verres d'aluminosilicate trempés chimiquement avec, par exemple, les verres Gorilla pour Corning ou Schott Sensation pour l'industrie du même nom.

Dans ce cadre, l'objectif de cette thèse est de mettre en évidence les propriétés de l'échange ionique au potassium. Cette technique permet d'apporter au verre une amélioration de ces propriétés mécaniques en substituant un ion mobile du verre (ion Na^+) par un ion mobile issu du milieu environnant liquide ou gazeux (ion K^+). La finalité première de cette thèse était de mettre en évidence la cinétique d'échange de ces ions dans différentes conditions d'immersions, de temps, de température et de compositions de verres. La seconde finalité était de mettre en évidence les modifications structurales subies par le verre après traitement. Lors de l'échange ionique, les ions migrent et se diffusent dans le verre grâce à un gradient de potentiel chimique qui se crée lors de la mise en contact des verres avec les sels fondus. L'intérêt est de comprendre comment la différence de taille des ions migrant agit sur la structure. Se casse-t-elle au passage des ions ou se réorganise-t-elle ? Et, où viennent se placer les ions K^+ au sein de la structure silicatée ?

Ce mémoire sera divisé en trois grandes parties, elles-mêmes divisées en chapitres. La première partie présentera, à l'aide d'une étude bibliographique et de manière générale, dans un premier temps le verre. Ce premier chapitre visera à retracer brièvement son histoire ainsi que les différents verres qui existent. Ensuite il sera question de présenter la formation de ce matériau avec sa structure si particulière et si fascinante qui se crée lors de sa conception. Puis il sera question des différentes propriétés que le matériau possède. Le deuxième chapitre exposera la technique de l'échange ionique. Le but de cette technique est d'apporter au verre de nouvelles propriétés en

substituant un ion du substrat par un autre issu du milieu environnant. La réussite de l'échange ionique passe par de nombreux paramètres liés aux conditions d'échanges ainsi qu'au substrat et à l'élément entrant dans le verre. Ce chapitre présentera la diffusion des espèces au sein du verre selon la technique d'échange ionique utilisée.

La deuxième partie du manuscrit visera à décrire le dispositif expérimental ainsi que les outils de caractérisations utilisés. Le premier chapitre de cette deuxième partie présentera les dispositifs expérimentaux mis au point pour réaliser cet échange ionique, en fonction du temps d'immersion, s'il est court (moins de 8h) ou long (au-delà de 8h) avec les verres employés : verres commerciaux et verres synthétisés. Le second chapitre sera dédié aux outils de caractérisation utilisés. Le MEB, grâce à une analyse EDS, permettra de suivre la concentration des verres échangés dans les différentes conditions de temps et de température d'immersion. Cet outil permettra, ainsi, de caractériser la cinétique de l'échange et la diffusion des ions K^+. Puisque ces ions K^+ s'introduisent au sein du verre, comment la structure réagit à ce changement ? La technique de spectroscopie IR donnera des informations sur l'évolution de la structure des verres selon les conditions d'immersion. Mais, avant de regarder les résultats de l'évolution de la diffusion des ions et de la structure, il est nécessaire de comprendre comment ces outils fonctionnent. Ce second chapitre, présentera brièvement l'histoire de ces outils de caractérisation. Il exposera, ensuite, leur principe de fonctionnement et donnera les caractéristiques des outils utilisés dans ce travail.

La troisième et dernière partie présentera l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus. Le procédé d'échange ionique est un procédé d'immersion des verres dans un bain de sels fondus. Afin de vérifier que le procédé d'échange ionique s'effectue dans les mêmes conditions d'immersion, les sels fondus ont été étudiés. Ils font l'objet de l'étude du premier chapitre de cette partie, par une analyse de leur refroidissement ainsi que des mesures en DRX. La migration des ions K^+ est possible par la création d'un gradient de concentration lors de la mise en contact des sels avec le verre. L'action thermique et temporelle agit sur la diffusion des ions K^+ au sein de la structure silicatée des verres, tout comme leur composition. Le premier chapitre de cette partie mettra en évidence comment ces conditions de trempe agissent sur le phénomène de migration des ions K^+ au sein du verre, grâce à l'étude des profils de concentration de ces éléments migrants à partir de la surface du matériau. Cette étude est mise en évidence par l'analyse EDS couplée au MEB. Comme son nom l'indique, le procédé d'échange ionique consiste à remplacer un ion par un autre issu d'un milieu. Ces ions migrants n'ont pas les mêmes caractéristiques. Ils n'ont pas le même rayon ionique, la même mobilité, les mêmes charges, la même configuration. Le second chapitre de cette partie s'intéressera à comprendre comment la structure silicatée de ces verres s'adapte à cette substitution et au passage de ces ions. Cette dernière va-t-elle s'adapter et se déformer ou les ions vont-ils casser les

liaisons Si—O—Si, générateurs de la charpente de la structure silicatée des verres, pour permettre leur diffusion au cœur du matériau ? La spectroscopie IR permet de répondre aux questions sur l'impact de l'introduction des ions K^+ au sein du verre avec l'étude des vibrations des molécules composant le verre.

Enfin, ce manuscrit se terminera par une conclusion générale, établissant un bilan de la cinétique d'échange en fonction du temps et de la température d'immersion pour différents types de verres. Ensuite, un bilan structural sera établi grâce aux résultats IR. Enfin, ce mémoire s'ouvrira sur de nouvelles perspectives.

Partie 1 :
Présentation
Du verre
et
De l'échange ionique

1 Le verre

1.1.Introduction

Figure 1-1 Fragment d'obsidienne du pic de Teide (Tenerife, Canaries) (1)

Le verre est l'un des plus vieux matériaux connus. Les premiers verres étaient des verres naturels, issus des volcans. Ces verres étaient des obsidiennes (cf. Figure 1-1). La Terre, comme les autres planètes telluriques ainsi que les grands Satellites de Jupiter ou de Saturne, étaient le siège d'une importante activité volcanique, si bien que le verre n'a pas pu leur être étranger. La présence de verre dans les roches volcaniques n'a rien d'étonnant. Elles satisfont la condition d'un refroidissement rapide évitant ainsi la cristallisation. Dans le but de faire comme la nature, l'homme a cherché à reproduire ces verres. Il y est arrivé et l'on peut dire que c'est l'une de ses plus belles et de ses plus étonnantes créations jamais réalisées.

Dans la société actuelle, les verres sont si omniprésents, qu'on ne les remarque même plus. Depuis sa découverte, il a été sans cesse étudié et il a acquis de nouvelles propriétés pour de nouvelles applications. À l'origine, il servait principalement à des fins décoratives, pour des bijoux ou des amulettes. Il était également réservé aux riches familles, à cause de son côté onéreux, et servait pour les édifices religieux. Maintenant, il sert de protection, avec les vitrages, dans le domaine culinaire, avec la majorité des récipients, dans le domaine nucléaire, pour le stockage des déchets, mais il est également utilisé dans bien d'autres domaines.

Dans ce premier chapitre, il sera question de faire un état de l'art de ce qui a été vu sur les verres. Dans un premier temps, un rappel historique des découvertes liées au verre depuis sa découverte sera exposé. Avant de parler de sa conception avec les grands phénomènes qui la régissent, un bref détail des principaux types de verres sera donné. Ensuite, ce chapitre développera le caractère si particulier de sa structure avec les différents modèles établis qui la régisse et une explication des trois grandes propriétés viendront terminer ce premier chapitre.

1.2.L'historique

Le verre est la plus étonnante création de l'homme. Il a été inventé à l'âge de Bronze, bien que la nature l'ait créé depuis fort longtemps avec les verres issus des roches volcaniques. La localisation de la première production est encore indéterminée entre la Mésopotamie, l'Égypte et la Syrie. La découverte de ce matériau reste liée à des opérations de métallurgie ou de céramique. Les plus anciens verres découverts ont des compositions similaires à ceux d'aujourd'hui. Ces verres n'étaient pas transparents mais opaques et colorés par des métaux tels que le cuivre, le cobalt, le fer, l'antimoine ou l'étain. Ces métaux donnent une coloration rouge ou bleu-rouge pour le cuivre, bleu pour le cobalt, noir, vert-brun pour le fer, jaune pour l'antimoine et blanc pour l'étain. Mais l'identification de ces colorants n'a été faite qu'à une époque proche.

Depuis ces origines jusqu'au XVI^{e}s av J. C, le verre restait un matériau onéreux servant principalement à la création de bijoux, d'amulettes mais aussi de médicaments ingérés sous forme de poudres fines. Grâce aux colorants cités précédemment, la couleur des verres pouvait être changée à volonté. Ainsi les artisans verriers ont montré le riche potentiel de ce matériau. Ils ont également observé que de faibles changements de concentration permettaient d'importantes variations de ses propriétés. Les mésopotamiens connaissant les effets néfastes des fumées sur le verre, ils utilisaient des soufflets pour atteindre de très hautes températures. Ils savaient également que le fait de couvrir ou non le pot de fusion entrainait des modifications des teintes. Ce peuple avait déjà une certaine connaissance sur ce matériau. En effet, ils broyaient leurs matières premières, frittaient leurs produits, homogénéisaient à chaud leur mélange, maitrisaient la trempe et effectuaient sur leur verre obtenu une étape de recuisson pour éviter les casses spontanées lors du refroidissement. Ces verriers possédaient un véritable talent puisqu'ils étaient capables de reproduire les obsidiennes.

Depuis l'antiquité, les verres furent utilisés en couches minces sous formes d'émaux ou de glaçures. Les émaux ont les mêmes effets que les verres creux. Ils étaient à l'époque déposés sur des métaux pour en faire des bijoux ou d'autres objets précieux. Ils étaient également utilisés pour des ornements, avec par exemple les briques vitrifiées des bas-reliefs des palais mésopotamiens du VI^{e} et IV^{e}s av J.C. Les glaçures ont, quant à elles, des viscosités très faibles à cause de la forte teneur en plomb. Cette viscosité a permis le dépôt en couches très minces. Cette technique de dépôt a beaucoup été utilisée sur les poteries pour les imperméabiliser et pour leur donner un intérêt décoratif.

Depuis le début de notre ère, deux découvertes importantes ont été réalisées dans les grands ateliers de Sidon en Phénicie. La première est le verre transparent et la seconde est le procédé de soufflage. La transparence des verres provient de la haute pureté des matières premières. Sur Terre, l'oxyde de fer est très présent. Il doit être diminué à moins de 0,1% du poids du produit final. Le procédé de soufflage est une révolution industrielle dépendante de la métallurgie, car ce procédé utilise une canne métallique. Cette technique nécessite un contrôle permanent de la viscosité jusqu'à la recuisson. Ce procédé a permis de vulgariser le verre en le faisant entrer dans les foyers sous formes de récipients capable de répondre à de nombreux usages différents. Les romains, eux, produisirent des verres plats sur des plaques à bords relevés.

Au XII^{e}s, le moine Théophile décrit le procédé du manchon. Cette technique consistait à souffler un manchon, à découper deux calottes, à fendre un côté du cylindre obtenu et à étendre ce cylindre dans une étenderie à des températures élevées pour qu'il se ramollisse. Ce procédé était principalement utilisé dans l'Est de la France et sur les terres germaniques. Jusqu'à la fin du XVII^{e}s, les coûts élevés de ce procédé réservèrent ces verres pour des édifices religieux et à de riches demeures. (cf. Figure 1-2)

Figure 1-2 Deux étapes du procédé tel qu'il est encore mis en œuvre à la verrerie de Saint-Just(Loire) (2)

Au XV^{e}s, une industrie vénitienne est en plein essor avec l'invention du « Cristallo ». Le cristallo est un verre bénéficiant d'un cristal de roche et qui était préparé avec de la soude d'Egypte ainsi que des galets de quartz de Tessin. Les verriers, travaillant sur ce verre, étaient soumis à de violents châtiments s'ils divulguaient le secret de fabrication. Cette suprématie vénitienne sur les glaces et les miroirs a ennuyé le roi de France Louis XIV qui accorda en 1665 un privilège royal pour concurrencer cette suprématie vénitienne. En 1693, dans un petit village, du nom de Saint Gobain, s'installe cette fabrique. L'installation dans ce village est liée à la proximité des sources de sable et de bois et, en plus, son emplacement dans un lieu isolé a permis d'éviter les indiscrétions. Cette fabrique devient la Manufacture Royale des glaces de France, en 1695. Elle doit son succès à l'invention en 1688 du procédé de coulage des glaces. Cette manufacture, qui est toujours en activité, est devenue la compagnie Saint Gobain.

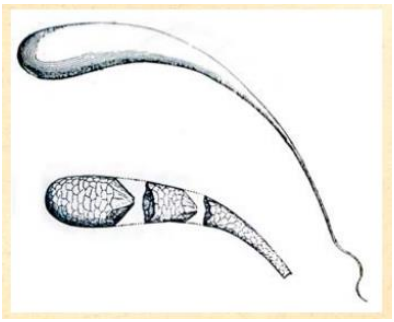


Figure 1-3 Des larmes bataviques (3)

À la même époque, la société Royale de Londres se fait présenter les « larmes bataviques » (cf. Figure 1-3). Ces larmes ont été ramenées par le prince Ruppert d'Allemagne. Elles présentaient une spectaculaire et curieuse propriété. Ces larmes sont le résultat de la trempe d'un liquide en fusion dans de l'eau. La spectaculaire propriété vient du fait qu'elles résistent à de violents chocs avant d'exploser et de se transformer en fine poudre. Cette trempe illustre le rôle des contraintes internes qui s'accumulent en absence de recuisson.

Au début du XVII^{e}s, les anglais observaient une forte consommation de bois par les verriers et les métallurgistes. Par conséquent, ils viennent à remplacer le charbon de bois par du charbon impliquant la migration des industries vers les bassins miniers.

Au début du XIX^{e}s, l'invention du chalumeau fut précieuse. Il a permis de chauffer à de très hautes températures. Macet, un Anglais, a réussi à vitrifier la silice pure en chauffant de très petites

aiguilles de quartz avec ce chalumeau. C'est le début de la fonte et de la vitrification de la silice sans fondant. Pendant ce siècle, l'industrialisation a permis une production croissante du verre où le formage restait manuel.

En 1830, Faraday décrivait la première synthèse de verres borosilicatés, des verres pour les optiques. Harcourt et Stokes ont réussi à introduire d'autres éléments. Harcourt a réussi a montré le caractère formateur de B_2O_3 et P_2O_5 mais sans applications pratiques. Schott commence, en 1881, l'étude systématique des relations entre la densité et les propriétés optiques des verres silicatés. Avec son entreprise, il a mis à profit la propriété de dilatation spécifique des borosilicates pour concevoir des thermomètres. Aux États-Unis, l'entreprise « Corning Glass Work » commercialise les verres « nonex ». Ces verres sont des borosilicates de plomb. Ils permettent de résoudre le problème des chocs thermiques importants des phares de wagons, qui ne résistaient pas par temps de pluie. Pour relancer les ventes, ils décidèrent de commercialiser ces verres à des fins culinaires. Mais les autorités les ont refusées à cause de la présence de plomb dans leur composition. Par conséquent, ils font de nouveaux efforts et créent la gamme de verres « pyrex », toujours présente de nos jours. Les verres au plomb trouvent un marché grâce à leur capacité d'absorption des rayons γ et X. Ils sont dans un premier temps, utilisé avec des écrans de protection en radioscopie puis dans l'industrie nucléaire avec les hublots de protection. Les traitements chimiques précieux sont développés afin d'améliorer les propriétés sans changer la composition chimique initiale du verre. C'est le cas avec la trempe chimique. À partir de la moitié du XX^{e}s, le verre E, un borosilicate de calcium, est produit sous forme de fibre pour renforcer les matériaux composites. Les verres borosilicatés sont utilisés dans le stockage des déchets nucléaires grâce à leurs faibles températures d'élaborations, de l'ordre de 1100°C, et leurs résistances à la corrosion par des solutions aqueuses. Les aluminosilicates de calcium sont employés pour les résidus de l'incinération des ordures ménagères.

Depuis sa découverte, le verre a, de nombreuses fois, été étudié et a subi de nombreuses modifications par des changements de composition. Le paragraphe, qui suit, exposera différents grands types de verres en passant des verres naturels aux verres synthétisés, pour des applications très spécifiques avec les verres de chalcogénures ou les verres silicatés, connus depuis fort longtemps et dont le coût des matières premières font d'eux les verres les plus commercialisés.

1.3.Les différents types de verres

1.3.1. Les verres naturels

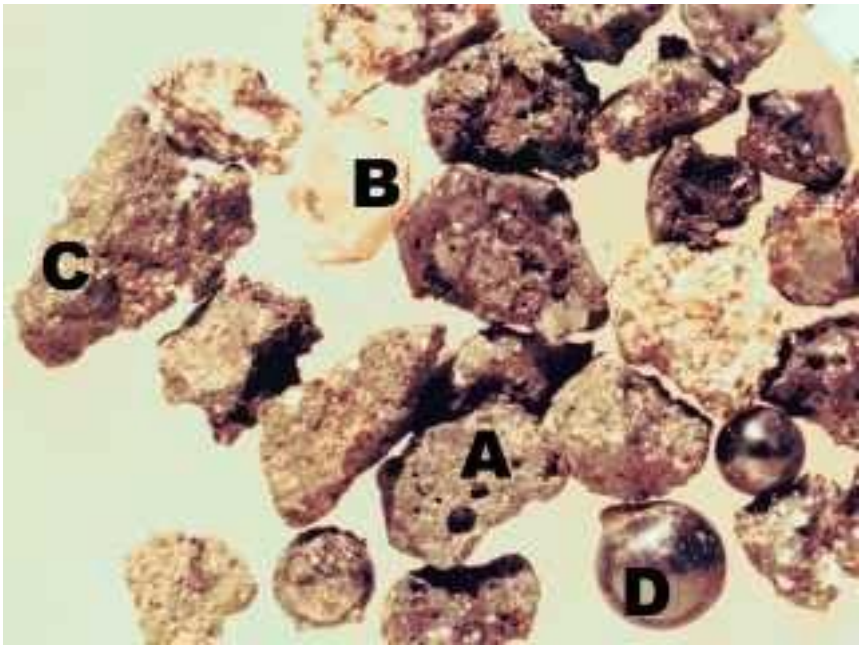


Figure 1-4 Photo d'un verre lunaire (4)

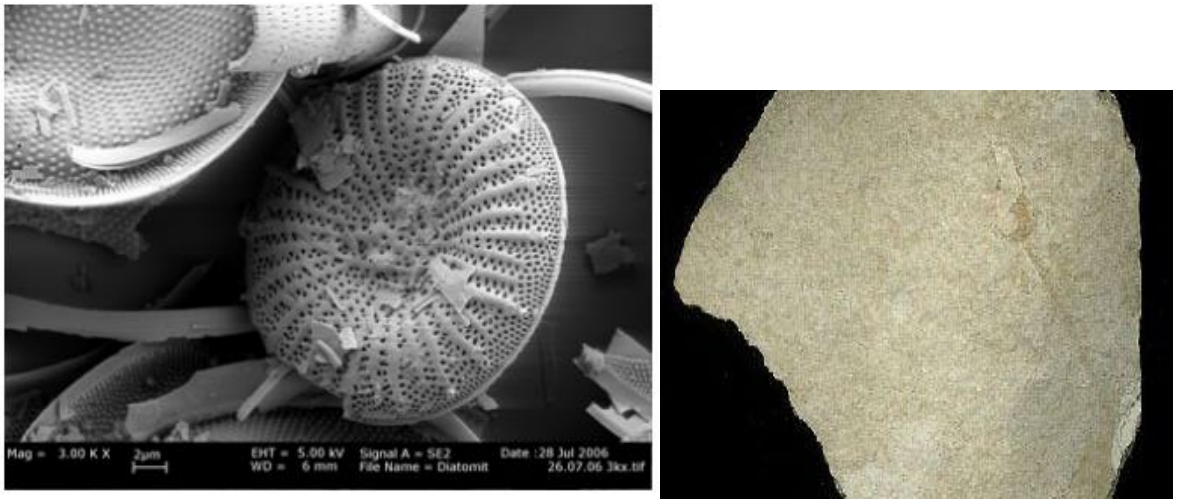


Figure 1-5 Photos de diatomites (5; 6)

Les verres naturels sont le témoin de l'histoire de notre planète. Ils proviennent de différentes origines. Ils peuvent venir des volcans, avec par exemple les obsidiennes. Elles servaient d'armes, lorsqu'elles étaient taillées. Elles étaient également utilisées comme bijoux ou comme miroirs. Ces verres contenant de la silice, de l'alumine, des alcalins et du fer sont très foncés à cause

de ce dernier. Ces obsidiennes proviennent des coulées de laves. Elles ont une viscosité élevée et ont la capacité de devenir un solide sans cristallisation. D'autres verres, comme les ponces et les tachylites, sont issus des volcans. Les premiers viennent de l'éjection de bouchons de magma de la cheminée volcanique. Les seconds sont similaires au basalte, en composition. Sous forme de poudres, ce dernier recouvre les fonds océaniques. Une deuxième catégorie de verres naturels minéraux existe. Ils sont d'origine volcanique mais externe. Ces verres sont produits par une élévation brutale de la température d'une roche siliceuse. Les verres lunaires (Figure 1-4) sont également des verres minéraux. Ces verres viennent du sol riche en roche vitreuse et de l'impact des météorites. Les expéditions Apollo ont permis de rapporter des spécimens de ces verres qui ont suscité de nombreuses études. Elles ont prouvé l'existence d'une double transformation de ces verres. La deuxième catégorie de verres naturels regroupe les verres biochimiques. Ils sont composés principalement de silice. Les fonds marins regorgent d'une grande quantité de silice sous différentes formes. Cette silice provient des coquilles de végétaux unicellulaires et des squelettes des éponges. La synthèse biologique de la silice se fait dans des conditions de température et de pH doux. Les diatomites (Figure 1-5) sont formées de roches extrêmement poreuses. Ces verres sont très friables si bien qu'ils sont réduits en poudre et qu'ils sont utilisés dans l'industrie comme agents de polissage, comme éléments filtrants ou comme isolants thermiques.

Figure 1-6 Photo d'une spicule (7)

Les spicules (Figure 1-6) constituent les squelettes de différents types d'éponges, soit en calcaire, soit en silice. Ces éponges utilisent leur squelette pour s'ancrer dans la paroi et éviter d'être emportées par les courants marins. Un autre type d'éponge utilise leur squelette comme conducteur de lumière.

1.3.2. Les verres de chalcogénures

Figure 1-7 Photo de verres de chalcogénures (8; 9)

Figure 1-8 Photo de l'utilisation d'une caméra infrarouge d'aide à la conduite (8)

Ce type de verre a été découvert en 1980. Il est principalement utilisé pour sa capacité à transmettre dans l'infrarouge et à être dopé. Ces verres sont composés de tellure, de souffre et de sélénium. Ils peuvent être composés d'autres éléments comme du gallium ou du germanium. Ces verres sont difficiles à synthétiser à cause du degré de pureté élevé qu'ils demandent ainsi que les risques d'explosions liés au souffre lors de la chauffe. Ces verres sont préparés dans des ampoules de silice préalablement nettoyées et placées sous vide. L'homogénéisation des composés se fait lors du chauffage entre 800 et 1000°C par le basculement du four à bascule. Le liquide en fusion, ainsi, obtenu est refroidi, trempé puis recuit. Ces verres sont alors opaques, noir, d'aspect métallique impliquant un indice de réfraction élevé. La principale utilisation de ces verres est l'optique infrarouge. Ils servent dans les caméras à vision nocturne, qui permettent d'obtenir une aide de conduite de nuit, comme le prouve la Figure 1-8, par une caméra infrarouge avec des optiques moulés en verres de chalcogénures. Ils sont également utilisés dans les radiomètres, dans les appareils de transmission de puissance ou en spectroscopie infrarouge en tant que senseur. On les retrouve également dans les fibres optiques, dans les guides d'ondes ainsi que dans les cellules photovoltaïques peu couteuses. Un dopage avec une terre-rare lui permet d'être utilisé dans l'optique active.

1.3.3. Les verres silicatés

Les verres de silice font partie de la famille des verres d'oxydes. C'est la plus grande famille de verres qui existe. Ces verres d'oxydes peuvent avoir une multitude de compositions. Ils peuvent être faits avec un seul formateur, comme les verres de silice pure, ou avec deux formateurs comme l'association du bore et de la silice. Les alcalins, les alcalino-terreux et les terreux peuvent venir s'ajouter aux formateurs créant ainsi de nouvelles compositions. Il existe, par conséquent, une multitude de compositions verrières. Les prochains paragraphes traiteront des trois groupes de verres silicatés : les borosilicates, les aluminosilicates et les silico-sodo-calciques, dont ces deux derniers seront utilisés dans ce travail.

1.3.3.1. Les verres au bore

Ces verres d'oxydes sont composés de deux formateurs B_2O_3 et de SiO_2. L'ajout de B_2O_3 dans la silice permet d'améliorer de manière significative la résistance du matériau aux chocs thermiques. En 1880, il y a un élargissement de la gamme des verres optiques par l'ajout de bore. L'entreprise « Corning » est l'entreprise qui développe le plus les verres au bore. Leur but était de remédier aux problèmes de chocs thermiques des lanternes des wagons de chemins de fer. De nos jours, ils ont

une très large place dans les laboratoires de chimie et pharmaceutiques, grâce à leurs propriétés de résistance à la corrosion et aux chocs thermiques. En chimie, les études nécessitant une calcination obligent l'utilisation de verres ayant une température de transition vitreuse élevée, à 730°C. En général, ces verres sont composés de bore, d'alumine et d'alcalino-terreux avec une très faible quantité d'alcalins. Les verres « pyrex » sont les plus connus des verres utilisés dans le domaine culinaire. Ils ont une température de transition moins importante que le précédent verre, à 560°C.

Ces verres ont donc une multitude d'applications différentes grâce aux diverses propriétés remarquables qu'ils possèdent. Les principales propriétés sont la résistance aux chocs thermiques et à la corrosion. Ils peuvent subir de nombreuses transformations comme le trempage, le feuilletage ou le bombage. Ces verres peuvent être soit plat soit creux.

1.3.3.2. Les verres alumino-silicatés

Il existe différents types de verres d'aluminosilicates regroupés selon une lettre. Les verres de type E sont des verres contenant de la silice, de l'alumine et du calcium. Ils sont principalement utilisés pour leurs propriétés électriques. Ces verres sont de très bons isolants et ils résistent à la chaleur. Ils ont été fabriqués sous forme de tissus afin de pouvoir être intégrés dans des appareils électriques à haute puissance. Les deuxièmes types de verres sont de types S et R. Ils sont composés de silice et d'alumine mais le calcium est remplacé par du magnésium. Ces verres ont de meilleures propriétés mécaniques que les précédents. De plus, ils ont une très bonne résistance à la corrosion. Leur problème est leur température d'élaboration qui est extrêmement élevée (1700°C). Cette caractéristique limite donc leur création et leur utilisation. Ces verres sont réservés aux composites hauts de gammes, comme les pales des hélicoptères. Le mélange de ces verres d'aluminosilicates avec une résine a permis une amélioration des propriétés mécaniques. Ce mélange à la fois imputrescible et incombustible a permis son utilisation dans de nombreux domaines comme les transports, le bâtiment mais aussi dans la marine de plaisance.

L'avantage de ces verres est qu'ils peuvent subir de nombreuses transformations avec des trempes chimiques grâce à la grande diffusivité des ions alcalins et à leur température de transition vitreuse qui est élevée.

1.3.3.3. Les verres sodo-calciques

Les verres sont composés essentiellement de silice, de sodium et de calcium. D'autres éléments peuvent y être introduit mais en faible quantité. Ces verres sont les plus répandus. Ils représentent 90% des ventes de verres. Cette forte vente est due au faible coût de revient des matières premières et à la température modérée d'élaboration. Cette température est liée au taux d'alcalins (le sodium) élevé, qui permet d'abaisser la température de fusion de la silice. Mais ces verres sont solubles dans l'eau. Ce problème est réglé par l'ajout de calcium. La vente importante de ces verres est également liée au procédé de fabrication. Le procédé float, qui est un procédé de coulée sur un bain d'étain en fusion permet de fabriquer ce verre en grande quantité. Il permet de sortir des plaques de verres de grandes dimensions, jusqu'à 5m et d'épaisseur variable entre 1 et 25mm. Pour plus de détails, ce procédé sera développé en annexe A.

Ces verres sont utilisés dans de nombreux domaines, qui passent par l'industrie, les luminaires, avec par exemple les ampoules, la décoration et l'architecture. Mais ces verres ont comme principal défaut d'être peu résistant à la température. Ils peuvent être utilisés jusqu'à 90°C. En contrepartie, ils ont la propriété d'être stables chimiquement. L'ajout en faible quantité d'alumine permet d'améliorer leur résistance à l'eau. L'ajout de MgO, qui vient remplacer du CaO, permet de diminuer leur température de liquidus et d'être visqueux en début de formage.

Il existe bien d'autres compositions de verres silicates et bien d'autres types de verres comme les halogènes ou les verres au plomb.

Bien que peu de types de verres soient détaillés ici, le monde actuel regorge de très nombreux types de verres différents, ayant chacun leur application bien spécifique. Les études menées jusqu'à ce jour montrent que le verre est un matériau difficile à définir et qui possède encore de très nombreuses questions sans réponses. Le prochain paragraphe exposera les faits et les propriétés connus du verre en partant de sa définition jusqu'à sa conception avec le rôle des différents éléments qui le constituent et qui font de lui un matériau si particulier et si fascinant.

1.4.Les généralités

Dans la communauté scientifique, un verre possède différentes définitions. Un verre peut être défini comme un solide obtenu par figeage d'un liquide qui n'a pas cristallisé. Il peut être également défini comme un solide non cristallin. Mais ces définitions ne conviennent pas. La première est trop restrictive et la seconde est trop générale. La meilleure définition serait :

« Le verre est un solide non cristallin passant par un phénomène de transition vitreuse »

Cette définition fut donnée par Zarzycki en 1982 (10). Elle fait appel à un état physique qui est l'état vitreux avec un phénomène de transition vitreuse, qui va être détaillé dans le prochain paragraphe.

1.4.1. La transition vitreuse

Pour comprendre le phénomène de transition vitreuse, il faut repartir des trois états de la matière. L'état gazeux correspond à l'état où les molécules ou les atomes se déplacent librement au sein de l'enceinte qui les contient. En se refroidissant, celui-ci se condense et devient liquide. Les molécules, les atomes sont en contact mais sans liaison chimique. La diminution de température va entraîner un second changement d'état. Le liquide va alors devenir un solide. Selon les conditions de refroidissement, le solide va se cristalliser ou se vitrifier.

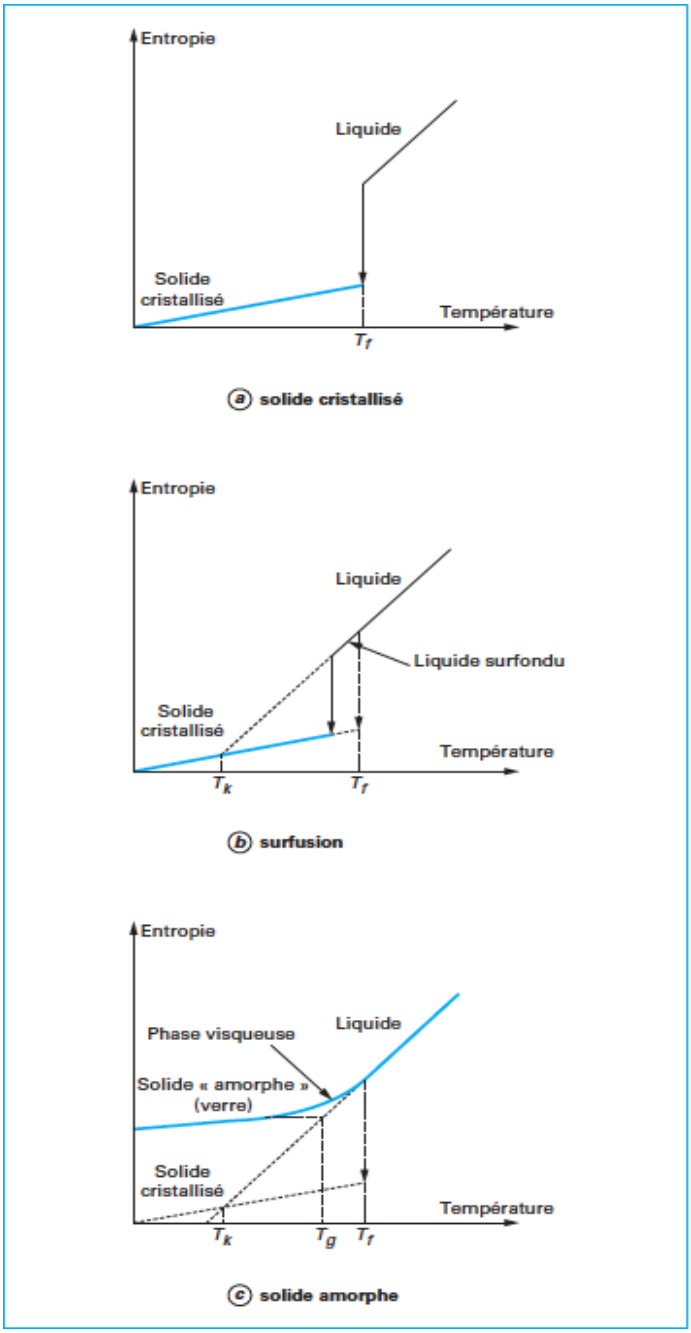


Figure 1-9 Diagramme entropie-température (11)

La Figure 1-9 montre les différents cas d'obtention d'un solide à partir d'un liquide. En regardant l'évolution de l'entropie en fonction de la température, le plus souvent, le liquide change brutalement de configuration à une certaine température, appelée température de fusion et notée T_f (figure 1.9a). À basse température, l'entropie sera nulle. Le solide ainsi obtenu sera cristallisé. Dans certains cas, les liquides purs ne se solidifient pas à la température de fusion. Ils continuent de se refroidir à une température inférieure à la température de fusion puis ils changent brutalement de configuration en formant un solide cristallisé à une température dépendante des conditions

expérimentales. En dépassant la température de fusion, le liquide passera par un état dit de liquide surfondu et le solide sera un solide cristallisé (figure 1.9b). En augmentant la vitesse de refroidissement, le liquide deviendra visqueux en dessous de la température de fusion jusqu'à l'obtention d'un solide dont l'entropie sera non nulle à basse température (figure 1.9c). Lors de ce processus, le liquide s'est figé créant des liaisons entre les molécules, mais elles ne se sont pas ordonnées pour former un cristal. Cet état, où le liquide est visqueux, est le phénomène de transition vitreuse. La température de transition vitreuse, T_g, est définie comme l'intersection des courbes extrapolées de celle du liquide et de celle du verre. On ne parle pas réellement d'une température particulière de transition vitreuse mais plutôt d'un domaine de transition vitreuse. La formation d'un verre est régie par la vitesse de refroidissement. Si la vitesse est rapide la température de transition vitreuse et le volume molaire seront élevés. De même, si la vitesse de refroidissement est plus lente, la température de transition vitreuse sera plus basse, comme le montre la Figure 1-10.

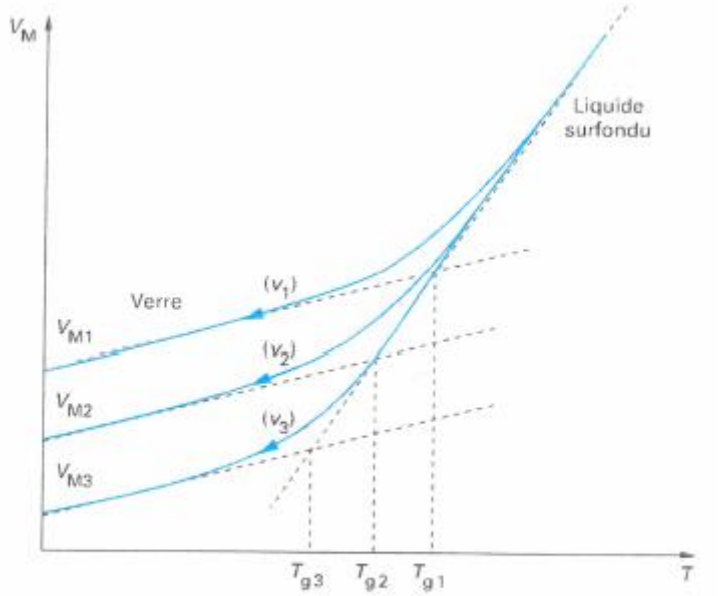


Figure 1-10 Influence de la vitesse de refroidissement sur la température de transition vitreuse (12)

1.4.2. La structure du verre

1.4.2.1. Les structures cristallines et amorphes

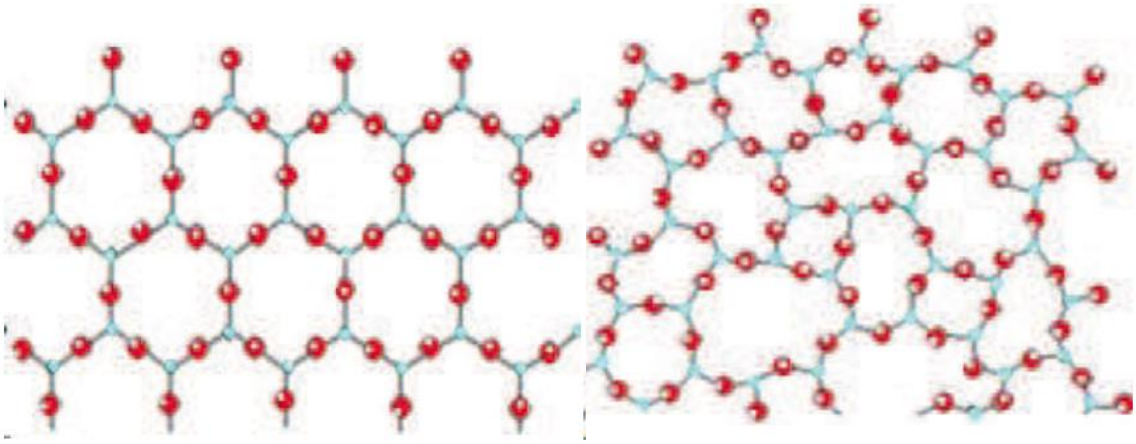


Figure 1-11 Les différentes structures de la silice à gauche cristalline et à droite amorphe

Lors du refroidissement d'un liquide contenant les oxydes, deux cas sont possibles, soit on a un changement brutal, soit un changement progressif s'opère avec un passage par une phase visqueuse. Dans les deux cas, le liquide donnera un solide. Ces deux possibilités donnent aux solides finaux deux structures différentes. Dans le premier cas, le solide aura une structure cristalline. Cette structure sera ordonnée et périodique comme le montre la Figure 1-11 gauche. Dans le second cas, le solide aura une structure désordonnée (Figure 1-11 droite). Cette structure est obtenue par figeage des molécules d'un liquide visqueux. Ce désordre provient de l'incapacité que les molécules ont à se réorganiser pour obtenir une structure en équilibre. Cette structure est dite désordonnée à grande échelle. Mais à petite échelle, à l'échelle interatomique, la structure est ordonnée. Elle présente un motif qui se répète mais dans des orientations différentes (Figure 1-14). Cette différence de structure a été mise en évidence en diffraction des rayons X par Zachariasen (13). Il a montré qu'une structure cristalline présentait un spectre avec des pics fins correspondant aux différents plans cristallins alors que le spectre d'une structure amorphe était étalé (cf. Figure 1-12).

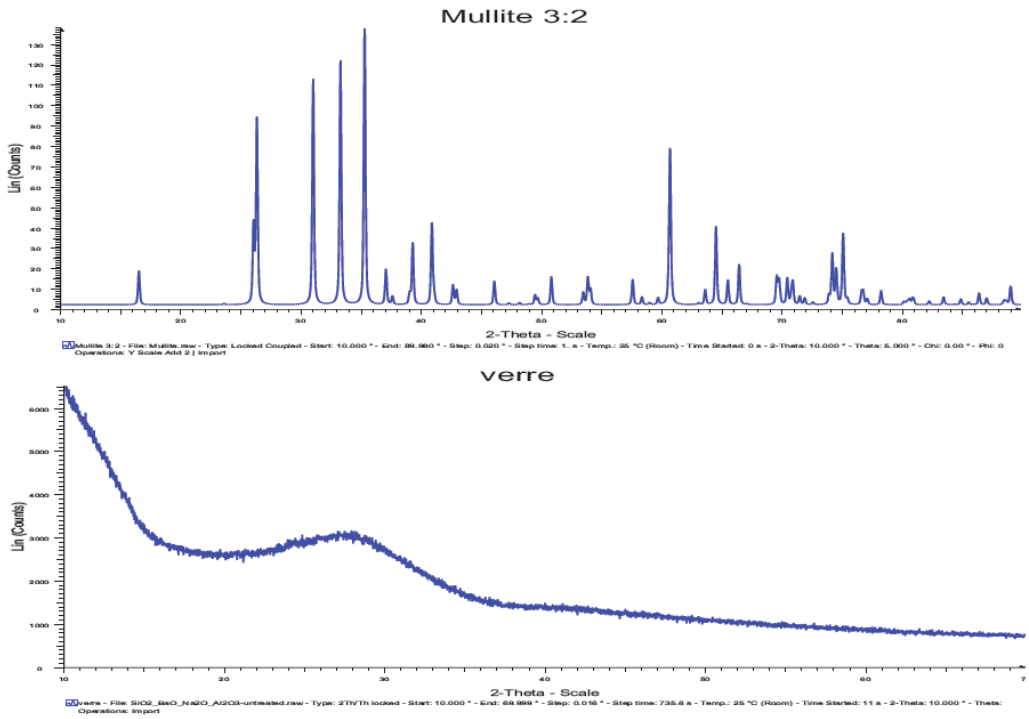


Figure 1-12 Spectre de diffraction des rayons X dans le cas de la mulite et d'un verre (14)

1.4.2.2. La structure du verre

Dans le cas du verre, la structure amorphe, désordonnée a suscité l'intérêt de nombreux auteurs. À cause des nombreuses compositions verrières qui existent, la plupart des études ont été réalisées sur des verres d'oxydes. Le premier modèle fut établi par Zachariasen (13) en 1932. Il fut le premier à remarquer que les cristaux ioniques, qui donnent naissance aux cristaux, avaient une structure très ouverte. Par conséquent, il émet trois règles. Il dit que :

1. Les oxygènes entourant le cation forment un polyèdre et ils ne peuvent être que 3 ou 4.
2. Un oxygène ne peut être lié qu'à deux cations A au maximum.
3. Deux polyèdres ont en commun un sommet mais ne partagent pas d'arrêtes ni de faces.

Mais ces règles n'ont pas toute la même importance. Elles ont été mises en évidence grâce à l'assimilation des atomes, comme étant des sphères et en regardant la coordinence et le rapport des rayons des cations et des anions. La Figure 1-13 regroupe ces valeurs. Il a cherché la manière dont les polyèdres doivent être joints pour bâtir le réseau désordonné apparenté à celui du cristal. La structure cristalline de la silice est formée de tétraèdre SiO_4 joints par des sommets, mais dans le cas de la structure vitreuse les tétraèdres ont des orientations différentes. Il a montré qu'avec des

structures AO_3 reliées par des arrêtes, donc par des liaisons AO, il serait impossible d'introduire du désordre sans une augmentation significative de l'énergie interne.

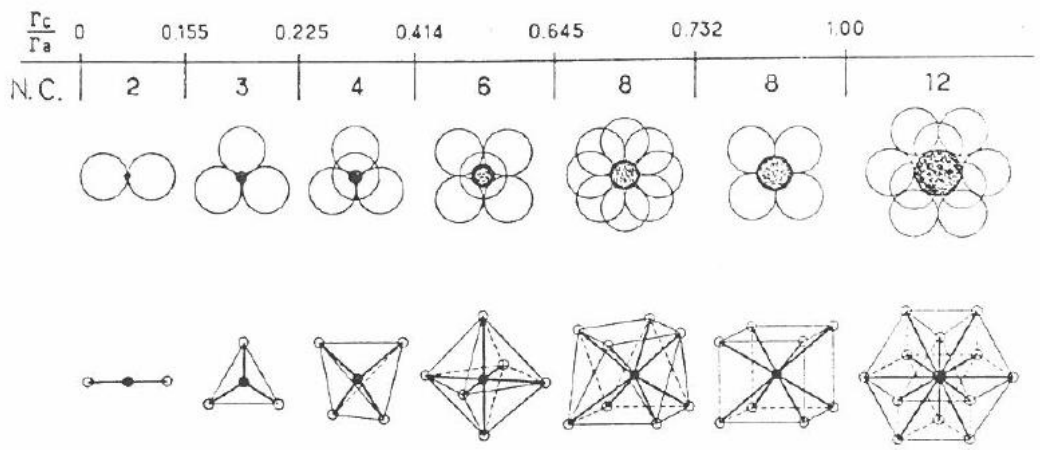


Figure 1-13 Les coordinences et les rapports des rayons des cations sur anions (10)

Dans un deuxième temps, il a traité des possibilités de vitrifications suivant la stœchiométrie des oxydes. Les oxydes de type A_2O et AO ne peuvent satisfaire les règles précédentes. Les règles précédemment émises ont été, par conséquent, modifiées et sont devenues :

- Un échantillon doit contenir un pourcentage minimum de triangles et de tétraèdres pour pouvoir être synthétisé.
- Les motifs doivent toujours être reliés par les sommets.
- Certains oxygènes ne sont liés qu'à deux cations et ne forment pas d'autres liaisons avec d'autres cations.

À partir de cette étude, il a attribué aux verres différents groupes d'éléments selon la fonction qu'ils occupent au sein du verre. Le Tableau 1-1 classe les différents oxydes selon leur fonction au sein du verre. Chaque groupe et chaque propriété seront détaillés dans les paragraphes qui suivront.

Formateurs	Intermédiaires	Modificateurs
SiO_2	Al_2O_3	LiO_2
GeO_2	PbO	Na_2O
B_2O_3	ZnO	K_2O
P_2O_5	CdO	CaO
As_2O_3	TiO_2	BaO
As_2O_5		
V_2O_5		

Tableau 1-1 Tableau de classification des différents oxydes d'après Zachariasen

Par la suite, de nombreux auteurs se sont intéressés à comprendre ces mécanismes de vitrifications à partir des règles de Zachariasen. D'autres critères, que ceux émis par Zachariasen, tels que la force de liaison ou l'électronégativité, sont apparus. Ils ont permis d'établir avec plus d'exactitude le caractère des différents atomes.

La première idée vient de Stanworth (15) et Pauling (16). Le premier s'est attaché à montrer le lien entre le degré de covalence et l'aptitude à vitrifier. Pauling, lui, a montré que le degré d'ionicité peut être évalué par la différence d'électronégativité. La liaison sera davantage covalente si la différence d'électronégativité est faible. Ces études ont permis de classer les oxydes en trois groupes semblables aux groupes déterminés par Zachariasen qu'il a nommé « Formateurs », « Intermédiaires» et « Modificateurs ». Mais ce critère présente des exceptions. Par exemple, le tellure n'est pas caractérisé par Zachariasen comme un formateur de réseau, mais cette étude a permis de montrer que des verres pouvaient être synthétisés avec cet élément. Les expériences ont montré qu'il n'est pas un formateur de réseau mais des verres stables ont pu être créés dans des systèmes binaires, composés par exemple de tellure et d'alumine.

Le deuxième critère est celui des forces de liaisons. Sun (17) et Rawson (18) se sont penchés sur ce paramètre. Le premier a montré la corrélation entre la force de liaison et l'aptitude à la vitrification. La force de liaison correspond à l'énergie de dissociation divisée par le nombre d'oxygènes qui entourent le cation, soit la coordinence Z.

$$F = \frac{E_d}{Z}$$

Eq 1-1

Ce critère a, également, permis de retrouver les groupes d'éléments proposés par Zachariasen. Il a montré que tous les formateurs ont une force de liaison supérieure à 90 kcal.mol^{-1}, que les modificateurs de réseau ont une force de liaison inférieure à 60 kcal.mol^{-1}. Les intermédiaires ont, eux, une force de liaison comprise entre 60 et 73 kcal.mol^{-1}. Ce critère présente aussi des imperfections. La molécule CO_2 a une énergie de 120 kcal.mol^{-1} mais les liaisons C–O sont incapables de se vitrifier.

Rawson a tenté d'améliorer le critère développé par Sun. Il s'est rendu compte qu'en plus des forces de liaisons, il faut prendre en compte la quantité d'énergie disponible pour briser les liaisons. Ces quantités de chaleurs sont déterminées par la température de fusion du verre. Mais comme tous les autres critères, ce dernier présente des exceptions.

Un autre critère a aussi été établi permettant le classement des oxydes capable de former un réseau. Dietzel (19) a classé les ions en groupe en utilisant la force d'attraction coulombienne ou force de champ entre le cation et l'oxygène. Il appelle intensité de champ la quantité $A = \frac{Z_c}{(r_c+r_O)^2}$ représentant le rapport de la valence Z_c sur la somme au carré des rayons ioniques. Il classe dans les oxydes formateurs ceux dont la quantité A est supérieure à 1, dans les modificateurs ceux dont la quantité A est inférieure à 0,35. Entre ces deux valeurs, il regroupe les molécules dans la famille des oxydes intermédiaires.

Ces différents critères permettent de regrouper les oxydes selon leur fonction au sein du verre. Le Tableau 1-2 regroupe les différents oxydes les plus connus répondant aux critères d'électronégativité et de la force de liaison. Sun et Rawson ont montré que les formateurs avaient une plus grande aptitude à se vitrifier que les atomes intermédiaires qui sont eux-mêmes plus aptes à vitrifier que les modificateurs.

		Valence	Énergie de dissociation	Z	Force de liaison	Force de champ	Rayon cationique	Température de fusion	Critère de Rawson
			E_d						$\frac{B_{M-O}}{T_f}$
			(kcal.mol^{-1})		*(kcal.mol^{-1})*	*(N)*	*(Å)*	*(K)*	
Formateurs	SiO_2	4	424	4	106	1,23	0,40	1993	0,053
	GeO_2	4	431	4	108	1,07	0,53	1388	0,078
	B_2O_3	3	356	3	119	1,07	0,27	723	0,164 ou 0,122
	P_2O_5	5	442	4	88-117	1,58	0,38	843	0,104-0,131
	As_2O_5	5	349	4	70-87	1,28	0,58		
	V_2O_5	5	449	4	90-122	1,32	0,54	943	0,095-0,119
Modificateurs	Na_2O	1	120	6	20	0,17	1,02		
	K_2O	1	115	9	13	0,13	1,38		
	Li_2O	1	144	4	36	0,21	0,76		
	CaO	2	257	8	32	0,34	1	2773	0,011
	MgO	2	222	6	37	0,44	0,72	2913	0,013
Intermédiaires	Al_2O_3	3	402-317	4	101-79	0,96	0,39		
				6	53-67	0,84	0,54		

Tableau 1-2 Tableau classant les différents oxydes avec leurs propriétés physiques. (17; 18; 20)

Tous ces critères viennent confirmer la présence de grands groupes d'oxydes dont chacun à une fonction bien particulière au sein du verre. Bien que ces critères présentent chacun des exceptions, ils sont tous en accord avec le modèle établi par Zachariasen, en 1932.

1.4.3. Le rôle des différents oxydes

Il vient d'être vu différents critères qui permettent de regrouper les oxydes en trois groupes :

- Les « oxydes formateurs de réseau »
- Les « oxydes modificateurs de réseau »
- Les « oxydes intermédiaires »

Ces trois groupes d'oxydes ont des actions différentes. C'est ce qui va être détaillé dans les prochains paragraphes, pour bien comprendre comment se forme un verre et comment les molécules sont reliées et forment la structure du verre.

1.4.3.1. Les formateurs de réseau

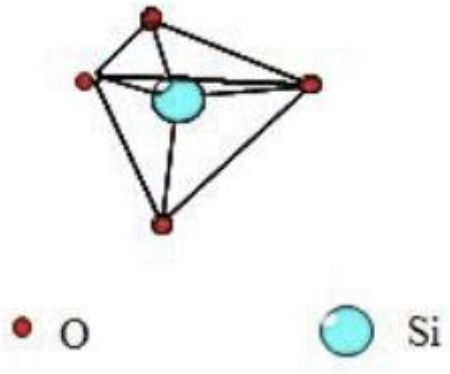


Figure 1-14 Motif tétraédrique de la silice

Les oxydes formateurs de réseau représentent la charpente du verre, à cause de leur critère d'électronégativité et de leur force de liaison. Les différents oxydes formateurs, avec leurs propriétés physiques, sont regroupés dans le Tableau 1-2. Ces oxydes sont ceux qui ont les plus grandes forces de liaison et la plus faible différence d'ionicité. Ils possèdent la plus grande stabilité. Ils forment des liaisons fortes avec les oxygènes. Les verres sont, généralement, réalisés avec du silicium. Cet atome de silicium est relié à 4 atomes d'oxygène formant une entité SiO_4, comme le montre la Figure 1-14. Le silicium est placé en coordinence 4 et les oxygènes en coordinence 2. Ils forment des liaisons O–Si–O de 109,5° (21). L'ensemble des entités tétraédriques se joignent par les sommets. Pour les verres, les arrangements diffèrent d'un motif à un autre. Les modifications des angles diédraux (cf. Figure 1-15) et Si–O–Si sont en partie responsables de ce désordre introduit dans la structure. Le maximum de la distribution des angles des tétraèdres est obtenu pour des liaisons faisant un angle d'environ 144° mais cet angle peut varier de 120° à 180° (21). S'il y a des modifications d'angles, il y a également des modifications de longueurs des liaisons Si–O. Ces liaisons covalentes sont de l'ordre de 1,61Å (22). Par conséquent, le verre est dépourvu de toute périodicité à moyenne et longue distance.

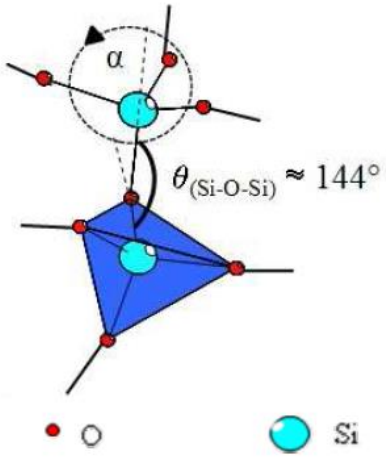


Figure 1-15 Représentation de deux tétraèdres connectés via un oxygène

L'absence de périodicité permet de décrire le verre comme un réseau continu aléatoire (« Continuous Random Network » CRN). Ce réseau a été établi par Zachariasen (13; 23) et Warren (24). Ce modèle décrit le fait que les tétraèdres se placent de manière aléatoire et il peut être schématisé par la Figure 1-16.

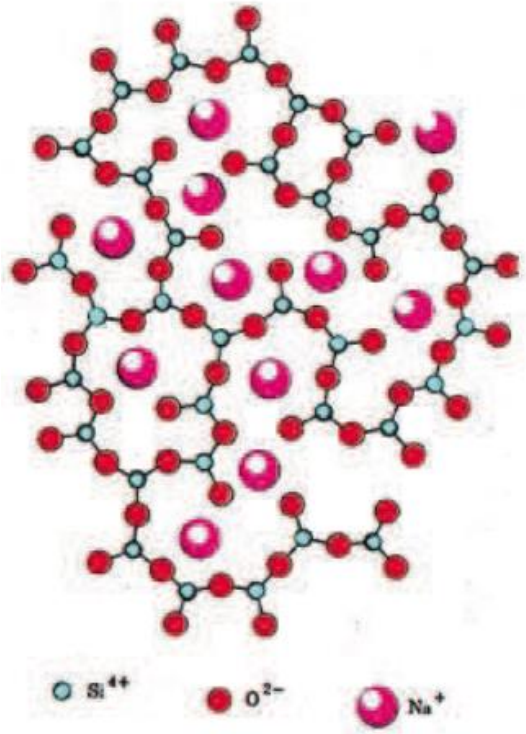


Figure 1-16 . Représentation schématique plane d'un verre silicaté, dépolymérisé par l'ajout de modificateurs de réseau Na^+ suivant le modèle du réseau aléatoire continu de Zachariasen

1.4.3.2. Les modificateurs de réseau

Le problème de la silice est qu'elle a une température de fusion élevée (1723°C pour la cristobalite) et qu'elle est extrêmement visqueuse. Cette viscosité trop importante rend les étapes d'élaboration et de mises en forme extrêmement difficiles. C'est en 77 ap J. C, que Pline l'Ancien mentionne que l'ajout de sels d'alcalins ou « natron » permettait d'abaisser la température de fusion. Les oxydes modificateurs sont des alcalins ou des alcalino-terreux, bien que les effets de ces derniers soient inférieurs à ceux des alcalins. Le tableau 1.2 regroupe les oxydes modificateurs de réseau avec leurs propriétés physiques.

Ces oxydes sont ceux qui ont le plus d'impact sur la modification du réseau. Les oxydes modificateurs les plus couramment utilisés sont les alcalins et principalement l'oxyde de sodium (Na_2O). En entrant dans le réseau, ces oxydes apportent un excès de charges positives qui doivent être compensées. Cette compensation se fait par la cassure des liaisons Si–O–Si créant des liaisons ioniques entre les modificateurs et les oxygènes du réseau. Cet oxygène était au départ un oxygène pontant (BO pour « Bridging Oxygen »), mais il devient à la suite de cette cassure un oxygène non pontant (NBO pour « Non-Bridging Oxygen »). Ces NBOs sont des oxygènes qui ne relient plus deux tétraèdres de silice. Ils sont chargés négativements. Selon le type de modificateurs utilisés, s'il est monovalent ou divalent, il y aura différents mécanismes. Ces "NBO" se créent et se répartissent sur les tétraèdres de silice, qui formaient à la base un réseau totalement connecté. Les travaux de Bioducci (25) et de King (26) ont montré que les défauts pouvaient s'immiscer dans la structure. La Figure 1-17 montre ces deux processus.

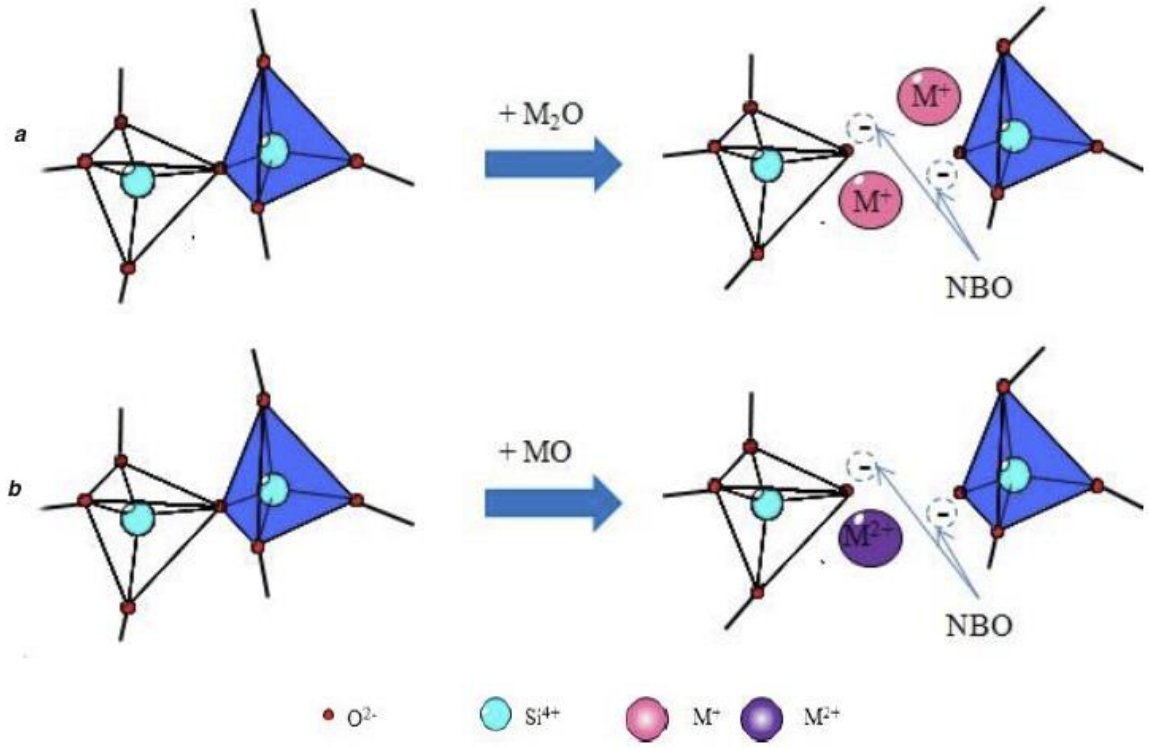


Figure 1-17 Les liaisons M_2O et MO avec les tétraèdres de silice

L'ajout d'oxydes modificateurs de type M_2O, soit des alcalins, la présence de deux cations M^+ au voisinage des deux NBO créés par la cassure des liaisons O–Si–O–Si–O, est nécessaire, alors que pour un oxyde de type MO, des alcalino-terreux, les charges des deux NBO seront équilibrées par la présence d'un cation M^{2+}. L'ajout d'ions modificateurs entraine des fractures des liaisons Si–O–Si avec la création de NBO. Cet ajout de modificateurs engendre donc une dépolymérisation du réseau. Les entités tétraédriques formatrices de réseau, qui étaient totalement connectées, se retrouvent partiellement connectées. Ces nouvelles entités sont décrites sous la forme d'unités Q^n (27), où n représente le nombre d'oxygènes pontants par tétraèdre. n varie entre 0 et 4, où Q^4 représente un tétraèdre connecté à quatre autres tétraèdres. Il est complètement connecté. Alors que Q^0 correspond à une unité tétraédrique complètement déconnectée. La Figure 1-18 représente ces différentes unités Q^n dans le réseau.

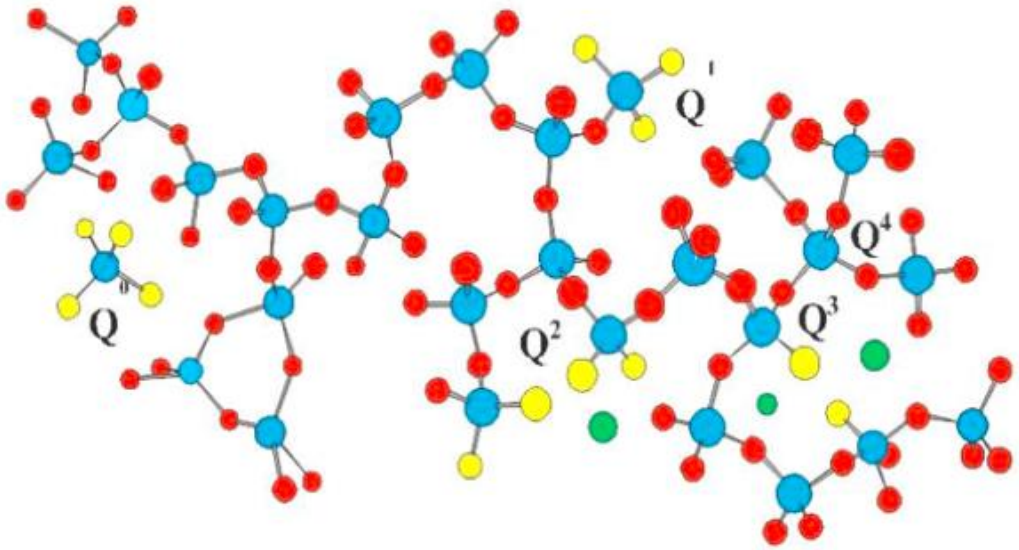


Figure 1-18 Représentation du réseau avec les différents modes Q^n du verre
Légende : • = Silicium, • = BO, • = NBO, • = modificateur

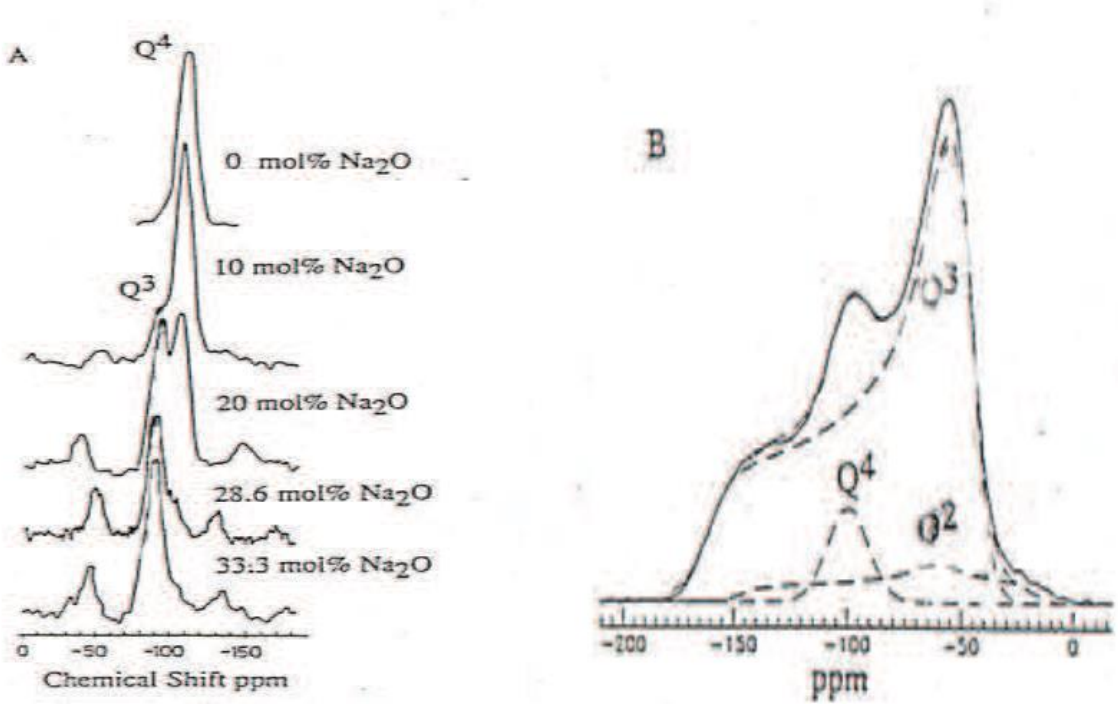


Figure 1-19 Spectres RMN ^{29}Si de verres sodo-silicates (14)
a) évolution des spectres RMN selon la concentration de Na_2O
b) déconvolution d'un spectre RMN avec mise en évidence de mode Q^n présents

Ces phénomènes sont assez bien observables en résonance magnétique nucléaire du silicium. Cette technique permet de visualiser chaque entité en fonction de l'environnement proche

du silicium. Chaque entité Q^n est observable avec cette technique par la mesure du déplacement chimique. La Figure 1-19b montre la position de chaque entité et la Figure 1-19a montre l'évolution du spectre RMN selon la teneur en Na_2O, l'oxyde modificateur. Comme on le voit sur cette figure, l'ajout de modificateurs entraine une modification du spectre de RMN et une dépolymérisation du réseau avec l'augmentation de NBO. Grâce à cette technique, il a pu être déterminé la répartition des Q^n en fonction de la concentration en alcalins (Figure 1-20).

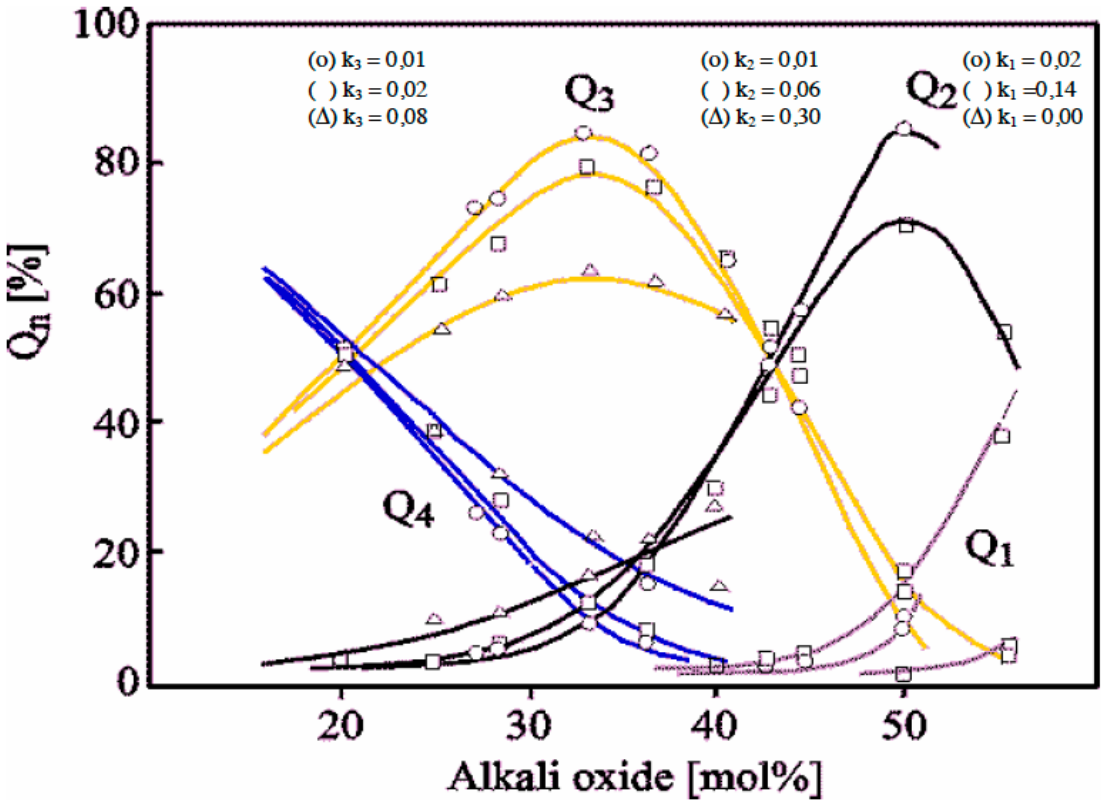


Figure 1-20 Distribution des Q^n au sein des verres de type SiO_2—M_2O en fonction de la teneur en oxydes M_2O (28)

Maekawa (28) a montré la répartition des Q^n en fonction de la concentration d'ions alcalins (Li^+; Na^+ et K^+). Il a montré, pour des verres binaires, que jusqu'à 33% d'alcalin, le verre était principalement composé de Q^4 et de Q^3, où à partir de cette valeur seuls les Q^3 perdurent. En même temps les Q^2 apparaissent avec une distribution maximale à 50% alors que les Q^3 disparaissent avec la naissance des Q^1. En tenant compte de la composition ainsi que des processus de compensation de charges, il est possible de rendre compte de cette répartition selon un modèle qui est fréquemment utilisé. Ce modèle donne la répartition des espèces selon les réactions de dissociations en phase liquide et répondent à l'équation :

$$2Q^n \overset{k_n}{\leftrightarrow} Q^{n-1} + Q^{n+1}$$

avec n = 1; 2; 3 et $k_n = \frac{[Q^{n-1}][Q^{n+1}]}{[Q^n]^2}$

Et vérifie la stœchiométrie du système ainsi que l'électro-neutralité par les équations :

$$0[Q^4] + 1[Q^3] + 2[Q^2] + 3[Q^1] + 4[Q^0] = 2\frac{[R_2O]}{[SiO_2]} \; ou \; 2\frac{[RO]}{[SiO_2]}$$

Avec $\sum_0^n [Q^n] = 1$

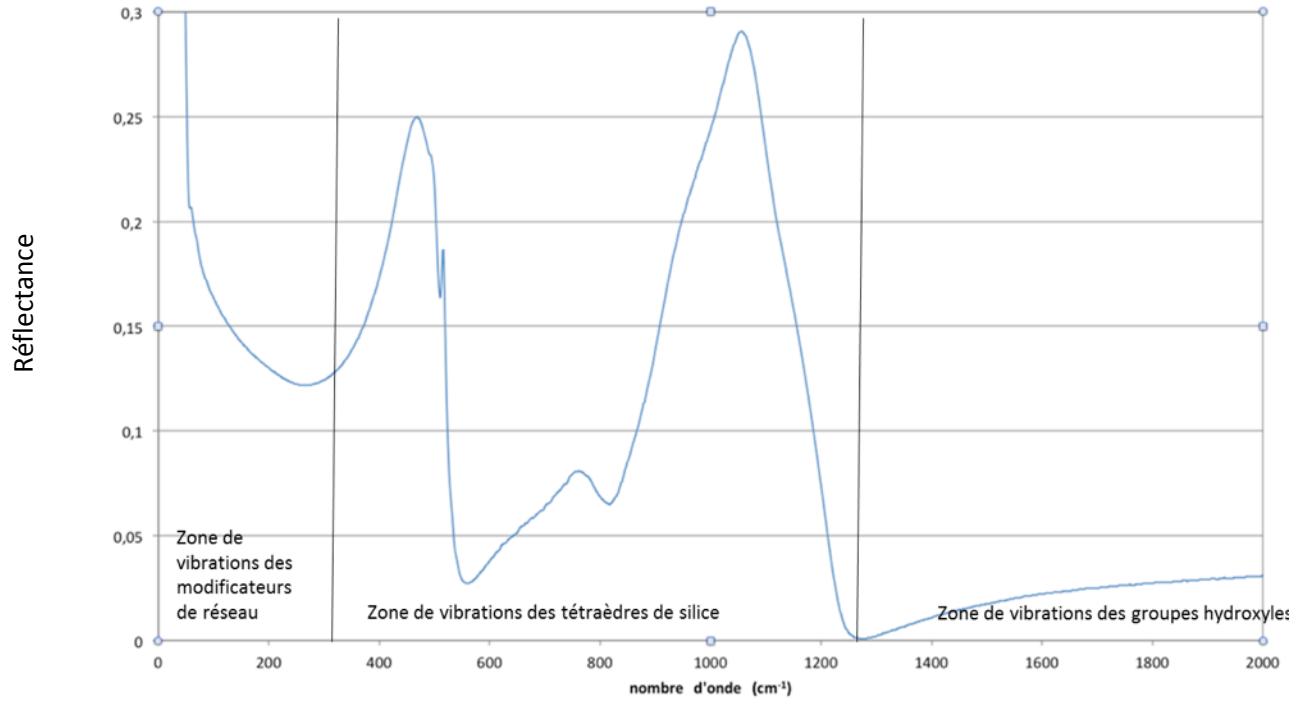


Figure 1-21 Spectre de réflectance d'un verre silico-sodo-calcique

Dans le cas des cristaux, la constante k_n est nulle. Par conséquent la distribution est binaire. Les cations modificateurs se retrouvent alors répartis de manière homogène sur les entités Q^4 initiales. Dans les verres binaires, de type SiO_2–M_2O, la distribution des entités Q^n est quelque peu différente de la distribution binaire et varie aléatoirement selon le même modèle mais avec des constante k_n non nulles. La RMN a permis de montrer un déplacement de l'équilibre avec une augmentation des forces de champ des modificateurs créant une importante distribution d'entités Q^n en accord avec la tendance établie par Murdoch dans les verres binaires alcalins et alcalino-terreux. La spectroscopie infrarouge, dont la Figure 1-21 représente le spectre infrarouge en réflectance d'un verre sodo-calcique, est considérée comme une étude complémentaire des études

de structures obtenues par diffraction des rayons X. La spectroscopie infrarouge repose sur les interactions des atomes avec leurs plus proches voisins. Les investigations de ces dernières décennies en spectroscopie infrarouge ont permis de mettre en évidence la structure du verre et d'identifier les différents groupes structuraux. Les dernières études soulignent la présence d'un ordre local de la structure qui se construit avec des unités composant le réseau silicaté (29; 30; 31; 32). De plus, cette technique est sensible aux changements de structure en surface. Kamitsos (33) montre que les verres avec modificateurs ont une bande d'absorption à 200 cm^{-1}. La déconvolution des spectres a montré que cette population alcaline était répartie en deux populations distinctes (Figure 1-22). La population la plus importante correspond au pic le plus élevé. Elle est constituée des sites pour lesquelles la densité électronique est forte conduisant ainsi à la création de liaisons partiellement covalentes. Le second pic, placé à une fréquence plus basse, correspond aux sites avec une plus faible densité électronique, soit des liaisons dont le caractère est davantage ionique que covalent. Les liaisons Si–O–Si ont été établies dans la bande d'absorption infrarouge à 1100cm^{-1}.

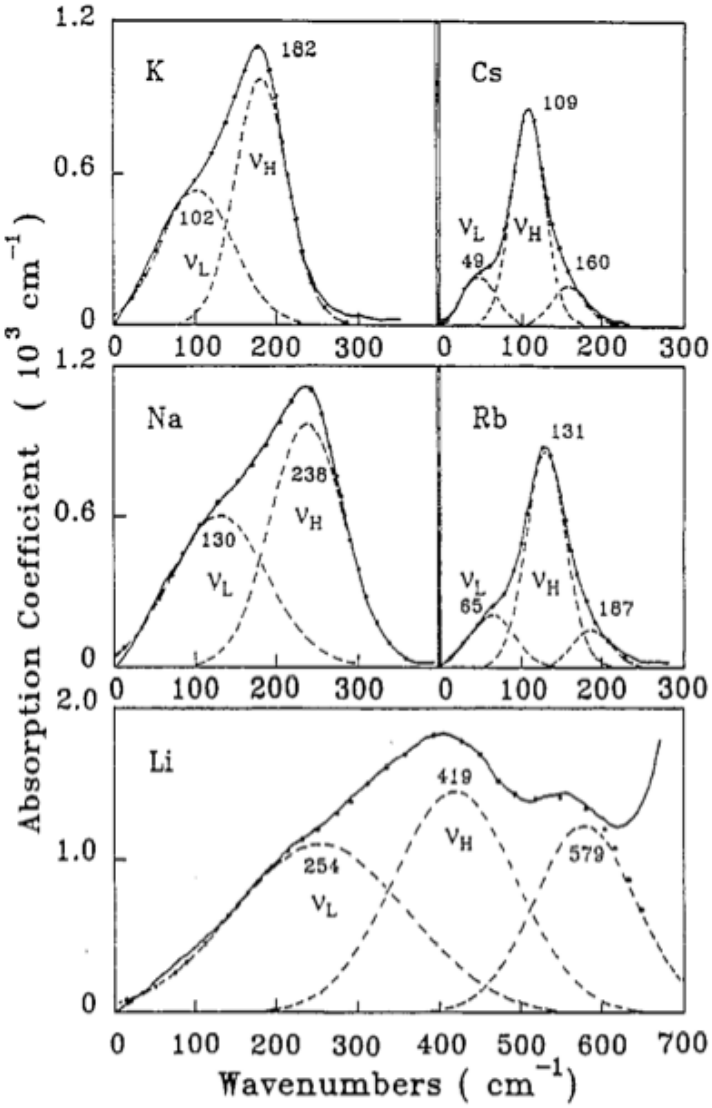


Figure 1-22 Déconvolution du spectre infrarouge d'un verre $M_20–2B_2O_3$ (ligne continues) en composantes Gaussiennes (lignes pointillées) (33)

Positionnement des ions modificateurs

Selon Zachariasen, les ions modificateurs viennent se loger dans la structure de manière aléatoire et à proximité des oxygènes non pontant créés lors de la fusion des éléments. Mais de nombreuses études (EXAFS (34), dynamiques moléculaire (35; 36; 37), diffusion de neutrons et X (38; 39) et RMN (40)) ont permis de mettre en défaut ce modèle, montrant une répartition inhomogène des oxydes modificateurs dans le réseau. Greaves propose une version modifiée du modèle de Zachariasen. Cette version se nomme « Modified Random Network » (MRN) pour le réseau aléatoire modifié. Il est utilisé pour décrire les verres binaires SiO_2–Na_2O (41; 34). Greaves ne décrit pas la structure du verre comme une structure complètement aléatoire, comme elle peut l'être

représentée sur la Figure 1-16. Pour lui, la structure est composée de différentes régions. Dans une zone, le verre va contenir une partie polymérisée, contenant les formateurs. Dans une seconde région, la structure du verre va être composée de modificateurs. Ces deux types de régions vont venir s'intercaler les unes avec les autres, comme le montre la Figure 1-23, où les zones grisées sont les zones polymérisées. Les zones blanches contiennent les modificateurs de réseau et forment ce qu'on appelle les chemins de percolations.

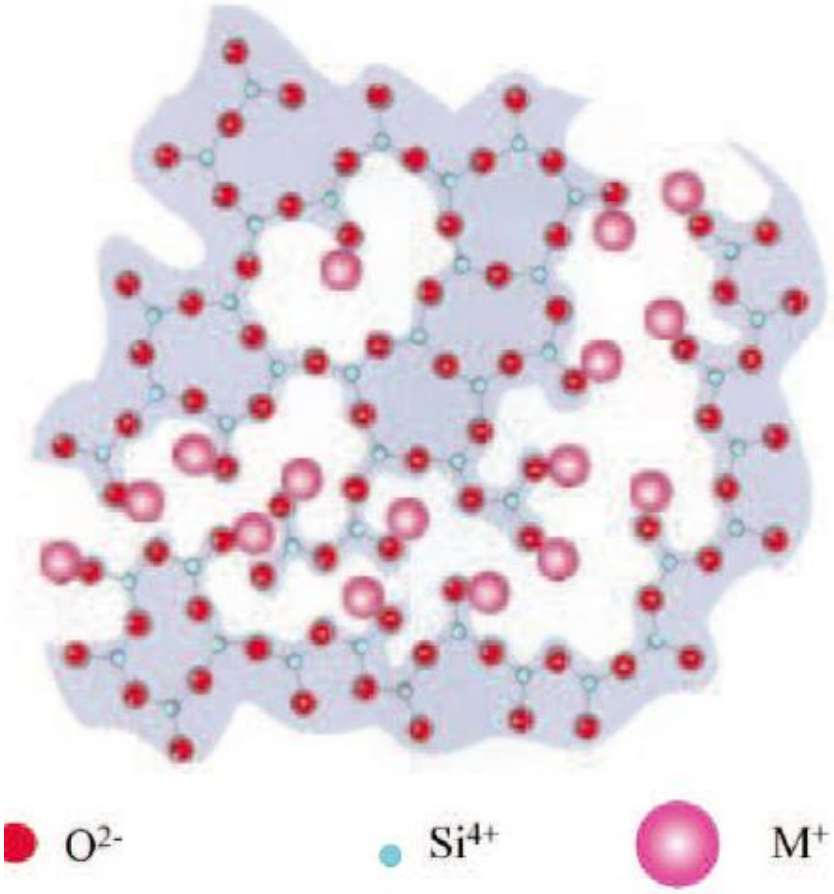


Figure 1-23 Représentation de la structure des verres selon le modèle du Réseau Modifié Aléatoirement de Greaves (MRN)

Ce modèle composé de deux zones permet d'expliquer les changements brutaux de conductivité. Il permet aussi de valider la présence de chemins préférentiels de diffusion et de corrosion. Différentes études approuvent ce modèle mais d'autres le rejettent. La nature du cation modificateur semble modifier le modèle du réseau. Les cations alcalino-terreux semblent avoir des forces de champ plus faibles rendant la répartition plus homogène mais ceci est lié à la composition

du verre. Ce modèle a été établi pour des verres binaires. Dans le cas de verres plus complexes, il est extrêmement difficile d'extrapoler les mécanismes existant au sein du verre.

1.4.3.3. Les oxydes intermédiaires

Les oxydes intermédiaires sont les oxydes capables de jouer le rôle soit de formateurs de réseau soit de modificateurs de réseau. Ces oxydes se placent dans l'une ou l'autre configuration selon la présence d'oxydes modificateurs. Le tableau 1.2 regroupe les différents oxydes intermédiaires avec leurs propriétés caractéristiques. Ces oxydes sont moins aptes à former le réseau que les oxydes formateurs. Le plus connu de ces oxydes est l'alumine.

L'effet de l'alumine dans les verres

L'ajout d'alumine dans un verre binaire (SiO_2 –Na_2O) complexifie sa structure. Les verres aluminosilicates peuvent être classés de différentes manières selon le rapport $R = \frac{[M_2O]}{[Al_2O_3]}$, M_2O correspond à la concentration des espèces alcalines. Ceci est également valable pour les alcalino-terreux avec $R = \frac{[MO]}{[Al_2O_3]}$.

Cas de l'alumine en tant que formateur de réseau

L'alumine est considérée comme un formateur de réseau lorsque le rapport R est supérieur à 1, soit dans le cas des verres peralcalins. Le verre contient un excès de modificateurs. Dans ce cas, les molécules d'alumine viennent se placer en configuration tétraédrique, de la forme $[AlO_4]^-$. Dans cette configuration, l'aluminium est de coordinence 4. Ces entités viennent s'insérer dans le réseau en remplaçant des tétraèdres de silice. Ces unités sont porteuses de charge négative, elles ont besoin des charges positives apportées par les alcalins afin d'assurer l'électroneutralité du matériau.

Cas de l'alumine en tant que modificateur de réseau

Dans le cas où R est inférieur à 1, le verre présente un défaut de modificateurs par rapport à l'alumine. Par conséquent, une partie de l'alumine vient se placer en coordinence 6 avec des entités $[ALO_6]^{3-}$ et en coordinence 5 avec les entités $[ALO_5]^{2-}$. Mais la majorité de l'alumine vient se placer en coordinence 4 avec les entités $[ALO_4]^-$ formatrices de réseau. Les unités $[ALO_6]^{3-}$ et $[ALO_5]^{2-}$ n'entretiennent pas de liaison forte avec leurs plus proches voisins. Elles ne participent donc pas à la formation du réseau mais au contraire elles le dépolymérisent.

L'effet de l'alumine sur la structure

L'alumine est un élément qui joue un rôle important dans la conception d'un verre. Il vient modifier ces propriétés mais il affecte également la structure silicatée de ces verres. Dans le

paragraphe sur les modificateurs de réseau, il a été évoqué la description de la structure silicatée des verres avec la notion des modes Q^n. Selon la concentration des alcalins et alcalino-terreux présents, la structure silicatée subira une dépolymérisation de sa structure avec une augmentation des espèces Q^3, Q^2 voire Q^1 et Q^0 au détriment des espèces Q^4, créant ainsi des oxygènes non pontants. L'ajout d'alumine entraine une modification de la structure. Elle vient se placer dans différentes configurations selon la concentration des éléments présents. Mais, l'alumine viendra s'insérer préférentiellement en configuration tétraédrique $[AlO_4]^-$ (42). Cette configuration engendre la formation de liaisons Si–O–Al plus stables que les liaisons Si–O–Si ou Al–O–Al (43), selon le principe de Loewenstein. Cette création de liaison Si–O–Al a été mise en évidence grâce à la RMN et à la mesure des déplacements chimiques. Dans ce cas, la description de la structure via les modes Q^n devient trop restrictive. Il est donc nécessaire d'employer un autre modèle qui fait intervenir les différentes espèces tétraédriques plus ou moins connectées de la silice et de l'alumine. Le nouveau modèle s'écrit alors Q^n(mAl), avec n allant de 0 à 4 pour les tétraèdres de silice et m allant de 0 à n pour ceux de l'alumine connectés à ceux de la silice. Cette configuration donne 15 types différents de connexions. La mesure des déplacements chimiques de ces différentes entités (44; 45; 46; 47) a été observée sur des structures cristallines, comme celle des zéolites. La substitution de la connexion d'une liaison Si–O–Si par une liaison Si–O–Al entraine le déplacement de 5ppm de l'atome central. Ce phénomène est clairement visible dans les structures ordonnées cristallines mais pas dans les structures désordonnées comme celles des verres. Aujourd'hui, il est question de développer un modèle capable de modéliser la distribution de ces différentes liaisons Si–O–Al, Si–O–Si et Al–O–Al, qui peuvent se côtoyer au sein de la structure verrière. Mais il faut ajouter à ce modèle, la possibilité que l'alumine peut venir se placer dans des coordinences différentes, allant de 4 à 6, selon la concentration des oxydes modificateurs présents. Différentes études ont été menées et différents modèles ont été proposés (48; 49) sans qu'un modèle ne soit réellement valable avec toute les configurations existantes, selon les zones riches en modificateurs ou en alumine du diagramme ternaire.

L'alumine est un composant important dans la conception d'un verre. Il est capable de jouer le rôle de modificateur et de formateur en même temps selon la concentration des modificateurs (alcalins ou alcalino-terreux) présents dans le verre. L'ajout de cet élément implique de grandes modifications des liaisons moléculaires avec par conséquent une très large complexification de sa structure.

1.5.Les propriétés des verres

1.5.1. Les propriétés mécaniques

Le verre est un matériau fragile. Il ne se comporte pas comme la plupart des autres matériaux, qui sont des matériaux ductiles, tels que les matériaux métalliques. Ces matériaux, soumis à une traction, traversent différentes phases, comme le montre la Figure 1-24a. Dans un premier temps, le matériau suit une déformation, ε, réversible proportionnelle à la contrainte σ appliquée. Cette déformation réversible peut aller jusqu'à une valeur de contrainte σ_e, qui est la valeur limite de la déformation élastique réversible. À partir de cette valeur, la déformation devient une déformation plastique. Cette déformation est irréversible jusqu'à une valeur de contrainte σ_r. Au-delà de cette valeur, une fracture apparaît. Dans le cas des verres, la phase de plasticité n'existe pas. Le matériau passe d'une déformation réversible à la rupture, comme le montre la Figure 1-24b. La rupture, qui se produit, apparaît de façon brutale. C'est ce caractère de rupture brutale qui caractérise les matériaux, comme le verre, de matériau fragile. La Figure 1-25 montre la rupture d'un barreau de verre soumis à une contrainte. La fracture apparaît de façon perpendiculaire à la contrainte appliquée. L'observation de la rupture permet de définir le type de rupture. La Figure 1-26 présente les différents types de rupture selon la contrainte que le verre subit.

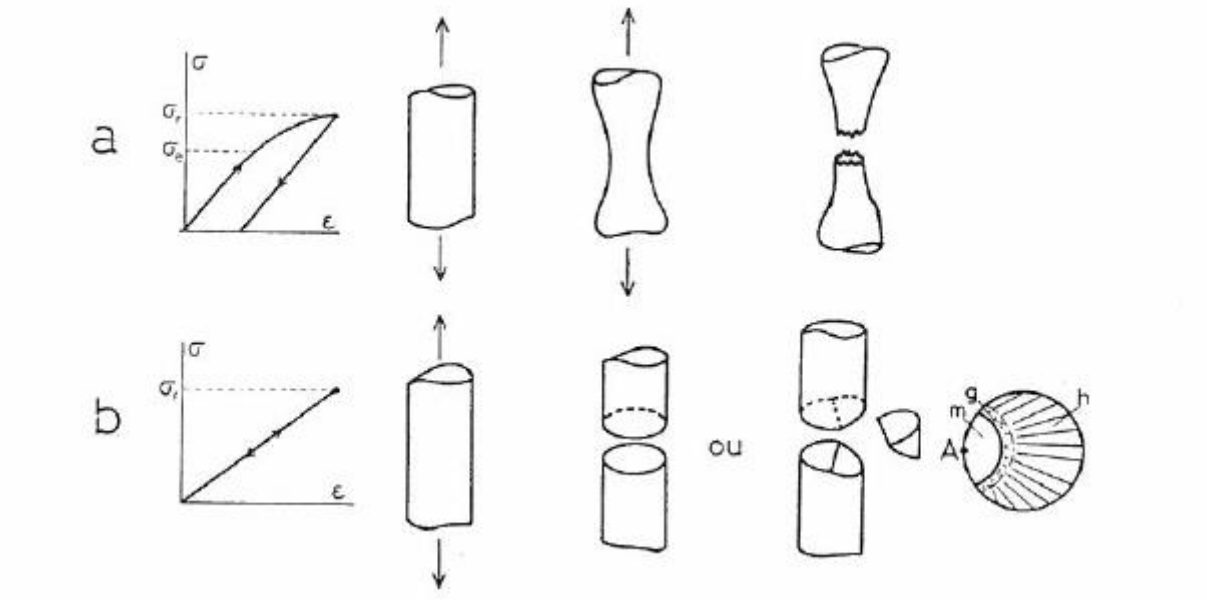


Figure 1-24 Essai de traction et mode de rupture
a) matériau ductile b) matériau fragile (10)

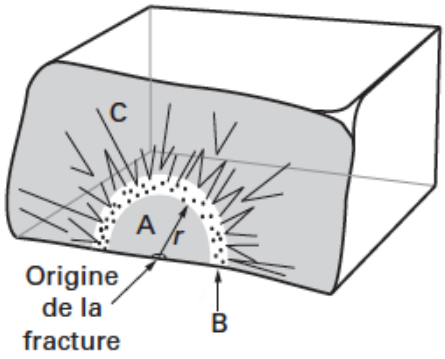


Figure 1-25 Schéma d'un faciès de rupture (50)

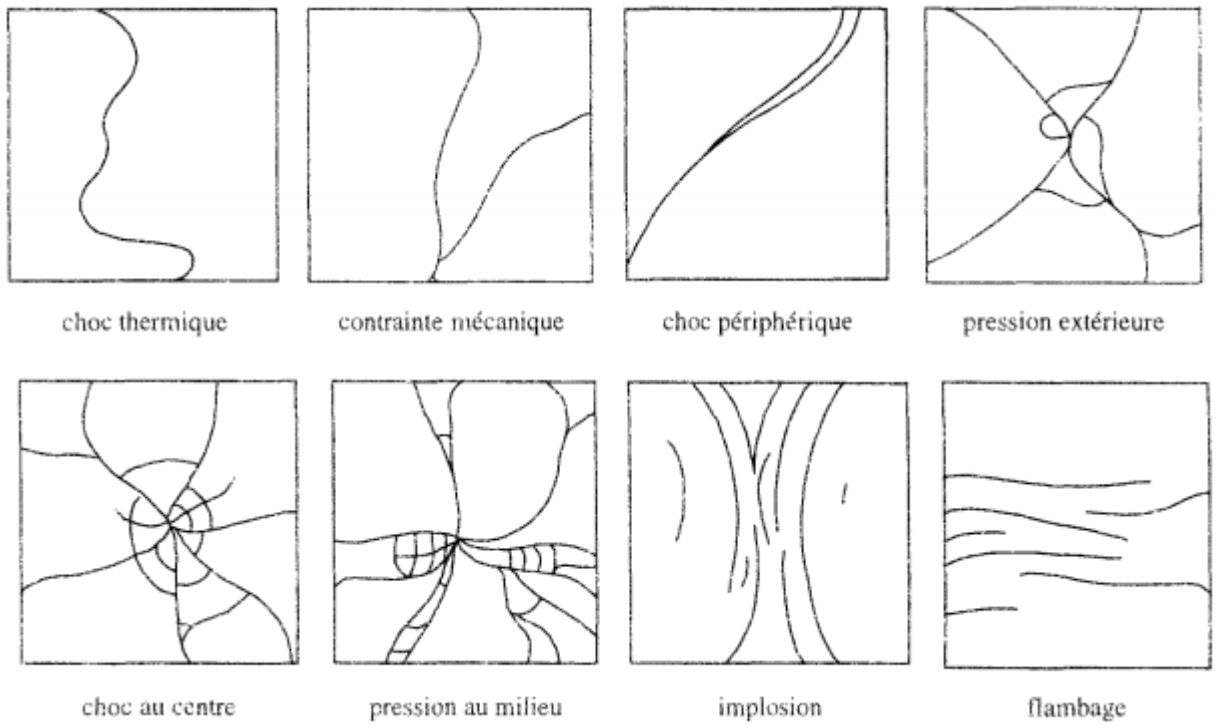


Figure 1-26 Schéma de faciès de rupture pour différentes causes de ruptures (51)

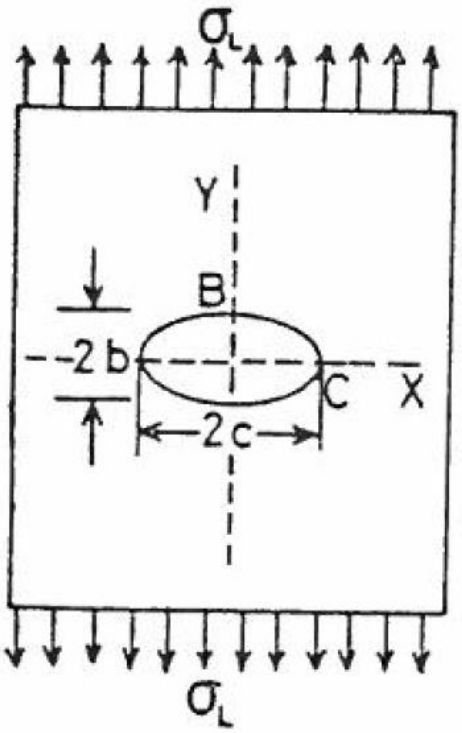


Figure 1-27 Schéma d'une plaque contenant un trou elliptique et soumise à une tension uniforme (10)

Localement, la surface de fracture est définie selon plusieurs zones à partir du point de rupture. La première zone est appelée la « zone miroir ». C'est une région qui apparaît comme non rugueuse et parfaitement polie. Mais des études en microscopie à champ de force révèlent l'existence d'une rugosité. La deuxième zone est dite « grenue ». Elle est délimitée par un arc de cercle. C'est une zone peu étendue et rugueuse. La troisième et dernière zone est une zone de striation, où la fissure présente de nombreux branchements. Différentes théories ont été créées afin d'expliciter cette rupture brutale. Les premières explications des faibles résistances ont été données par Griffith (52) en 1920. Il émet l'hypothèse que les verres courant contiennent des microfissures et des failles superficielles provenant des manipulations et qui agissent comme des concentrateurs de contraintes. Cette explication est basée sur les travaux d'Inglis (53). Il avait calculé la répartition des contraintes d'une plaque mince contenant un trou elliptique et de tension uniforme σ_{eL} (cf. Figure 1-27). Son approche locale permet de décrire les champs de contraintes, de déformation et de déplacement près du fond de la fissure. L'approche de Griffith est plus globale. Elle est fondée sur des notions énergétiques. Pendant la fissuration, il y a une compétition entre l'énergie élastique restituée pendant l'avancée de la fissure et l'énergie dissipée par la création de nouvelles surfaces.

La rupture d'un matériau fragile est soumise à une mécanique bien particulière. Cette mécanique s'intéresse à l'étude des fissures macroscopiques. À partir des défauts et des propriétés du matériau, la mécanique de la rupture permet de déterminer la résistance du matériau à la rupture. Dans cette mécanique, on fait l'hypothèse de la présence de fissures et de sollicitations extérieures. Dans le cas du verre, les défauts sont créés lors de la mise en forme. Pour une fissure dans le plan, trois modes (cf. Figure 1-28) sont observés. Ils sont remarquables aux déplacements de lèvres de la fissure. En général, on a une superposition linéaire de ces trois modes, dont le premier qui est le plus important, car le verre cède à l'extension.

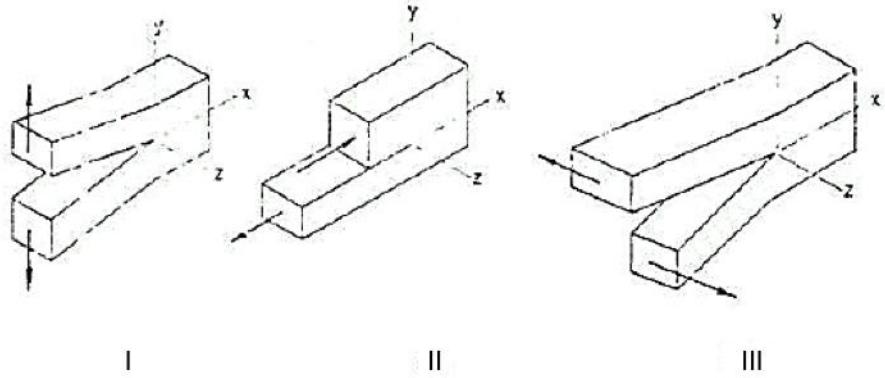


Figure 1-28 Schéma des différents modes de propagation de la fissure (10)

- Le mode I (Figure 1-28a) correspond aux modes ouverts, c'est-à-dire à l'ouverture par tension avec un déplacement perpendiculaire à la surface.
- Le mode II (Figure 1-28b) correspond aux modes de cisaillements. Le cisaillement est dans le plan perpendiculaire au bord principal de la fissure.
- Le mode III (Figure 1-28 c) correspond aux modes de déchirements. Le cisaillement est hors du plan avec un déplacement parallèle aux bords.

À température ambiante, un verre soumis à une faible contrainte peut se briser si la durée d'exposition à cette contrainte est longue. Le défaut initial s'étend et la fissure progresse. C'est le phénomène de propagation subcritique de fissure. Un barreau de verre parallélépipédique usiné d'un cylindre de rayon 2c en son centre est soumis à une contrainte. La propagation de la fissure est observable. Elle part de l'orifice du cylindre et se propage dans le verre. La vitesse de propagation présente au maximum quatre domaines (Figure 1-29).

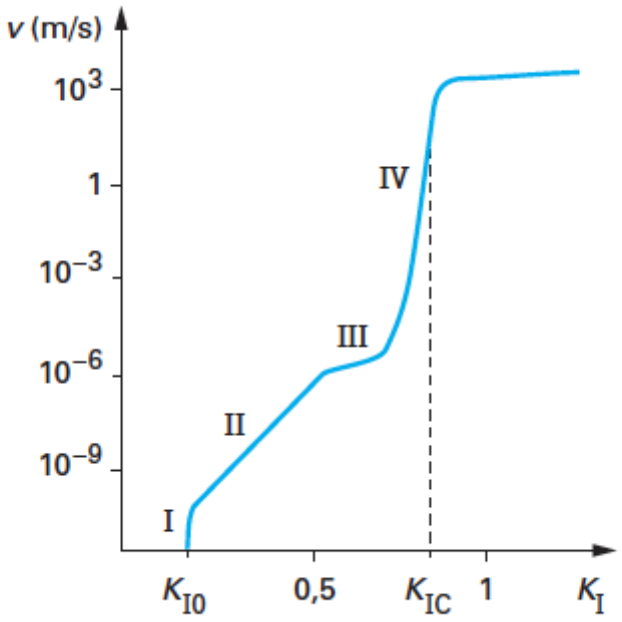


Figure 1-29 Graphique des domaines de la vitesse de propagation de la fissure en fonction du facteur d'intensité de contrainte (50)

Le premier domaine correspond aux faibles valeurs de K_I (le facteur d'intensité de contraintes en modes ouvrant). Dans ce domaine, il n'y pas de propagation de la fissure tant que K_I reste inférieure à K_{I0}. Le deuxième domaine correspond à une vitesse de propagation lente de la fissure. Cette vitesse est proportionnelle à K_I. Le troisième domaine correspond à une vitesse de propagation quasi constante, mais relativement élevée. Le dernier domaine correspond au domaine de propagation rapide de la fissure jusqu'à la valeur limite. Lorsque l'empreinte est de type Vickers (c'est-à-dire pyramidale Figure 1-30), différentes fissures risquent de se développer qui sont :

- Les fissures coniques
- Les fissures médianes
- Les fissures radiales
- Les fissures latérales

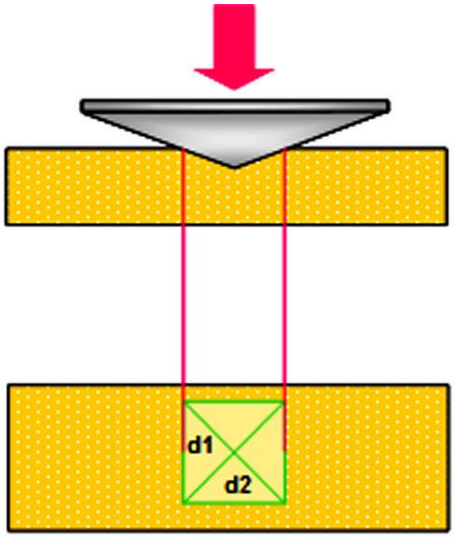


Figure 1-30 Schéma de la pointe pour un traitement Vickers

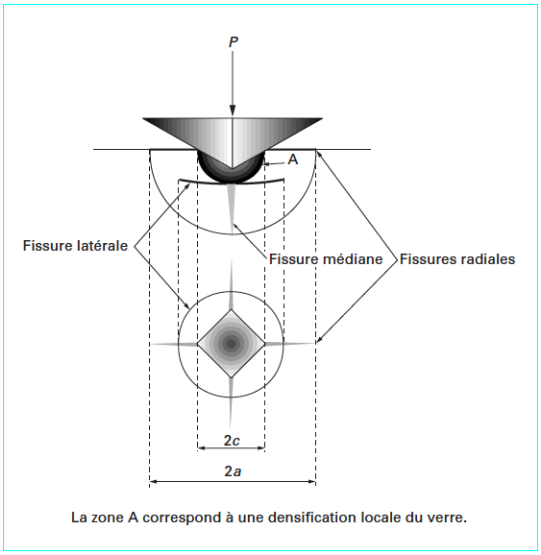


Figure 1-31 Schéma des différentes fissures créées lors d'une empreinte Vickers (50)

Ces fissures sont représentées sur la Figure 1-31. Chacunes de ces fissures sont liées à la taille critique de l'empreinte, c'est-à-dire à une charge critique spécifique d'indentation, notée F_C.

Amélioration du renforcement

Pour améliorer la résistance du verre, différentes techniques ont été inventées. La plus développée est la mise en compression de la surface du verre, soit par traitement thermique, soit par traitement chimique. Ces traitements conduisent à un coefficient de dilatation plus faible pour la

couche superficielle que pour le cœur. La trempe chimique ou échange ionique aux ions potassium, sur lequel le chapitre suivant y sera entièrement consacré, permet de renforcer le verre en augmentant les contraintes à la rupture initialement comprise entre de 200 et 300MPa à 800MPa pour des profondeurs n'excédant pas 150µm. Cette technique fait pénétrer des ions plus gros que ceux qui sortent. Elle permet de bloquer la prolifération des fissures, si elles n'excèdent pas la profondeur de pénétration par des ions. La trempe thermique améliore les contraintes mais de manière moins importante que la technique précédente. Cette seconde technique consiste à chauffer le verre puis à le refroidir rapidement par des jets d'air.

1.5.2. Les propriétés optiques

Le verre présente des propriétés optiques qui font de lui un matériau privilégié. La transmission, l'absorption, la réflexion mais aussi la dispersion et la diffusion permettent de décrire entièrement les propriétés optiques d'un verre. Les principales propriétés sont la transparence et l'indice de réfraction. La description des propriétés repose sur l'interaction d'une onde électromagnétique avec le milieu. L'interaction des verres en optique repose sur certaines caractéristiques qui leur sont propres, comme l'isotropie, le degré d'homogénéisation élevé, les possibilités de variations étendues et continues des propriétés par variation des compositions et la possibilité d'avoir des pièces sans limitation de dimension contrairement aux cristaux. Pour établir une description optique, deux quantités sont nécessaire :

- l'indice de réfraction complexe $\tilde{n}$
- la fonction diélectrique ε

Ces deux quantités sont liées par $\tilde{n}^2 = \varepsilon$

1.5.2.1. L'indice de réfraction

L'indice de réfraction réel (n) correspond au rapport de la vitesse de la lumière dans le vide sur celle dans le matériau (v_m)

$$n = \frac{c}{v_m}$$

L'onde électromagnétique, qui se propage, entraine un déplacement des charges électriques. Cette onde sinusoïdale change de vitesse quand elle passe dans le matériau et son intensité diminue

lorsque le milieu est absorbant. Cet indice de réfraction dépend de la longueur d'onde, d'après l'équation de Sellmeier (Eq 1-2). Il diminue quand la longueur d'onde augmente, ce qui implique une dispersion de la lumière, i.e une décomposition de la lumière blanche par un prisme.

$$n^2(\lambda) = 1 + \sum_{i=1}^{M} \frac{A_i \lambda^2}{\lambda^2 - {\lambda_i}^2}$$

Eq 1-2

où λ est la longueur d'onde du milieu incident dans le vide et A_i et λ_i sont les coefficients de Sellmeier déterminés pour le matériau étudié. À partir du coefficient d'extinction, k, qui est la partie imaginaire de $\tilde{n}$ on peut définir le coefficient d'absorption α.

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

L'atténuation de la lumière étant donnée par la loi de Beer-Lambert $I = I_0 \exp(-\alpha x)$. Elle fait intervenir les intensités transmise I et incidente I_0 ainsi que l'épaisseur du matériau x.

1.5.2.2. La transparence

Dans les verres d'optique, les propriétés de transmission sont importantes. C'est une propriété essentielle du matériau. Le domaine de transparence des verres est principalement lié à la composition du matériau. Il est délimité par deux frontières : la frontière bandegap et la frontière multiphonon. La première limite est liée à l'absorption de la lumère par les transitions électronique de la bande de valence vers la bande de conduction. La seconde limite est liée aux vibrations des liaisons chimiques ainsi qu'à leur harmonique. Les verres d'oxydes sont utilisés grâce à leurs bonnes propriétés de transmissions dans l'UV-Visible-proche IR Pour les verres de chalcogénures, le remplacement de l'oxygène par du souffre, du sélénium ou du tellure comme anion formateur de réseau permet d'augmenter cet intervalle de transparence. Dans le cas des verres colorés, l'absorption ou la diffusion sélectionne la lumière dans une partie du spectre visible. La lumière est transmise de façon inégale et le verre paraît alors être coloré. Toutefois, la notion de couleur est subjective. Elle dépend de la sensibilité de l'œil et de la nature de la lumière incidente. Contrairement, à la couleur, qui est une propriété physico-sensorielle, la courbe de transmission est parfaitement définie et mesurable physiquement. Elle donne des informations quantitatives sur la coloration des verres et l'absorption de différentes origines.

1.5.3. Les propriétés électriques

Le verre possède deux types de caractéristiques électriques qui prédominent : les propriétés de conduction et les propriétés diélectriques. La seconde peut avoir des conséquences sur la mobilité des ions et des électrons.

1.5.3.1. Les propriétés de conductivités

La conductivité électrique correspond au passage du courant dans un matériau. Ce phénomène est modélisé par

$$\vec{p} = \sigma \vec{E}$$

où $\vec{p}$ est le densité de courant
$\vec{E}$ est le champ électrique appliqué
σ est la conductivité ($\Omega^{-1}.\mathrm{m}^{-1}$)

La conductivité est un paramètre dépendant de la composition et de la température. Pour les verres d'oxydes, qui sont des isolants, ils ont une conductivité de l'ordre de 10^{-17} à $10^{-5}\Omega^{-1}.\mathrm{m}^{-1}$. À température ambiante, pour les verres sodo-calcique, la conductivité est comprise entre 10^{-9} à $10^{-8}\Omega^{-1}.\mathrm{m}^{-1}$ et pouvant atteindre $10^{19}\Omega^{-1}.\mathrm{m}^{-1}$à 1200°C. Ces verres sodo-calciques, isolants à température ambiante, vont devenir des conducteurs à haute température.

Dans le cas de la conductivité, il en existe deux types selon la nature des porteurs de charges. La conductivité peut être ionique, si les ions entrainent un courant électrique, ou électronique, si le courant est emmené par les électrons et les trous. La conductivité ionique est liée à la température et aux ions présents, permettant d'avoir une relation entre la conductivité et la diffusion. Elle varie en fonction de la composition. En présence d'alcalins mixte, la conductivité passe par un maximum quand les alcalins sont dans des proportions équivalentes. La conductivité électronique est présente dans des verres dont les ions sont des éléments de transitions. Ces éléments ont plusieurs états de valence. On les retrouve dans les verres de chalcogénures, dans les films minces, tels que les semi-conducteurs classiques, et dans des verres d'oxydes contenant des métaux, tels que le platine, l'iridium et le palladium, ainsi que dans certains polymères vitreux et certains verres métalliques.

1.5.3.2. Les propriétés diélectriques

Un matériau diélectrique est un matériau qui ne contient pas de charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique. C'est un matériau incapable de conduire le

courant électrique. Les atomes composant le matériau peuvent présenter des dipôles électrostatiques qui sont susceptibles d'interagir avec un champ électrique. Par conséquent, il y a une création de polarisation qui est reliée à ce champ électrique au niveau microscopique par une polarisabilité électrique ($\vec{P}$) et au niveau macroscopique par une susceptibilité électrique (χ).

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}$$

La rigidité diélectrique $E_c$et la permittivité (ε) sont des paramètres qui caractérisent un matériau diélectrique. On définit la constante diélectrique comme le rapport des permittivités du matériau sur celle du vide. Cette grandeur tensorielle devient scalaire lorsqu'on a un matériau isotrope, comme le verre.

1.6.Conclusion

Le verre est un magnifique et surprenant matériau que la nature a conçu, à partir de la fusion de la silice, principalement. Depuis sa découverte, il n'a jamais cessé d'être étudié afin que l'homme puisse le concevoir. Ces études ont permis de faire de ce matériau un élément incontournable de notre société. Au début, il fut simple objet de décoration. Maintenant, il est omniprésent dans notre société. Ce matériau est visible aussi bien dans le domaine culinaire, que dans le domaine de la construction en passant par le domaine des transports, aussi bien ferroviaire qu'aéronautique. L'ensemble des études ont permis d'acquérir de nombreuses et nouvelles autres propriétés par leur conception avec de multiples éléments. La conception d'un verre passe par le refroidissement du liquide en fusion. Lors de ce refroidissement, le liquide passe par une phase de transition visqueuse. Cette phase conduit le matériau à avoir une structure désorganisée, contrairement aux cristaux. Cette désorganisation est visible à grande échelle avec la répétition d'un motif tétraédrique, en général. A courte échelle (échelle des premiers voisins), le matériau possède une organisation. Cette organisation structurale des verres fait qu'ils sont extrêmement étudiés par la communauté scientifique afin de comprendre comment cette structure s'établie lors de la conception du verre. Un autre domaine de recherche est la modification et l'apport de nouvelles propriétés à ce matériau.

Le premier chapitre de cette thèse a recensé et exposé tout ce qui est connu sur ce matériau. Le deuxième chapitre expose le résultat des recherches bibliographiques sur un procédé permettant de modifier une propriété du verre : l'échange ionique. Ce deuxième chapitre exposera le procédé

d'échange ionique qui consiste à venir substituer un ion présent dans le verre par un autre issu du milieu environnent

2. L'échange ionique

2.1.Introduction

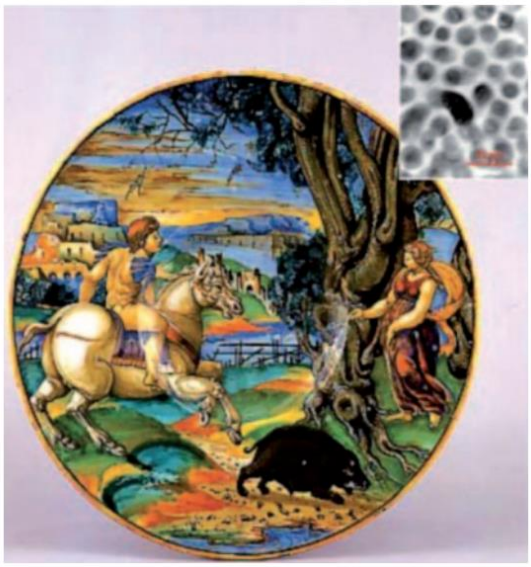


Figure 2-1 Photo d'un lustre préparé par Mastro Giorgio de Gubbio (Italie 1528) (Musée civile de la céramique de Gubbio, Italie) Insertion d'une image TEM de nanoclusters de cuivre sur le lustre dorée. Issu de (54)

L'échange ionique est une très ancienne technique. Les premiers exemples, qui utilisent cette technique, sont recensés dans le domaine culturel. On retrouve l'emploi de ce procédé à l'époque médiévale mais aussi à la Renaissance. À l'époque, cette technique était employée pour la décoration de lustres et de poteries. Le procédé consistait à déposer un film très fin sur un verre. Dans ce cas, ils pouvaient obtenir une distribution hétérogène de nanoparticules d'argent ou de cuivre, dont les tailles pouvaient aller de 5 à 100nm. Les décorations de ces œuvres étaient peintes par un dépôt de mixture de sels de cuivre et d'argent et d'oxydes. Ensuite, le système était chauffé à 600°C sous atmosphère réductrice, produisant des fumées dans le four. Dans ces conditions, il s'agit d'un procédé d'échange d'ion entre les ions métalliques et les alcalins du verre, qui se diffusent dans le verre. Après, les ions métalliques se réduisent et forment des agrégats et restent piégés sur la première épaisseur du verre.

Figure 2-2 Manises, 1470 bleu de cobalt et éclat métallique monochrome sur substrat blanc. Armoirie de la Famille Ricci de Florence. Issu de (54)

Les Figure 2-1 et Figure 2-2 montrent deux objets de décorations issue de ces époques. Le premier a subi des analyses par microscopie électronique à transmission montrant ainsi la présence de nanoparticules, dans le cas du cuivre. Le deuxième objet montre le procédé d'échange utilisant le cobalt et donnant une coloration bleue au substrat. Historiquement, l'échange a été développé en Mésopotamie au IX^{e} s, puis cette technique s'est diffusée à travers le bassin méditerranéen. La technique trouve alors un nouvel essor avec une nouvelle aire, l'aire de commercialisation. Les nanotechnologies sont transférées de Mésopotamie en Italie. Mais la nature entraine des phénomènes de corrosion sur les magnifiques verres des cathédrales dans plusieurs pays européens. Selon les verres employés, il y a formation de cratères sur leurs surfaces. Il a, donc, été particulièrement intéressant de comprendre ce phénomène. C'est pourquoi, la technique a été, par la suite, de nombreuses fois reprises. En 1884, Warburg découvre la diffusion du sodium dans un verre soumis à un champ électrique. En 1913, Schulze (55) est le premier à montrer qu'un cation monovalent peut être remplacé, dans un verre silico-sodo-calcique immergé dans un bain de nitrate d'argent. En 1949, Douglas et Isard (56) publient une revue sur la diffusion, l'échange d'ions et sur le renforcement. Elle relate leurs travaux sur la sulfurisation à la surface des verres. En 1957, Hood et Stookey (57) montre que la réaction d'échange entre les ions Li^{+} et Na^{+}. Généralement, c'est à ces deux auteurs que l'on fait référence quand on parle de l'invention du renforcement chimique.

L'échange ionique est une technique qui permet de remplacer des ions contenus dans un matériau par des ions contenus dans un milieu (liquide, gazeux ou solide) afin de faire acquérir au matériau de nouvelles propriétés ou d'en améliorer certaines selon les ions utilisés.

Dans ce chapitre, il sera question d'expliquer la technique de l'échange ionique avec les différents paramètres qui influent. Dans un deuxième temps, il traitera du processus de diffusion d'ions qui se produit. Enfin, il exposera les différentes influences liées à cette technique.

2.2.Les techniques d'échange ionique

Au cours des siècles, avec les différentes études menées sur la diffusion des ions, différentes techniques ont vu le jour. Chacune de ces techniques utilise la température ou un champ électrique pour amener les ions à se déplacer au sein du matériau. Le premier procédé est un échange purement thermique. Ce premier procédé peut être réalisé sous différentes conditions selon l'effet désiré. Le matériau peut être soit immergé dans un bain de sels fondus ou placé dans un milieu confiné, pour que l'échange se fasse avec les ions contenus dans la vapeur issue des sels fondus, soit par un dépôt d'une fine épaisseur appliqué à la surface du verre. Le procédé par vaporisation a été étudié par Saggioro (58; 59). Il a montré que cette technique était la plus performante. À la suite, d'autres études ont été menées utilisant ces techniques d'échange purement thermique. Un nouveau procédé consiste à faire subir au verre plusieurs échanges successifs, afin de lui donner de nouvelles propriétés. Lavers et al (60) utilisent cette technique. Ils ont échangé dans un premier temps des ions potassium avec les ions sodium du verre puis ils ont fait subir un second échange en faisant pénétrer des ions argent à une température inférieure à celle du précédent échange. Ce second échange ne modifie pas la distribution des ions potassium précédemment entrés. Le second procédé est une technique d'échange sous champ électrique. Cette technique consiste à appliquer, en plus du traitement thermique, un champ électrique. Ce champ permet d'augmenter la rapidité de l'échange en augmentant la mobilité des ions. Dans le cas où le verre est immergé dans un bain de sels fondus, on parle d'échange ionique assisté par champ électrique. Un autre procédé d'échange sous champ existe. Ce procédé est le poling thermique. Cette technique consiste à introduire un ion dopant multivalent, à partir d'un dépôt en couche mince à la surface du verre, tels que le cuivre ou le cobalt, dans le verre en appliquant un champ électrique externe à haute température (inférieure à la température de transition vitreuse) pour assister la migration des espèces. Contrairement à la première technique, la migration des espèces se fait grâce à la présence d'un gradient de potentiel électrochimique, alors que dans le premier cas, cette migration se fait grâce à la création d'un gradient de potentiel chimique entre les espèces lors de la mise en contact du verre avec le milieu.

Les prochains paragraphes expliqueront les deux types d'échanges qui ont brièvement été introduites précédemment. Dans un premier temps, le procédé d'échange purement thermique sera exposé puis celui de l'échange assisté par un champ électrique. Ce premier procédé, lorsque le matériau est immergé dans des sels fondus est le procédé le plus couramment utilisé. C'est cette technique qui est utilisée dans ce travail.

2.2.1. L'échange purement thermique

L'échange ionique purement thermique est la toute première technique qui a été découverte grâce à l'observation de la substitution des ions alcalins par des ions argent. Ce procédé consiste à mettre en contact le verre avec un milieu (solide, liquide ou gazeux) maintenu à une certaine température. Lors de la mise en contact, les ions mobiles du verre, A^+, généralement des alcalins, viennent s'échanger avec un ion métallique mobile, M^+, de même charge que A, contenu dans le milieu. Ces ions M^+ pénètrent et se diffusent au sein du verre et inversement pour A^+, qui pénètrent et se diffusent au sein du milieu environnant. Garfinkel (61) a schématisé cette réaction par l'équation (Eq 2-1).

$$zA^+_{verre} + M^{z+}_{sel} \rightleftharpoons zA^+_{sel} + M^{z+}_{verre}$$

Eq 2-1

Cette migration est rendue possible grâce à la création d'un gradient de potentiel chimique qui apparait lors de la mise en contact du verre avec le milieu. De plus, les mécanismes font que les matériaux préservent leur électroneutralité. Par conséquent, des ions de mêmes charges doivent sortir afin de respecter l'équilibre électronique du matériau suivant Eq 2-3

$$A^+_{verre} + M^+_{sel} \rightleftharpoons A^+_{sel} + M^+_{verre}$$

Eq 2-2

Schulze et Garfinkel (55; 61) et Houde et al (62) ont étudié les conditions d'équilibre à la surface pour différentes compositions et différents cations. Ils ont déterminé le paramètre $\frac{\partial ln(a_A)}{\partial ln(X_A)}$. Il satisfait les conditions d'équilibre de la surface et la diffusion des ions dans le verre. Ce paramètre fait intervenir a_A et X_A qui représentent, respectivement, l'activité thermodynamique et la fraction de l'ion A dans le verre. Ce terme est généralement considéré comme constant, suivant les études d'équilibre de l'interface verre-sel de Garfinkel (61). Il interprète les données expérimentales en supposant que la dérivée du logarithme est égale à n, dont la valeur est comprise entre 1 et 2.

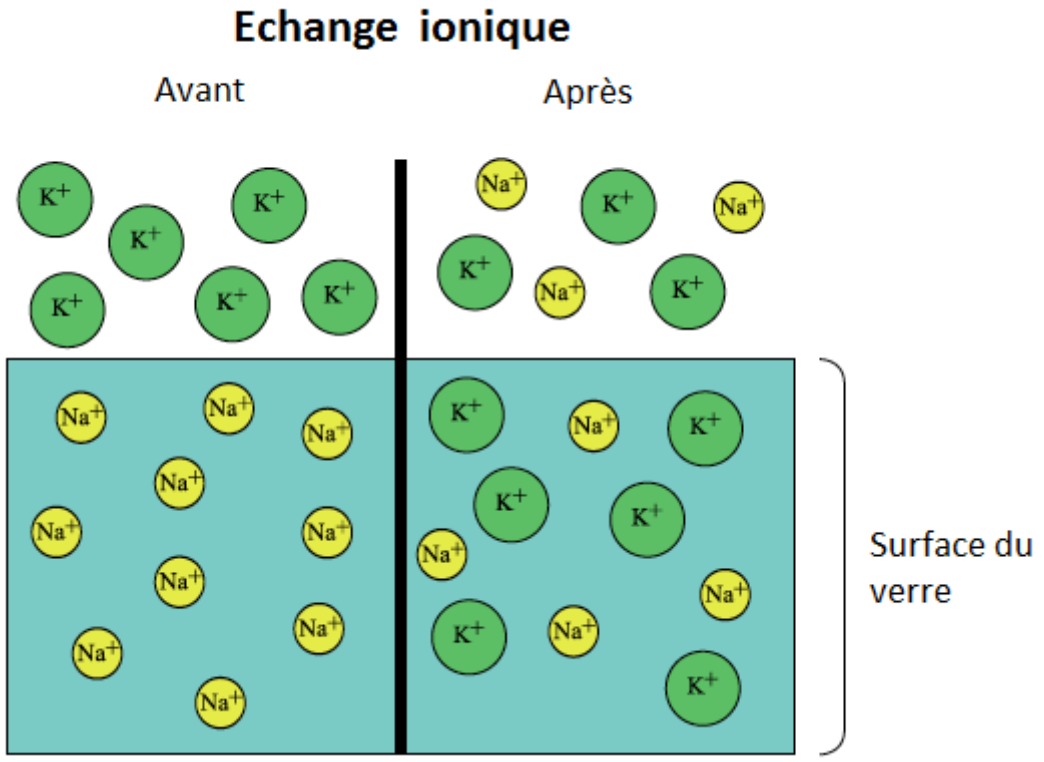


Figure 2-3 Représentation schématique de l'échange ionique

La Figure 2-3 schématise le procédé d'échange entre le milieu environnant et le verre. Avant l'échange, le verre ne contient pas ou très peu d'ions de l'espèce diffusante issue du milieu. Les ions mobiles du matériau sont répartis dans l'ensemble du verre. Lors de l'échange, les ions, ici, K^+ du bain pénètrent et se diffusent au sein du verre avec une plus forte concentration en surface. En contrepartie, les ions Na^+ sortent du verre afin de préserver l'électroneutralité du matériau. Cette technique introduit un gradient de concentration entre les deux espèces mobiles par un transfert de masse. Ce gradient de concentration entraine une diffusion des espèces chimiques. Puisqu'il y a échange d'ions, la structure du verre se modifie. Les tétraèdres de silice possèdent des liaisons fortes, des liaisons covalentes. Les ions modificateurs de réseau Na^+ viennent casser ces liaisons Si–O–Si lors de la formation du verre, avec la création d'oxygènes non pontants. Ces ions Na^+ viennent se lier à ces oxygènes non pontants O^- par des liaisons ioniques de plus faibles énergies que les liaisons covalentes. Lors de l'immersion, la création d'un gradient de concentration permet l'échange de ces ions. Les ions K^+ vont venir déloger les ions Na^+ et se lier avec ces mêmes liaisons aux oxygènes non pontants laissés vacants par les ions sodium. La Figure 2-4 représente schématiquement les liaisons des atomes avant et après échange dans le cas d'un échange potassium/sodium préservant ainsi l'électroneutralité du verre.

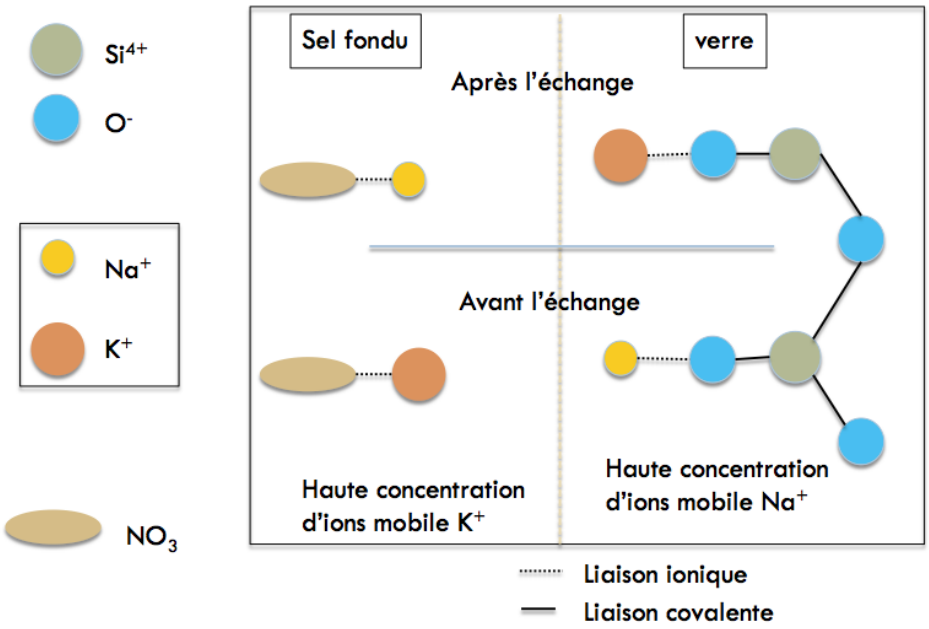


Figure 2-4 Représentation schématique des liaisons chimiques lors du processus d'échange ionique

Dans les verres, il existe différentes techniques d'échanges ioniques selon les ions qui sont utilisés. En général, toutes les réactions sont basées sur un échange d'ions de même charge (63). La première technique est l'échange d'alcalins. Dans ce procédé, les ions entrants et sortants sont des ions alcalins. Cette technique est principalement utilisée pour renforcer mécaniquement le verre. Le deuxième échange est un échange d'alcalino-terreux d'ions M^{2+}. Le troisième type est un échange par cémentation. Dans ce procédé les ions alcalins ou alcalino-terreux vont être remplacés par des ions de natures différentes. Par exemple, des ions Cu^{2+} ou Ag^{+} vont venir remplacer les ions alcalins contenus dans le verre alors que des ions comme Pb^{2+} ou Zn^{2+} vont venir remplacer des ions Ca^{2+} (64; 65). Ce procédé utilise des ions qui entrainent une modification de la coloration de la surface du verre. Un dernier et quatrième procédé existe. C'est un procédé désalcalisant (66; 67; 68). Sous atmosphère acide, les ions H^{+} vont venir éjecter et remplacer les ions alcalins initialement présents à la surface du verre. Le traitement avec le dioxyde de soufre permet d'améliorer la durabilité chimique du matériau.

2.2.2. L'échange assisté sous champ électrique

L'échange ionique sous champ est le second type d'échange ionique. Ce procédé se décline sous différentes versions selon le "réservoir" de cations qui est employé (un bain de sels fondus ou un dépôt mince à la surface du verre). Dans ces procédés, les matériaux subissent un traitement thermique en plus de l'application d'un champ électrique externe.

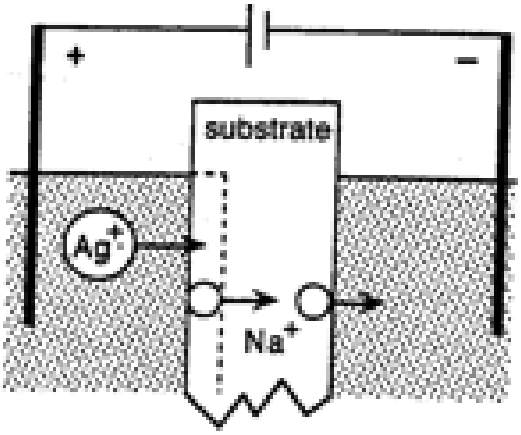


Figure 2-5 Représentation schématique de l'échange ionique assisté par un champ électrique externe (69)

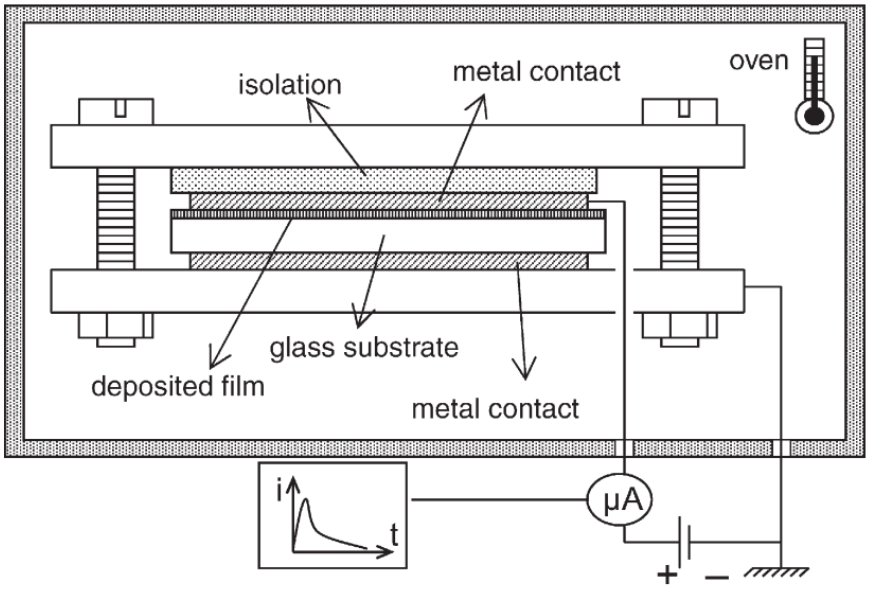


Figure 2-6 Représentation schématique du procédé de poling thermique (70)

Les Figure 2-5 et Figure 2-6 montrent schématiquement les dispositifs expérimentaux qui sont employés pour ces techniques d'échanges. La Figure 2-5 montre le dispositif dans le cas d'une immersion dans des sels fondus. Dans ce cas, un champ électrique est appliqué au processus d'échange ionique purement thermique. Les électrodes positives et négatives sont immergées, de part et d'autres du substrat, dans les sels fondus. C'est pourquoi, il est appelé dans la littérature "Field Assisted Ion Exchange " (FAIE) traduit par échange ionique assisté par un champ électrique. Mais de nombreuses difficultés techniques font qu'elle est peu utilisée au profit du poling thermique. La Figure 2-6 montre le dispositif pour cette seconde technique. Le substrat de verre est placé dans une enceinte fermée sur un contact métallique. Au-dessus du substrat, un dépôt de cations à introduire est déposé. Au-dessus, un nouveau contact métallique est réalisé, servant de cathode. Afin de l'isoler de l'enceinte, on place une couche d'isolant entre les deux. Lors de ce procédé d'échange

sous champ, les cations sont chauffés à haute température puis un champ électrique est appliqué une fois l'homogénéisation de la température réalisée. Le champ électrique est appliqué pendant toute la durée du traitement même lors de la phase de refroidissement. L'évolution temporelle de la température et du champ peut être schématisée par la Figure 2-7.

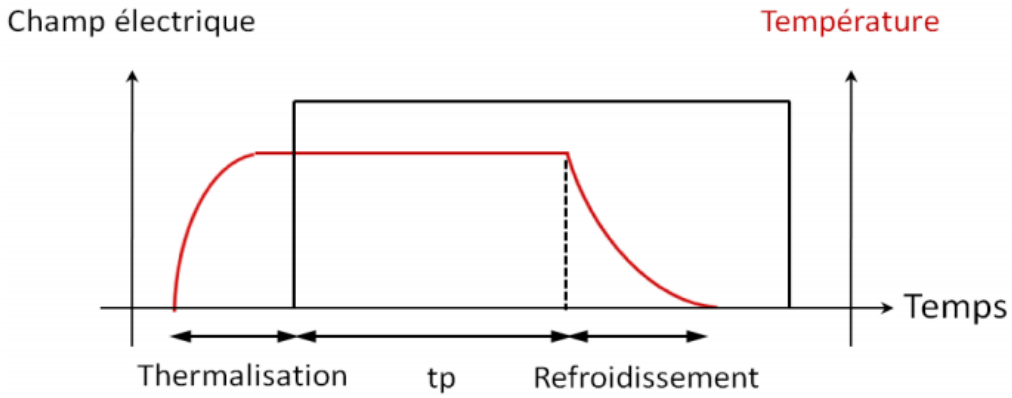


Figure 2-7 Représentation schématique de l'évolution du temps et du champ lors du procédé de poling thermique

L'avantage de cette technique est qu'il est possible de contrôler la vitesse de diffusion et la profondeur d'échange des ions ainsi que la durée d'immersion. Dans ce type d'échange, les ions entrent et se diffusent au sein du verre. Mais les ions mobiles du verre ne sont pas éjectés du matériau par la même face. Ils se diffusent au sein du verre et sont expulsés par la seconde face, celle sans contact avec le "réservoir" de l'espèce diffusante. La **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** représente ce déplacement d'ions au sein du verre, dans ce type d'échange. Les ions de l'espèce diffusante pénètrent la surface du verre car ils sont repoussés par l'anode. Ces ions repoussent également les ions mobiles du verre vers l'intérieur et sont attirés par la cathode, qui est chargée positivement. Ainsi sous la surface anodique, une zone de déplétion se formera. Par conséquent, le verre aura à la fois une région chargée positivement à la cathode, une chargée négativement à l'anode et entre les deux une zone neutre.

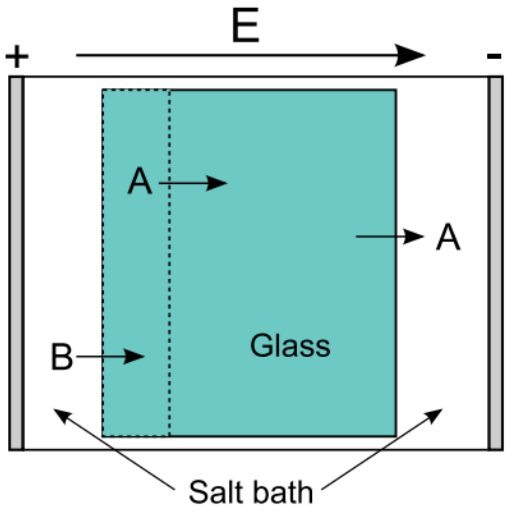


Figure 2-8 Représentation schématique du déplacement des ions lors d'un échange ionique assisté par un champ électrique.

Le fait d'appliquer un champ externe modifie le principe de diffusion des ions. Il est nécessaire de rajouter à l'équation de Fick (équation fondamentale du principe de diffusion) le terme $\mu_b E_{ext} \vec{\nabla} C$ où μ_b est la mobilité des ions entrants et E_{ext} est la valeur du champ. L'équation n'a pas de solution analytique mais peut être résolue de manière numérique. Les équations de la diffusion des ions seront traitées dans le paragraphe 2.4. Quand on parle du poling, c'est à Gonella et ces collaborateurs auxquels ont fait référence. Ils sont les premiers à avoir réussi à introduire de l'or via cette technique (70).

Revenons sur la technique d'échange purement thermique, car c'est celle qui est employée dans cette étude. Quel que soit la technique employée (dépôt, immersion ou vaporisation), la cinétique de l'échange est influencée par plusieurs paramètres. Le prochain paragraphe traitera de ces différents paramètres influents.

2.3.Les paramètres influents de l'échange

Lors de l'échange, de nombreux paramètres interviennent. Chacun d'entre eux agit sur la faisabilité et la réussite du procédé d'échange ionique. Dans sa revue, Varshneya (71) parle également des différents paramètres qui influent le processus de diffusion. La suite détaillera les critères les plus importants.

2.3.1. La température d'échange

La température est le premier critère à prendre en considération puisque le verre est un matériau qui change de comportement selon la température. En l'augmentant, il va passer de l'état solide à l'état liquide à très haute température, au-dessus de 1500°C (température de fusion (T_f)) pour les verres sodo-calciques, en passant par un état visqueux, pour des températures comprises entre la température de ramollissement de Littleton (à 700°C) et la température de fusion. Le but de l'échange est de modifier les propriétés du verre sans modifier la forme du matériau. La courbe de la Figure 2-9 montre les différents points et températures critiques du verre pour un verre silico-sodo-calcique. Dans le procédé d'échange ionique, il est nécessaire de conserver le verre dans son état solide. Par conséquent, la température du bain ne peut excéder la température de ramollissement du verre, pour éviter les déformations du matériau. Mais elle ne peut également pas excéder la température de transition vitreuse pour ne pas modifier la structure du verre. En dessous de cette température, le verre va adapter sa structure à la taille des ions mobiles, alors qu'au-dessus, il va se modifier en la réorganisant. Hood et al ou Lee et al (72) ont réalisé des échanges à des températures au-dessus de la température de transition vitreuse du verre. Cette technique conduit alors à une altération de la surface avec un plus faible coefficient d'expansion à la surface qu'en son centre. A l'approche de la température de transition vitreuse, le verre peut subir une restructuration de sa structure. Il va donc la modifier.

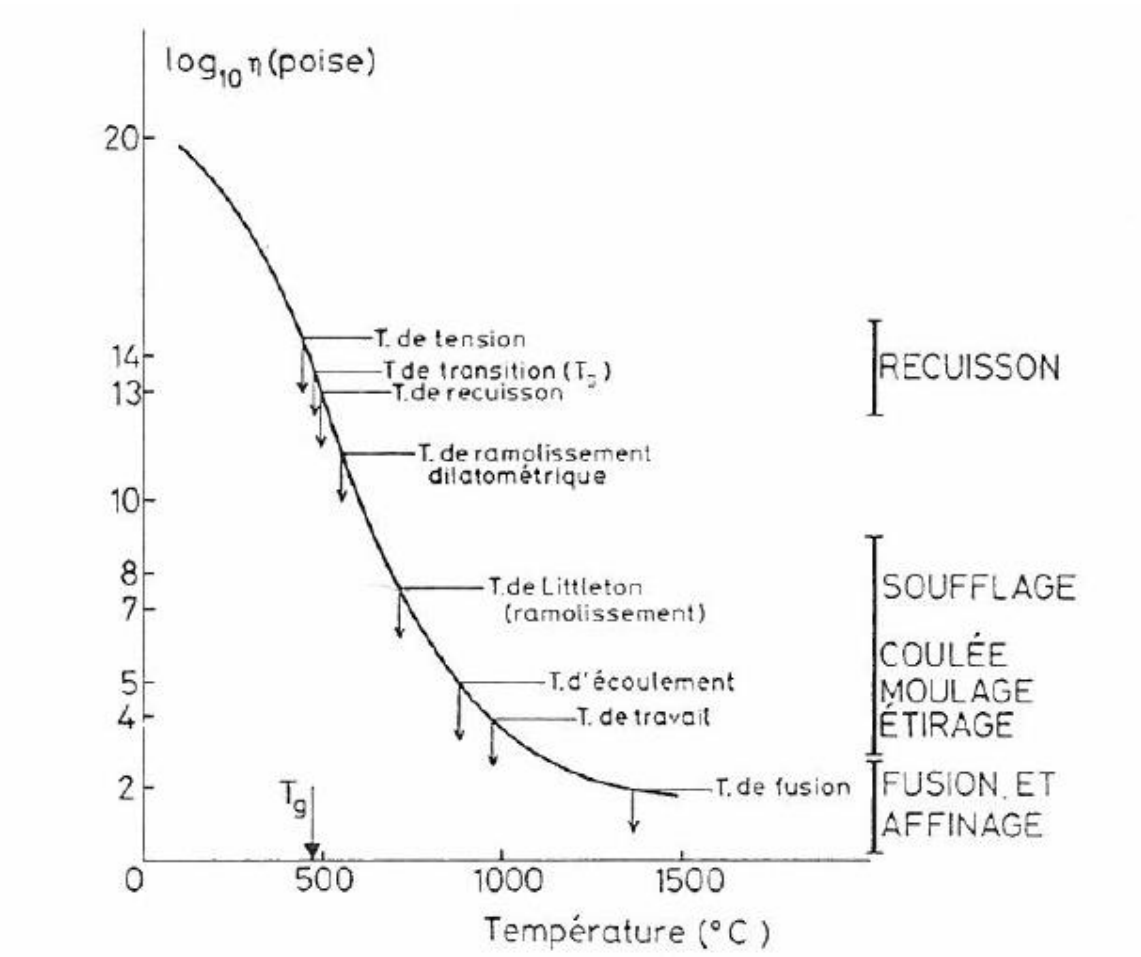


Figure 2-9 Courbe d'évolution de la viscosité en fonction de la température pour un verre silico-sodo-calcique.

La deuxième température à considérer est la température des sels. Il est nécessaire qu'ils aient subi une fusion complète pour pratiquer un échange ionique. Différentes équipes, Zamaldi, Greis ou Carling et leur collaborateur (73; 74; 75) ont étudié l'évolution des sels de nitrate de potassium avec ceux du nitrate de sodium en fonction de la température et de la concentration. Ils ont montré que les sels de KNO_3 pur avaient une température de fusion de 337°C, comme le montre le diagramme binaire de la Figure 2-10.

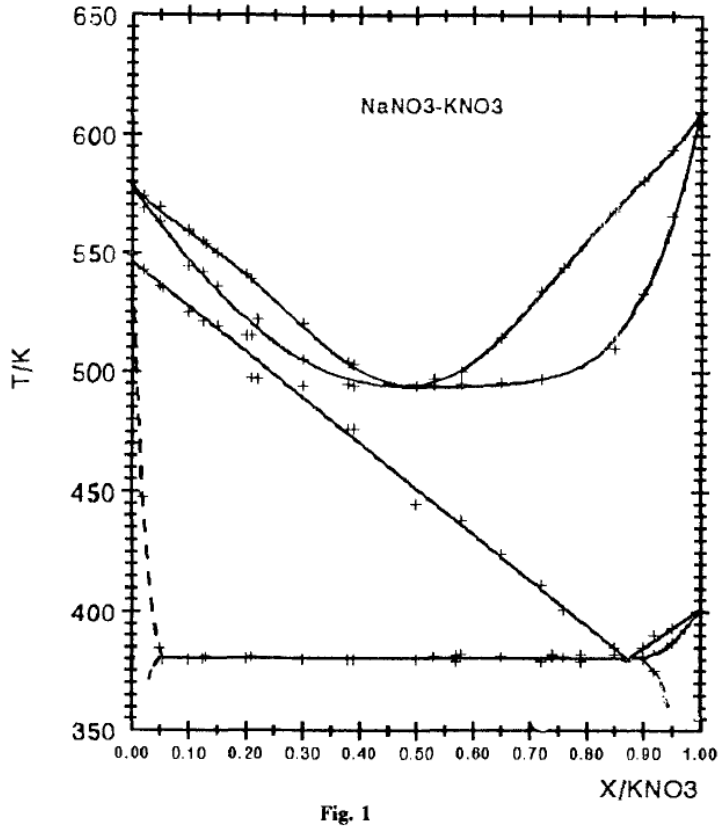


Figure 2-10 Diagramme binaire des sels de KNO_3—$NaNO_3$ (73)

Par conséquent, la température du bain, pour un échange au potassium, doit être comprise entre 337°C (la température de fusion des sels) et 550°C, la température de transition vitreuse des verres silico-sodo-calciques. Lee et al (76) évoque le fait que la température du bain doit être comprise entre 430°C et 480°C, car en dessous de 420°C, il ne peut y avoir de renforcement et qu'au-dessus de 490°C, il y a relaxation des contraintes. Mais selon chaque ion utilisé et chaque verre, cet intervalle de température doit être adapté pour obtenir les propriétés désirées.

2.3.2. Le temps d'échange

Le temps d'échange est également un paramètre important dans le processus d'échange ionique. Il permet de contrôler la profondeur d'échange des ions et, dans le cas particulier du potassium, de contrôler le profil des contraintes. Le temps d'échange est lié à la mobilité des ions entrants. Les ions avec une forte mobilité ne nécessitent qu'un faible temps d'échange pour modifier les propriétés du verre, alors que les ions les moins mobiles vont demander des échanges

extrêmement longs. La taille des ions influe sur la mobilité. Plus ils sont petits et plus ils sont mobiles, ce qui entrainera une réduction du temps d'échange. Par exemple, dans un échange Li^+–Na^+, où les ions sodiums appartiennent initialement au verre, le temps d'échange est réduit car les ions Li^+ ont un rayon ionique plus petit que les ions Na^+. Par contre, ils peuvent recristalliser après échange en dessous de la température de transition vitreuse et des craquelures peuvent apparaître à la surface du verre pour des temps de diffusion long. En revanche, le rayon ionique du potassium est plus grand que celui du sodium. Ceci entraine une réduction de la mobilité des ions et par conséquent une augmentation de la durée de l'échange. Le tableau 2-1 donne les rayons ioniques et la polarisabilité des principaux ions qui s'échangent.

Ions	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Ag^+	Tl^+
polarisabilité électronique ($Å^3$)	0,03	0,41	1,33	1,98	3,34	2,4	5,2
rayon ionique (Å)	0,65	0,95	1,33	1,49	1,65	1,26	1,49

Tableau 2-1 – Caractéristiques des principaux ions qui s'échangent

2.3.3. La composition du bain

La composition du bain est également un paramètre qui influe sur le processus d'échange ionique, mais de manière moins significative que les autres paramètres. Les bains utilisés peuvent être soit purs (composés uniquement de l'espèce diffusante dans un nitrate) ou mixtes (composés de l'espèce diffusante et de l'ion mobile du verre dans un nitrate). Le choix du type de bain est lié à l'ion que l'on désire faire entrer. Les ions les plus gros seront placés dans un bain pur alors que les cations ayant une mobilité élevée seront placés dans un bain mixte. Cette utilisation de bain mixte permet d'adapter la température du bain dans des conditions réalisables et en sécurité selon la concentration en accord avec le diagramme de phase du composé. Saunders (77) a montré dans son brevet que l'utilisation de bain mixte permettrait d'augmenter l'échange, en améliorant la profondeur de pénétration et la surface de compression. Il entraine différentes zones de compression de la plus importante en surface vers la plus faible au centre du verre.

Peu d'auteurs ont étudié l'influence du bain de sels fondus déjà utilisés un certain nombre d'heures sur les propriétés du verre. Sglavo (78) a étudié cette influence. Il a utilisé trois sources différentes. Les deux premières sont des bains de KNO_3 pur (99,9%), dont l'un est commercial et le second sont des sels commerciaux utilisés pour un usage industriel. Le troisième bain est un bain qui

a déjà été utilisé environ 1000 heures. Il a étudié l'influence de ces bains sur les performances mécaniques, physiques et chimiques des verres après un échange de 4 ou de 24h à 450°C. Il a montré qu'un verre échangé dans un bain ayant déjà servi avait de meilleures propriétés mécaniques par une augmentation de la quantité de K_2O en surface, agissant sur l'inter-diffusion de K^+–Na^+ et une augmentation de la profondeur d'échange. Mais, il est difficile d'évaluer réellement l'influence de ces bains.

2.3.4. La composition du verre

De nos jours, il existe de nombreuses compositions de verres ayant chacune des propriétés bien spécifiques. Bien que peu d'auteurs les aient comparées, la composition d'un verre influe sur la faisabilité de l'échange et la diffusion des ions au sein de la matrice vitreuse. Les principales études réalisées utilisent des verres de compositions simples. Les verres commerciaux, composés de multiples éléments, ont suscité moins d'intérêt à cause de la complexité de leur composition et de leur structure. Mais il a été prouvé que chaque composant agit sur le processus de diffusion des ions.

2.3.4.1. L'influence des formateurs

Dans le chapitre précédent, il a été évoqué les éléments formateurs du verre. Ces éléments sont ceux qui composent la charpente du verre. Ils forment le réseau par des liaisons fortes. Le silicium est le principal formateur des verres mais il y a également le bore, le germanium ou le phosphore. Messerschmidt (79) a travaillé sur un échange sodium-argent. Il a monté que l'inter-diffusion de ces espèces était fortement liée au nombre d'oxygènes non pontants contenus dans les verres. Dans le cas du silicium, les molécules de silice se placent en configuration tétraédrique. Selon les teneurs en oxydes modificateurs et intermédiaires, ces configurations auront un nombre de liaisons non pontantes plus ou moins importantes. Dans les verres silicatés binaires, composés de silice et d'alcalins (lithium, sodium ou potassium), il a été montré que les taux des espèces Q^n variaient avec la quantité des modificateurs de réseau. La Figure 1-20 reprend la répartition des de ces espèces dans un verre SiO_2–M_2O où M représente Li, Na ou K. Plus un verre contiendra d'éléments modificateurs et plus la structure du verre sera dépolymérisée (aura un grand nombre de NBO). Ces liaisons non pontantes ont une énergie inférieure à la liaison covalente, c'est-à-dire les liaisons pontantes Si–O–Si. Les verres au bore sont très présents dans la société actuelle. Quelques

auteurs se sont intéressés à l'échange dans ces verres. Ils ont montré que le processus de diffusion était ralenti par rapport au verre silicaté. Cette différence provient de la configuration du bore. Il vient se placer dans des configurations tétraédriques ou trigonales selon la concentration. Ces différentes configurations agissent sur le nombre d'oxygènes non pontants. Le faible nombre de NBO limite la diffusion des ions au sein du verre.

2.3.4.2. L'influence des alcalins

Les alcalins sont les éléments modificateurs de réseau les plus importants. Ils restent les éléments les plus influent lors du processus d'échange ionique. Ce sont ces ions qui sont les plus mobiles. L'ensemble des études traitant de la diffusion des ions utilise majoritairement les ions sodiums. Cet emploi est lié à l'existence de traceurs radioactifs, ^{22}Na et ^{24}Na qui permet de suivre leur diffusion au sein de la matrice vitreuse. Les ions lithium ont été étudiés de façon moins importante à cause d'absence de radio-isotopes. Les ions alcalins sont les principaux ions du verre qui s'échangent avec les ions mobiles du bain. La capacité de diffusion des ions vient de leur concentration. Plus les ions alcalins du verre seront présents et plus il y aura de sites vacants pouvant être remplacés par un autre cation (80). Une seconde interprétation peut être donnée à cette haute teneur en alcalin. Plus il y aura d'alcalins et plus le réseau silicaté du verre pourra se déformer et s'adapter aux déplacements des cations alcalins.

Les verres ne sont pas forcément composés d'un seul alcalin. L'emploi d'alcalins mixtes à des effets sur la diffusion ionique, donc sur la cinétique de l'échange. La substitution d'un cation alcalin par un autre est à l'origine de variations non linéaires de certaines propriétés du matériau avec le taux de substitution. Les principales propriétés modifiées sont celles liées aux mouvements des cations alcalins, comme la conductivité électrique, les coefficients de diffusion, mais aussi de manière moins significatives la viscosité et la durabilité chimique. Quand on parle des effets des alcalins mixtes, ce sont les articles de Day (81) et d'Isard (82) auxquels on fait référence pour l'étude des modifications de ces propriétés. Ces changements ont été mis en évidence dans des verres contenant des ions Ag^+ ; Tl^+ et un cation alcalin. En général, ces changements passent par un maximum en fonction du taux de substitution. De nombreuses théories ont été développées pour expliquer cet effet, mais elles sont généralement consacrées à l'étude des variations de la conductivité électrique en fonction du taux de substitution sans rendre compte des autres propriétés. Les différentes études sont difficilement comparables entre elles puisqu'elles utilisent différentes approches macroscopiques du déplacement des cations au sein de la matrice vitreuse.

Les articles de Day (81) et Ingram (83) recensent les différentes interprétations de l'effet des alcalins mixtes. Elles peuvent être regroupées en trois catégories. La première utilise un mécanisme de conduction lacunaire. Comme les cations sont de tailles différentes, l'ion plus gros ne pourra pas occuper le site laissé vacant par l'ion plus petit. La baisse de la conductivité électrique est liée au fait que toutes les lacunes ne pourront être comblées par tous les cations mobiles. Bunde et al (84; 85) font l'hypothèse que l'existence d'un "effet mémoire" des sites cationiques. Il indique qu'un site ne peut être immédiatement remplacé par un cation de nature différente aboutissant à des chemins de percolations. La deuxième catégorie fait appel aux interactions entre des cations de natures différentes et entre ces cations et le squelette macromoléculaire. Ainsi les cations seraient plus solidement fixés à leur site. La diminution de la conductivité électrique est difficilement justifiable uniquement par la diminution du nombre de porteurs de charges. La troisième et dernière catégorie utilise le fait que les paires interstitielles formées de deux cations différents sont peu mobiles. Cette approche fut développée dans un premier temps par Ingram (86) puis reprise par Kone (87) en complétant son approche sur les électrolytes faibles.

Les multiples compositions de verres commerciaux existants sont réalisées avec de nombreux éléments apportant chacun une propriété spécifique au verre. Les verres peuvent alors être composés de plusieurs alcalins. Ces cations n'ont pas tous la même mobilité. En présence de plusieurs de ces cations, il a été établi une règle de sélectivité. Cette sélectivité est représentée par l'équation Eq 2-3.

$$H^+ > Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$$

Eq 2-3

Elle indique que le premier ion à s'échanger est l'ion hydrogène puis les ions lithiums et ainsi de suite. Cette sélectivité suit l'ordre inverse des rayons ioniques, avec l'hydrogène, qui est le plus petit, et l'ion césium, qui est le plus gros. Cette dimension permet de faciliter leur passage au travers du réseau et d'augmenter leur diffusion au sein de la matrice vitreuse. La règle de sélectivité et le rayon des ions qui s'échangent ne sont pas les seuls paramètres à prendre en compte. La concentration intervient également dans le choix de l'ion qui migre. Les ions en faible quantité auront toujours une diffusivité plus faible que celui en forte concentration et ceci quel que soit leurs dimensions.

L'emploi de verres composés d'alcalins mixtes permet d'augmenter le processus d'échange. Le potassium a une mobilité réduite dans un verre au sodium mais elle augmente exponentiellement avec la concentration de K_2O. Ainsi, même si la contrainte maximale est moins importante, le

renforcement est plus important car l'échange est plus rapide et la relaxation des contraintes réduite.

2.3.4.3. L'influence de l'alumine

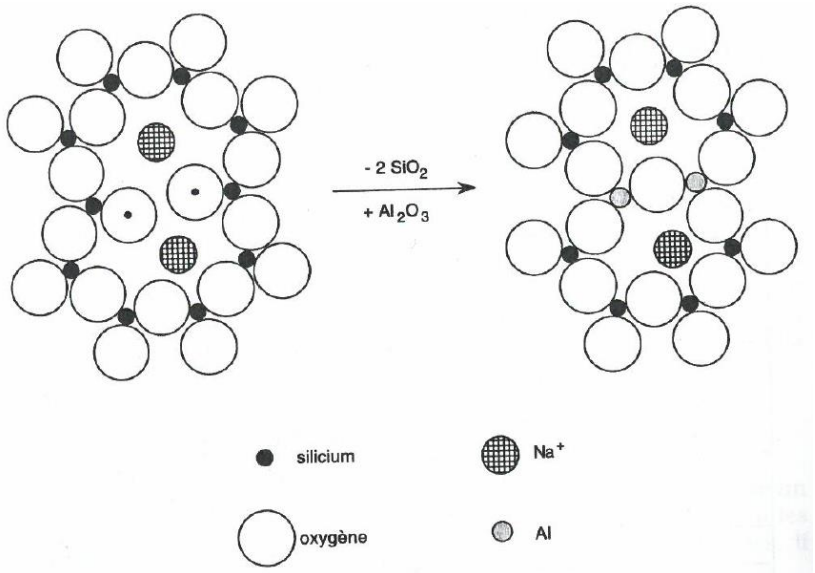


Figure 2-11 Représentation schématique de la structure du verre lors du remplacement de deux molécules de silice par une d'alumine

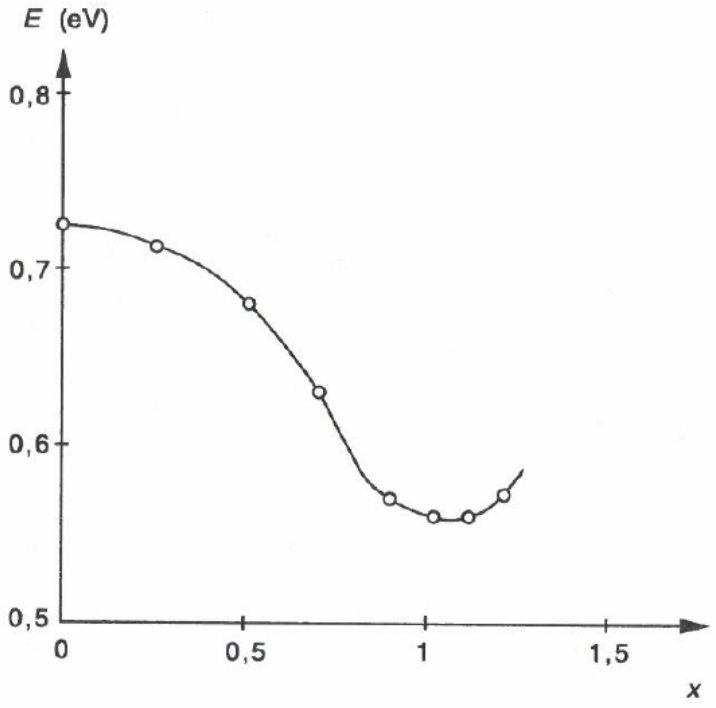


Figure 2-12 Représentation de l'énergie d'activation de la conductivité électrique des verres Na_2O; $(4 - 2x)SiO_2$; xAl_2O_3

Dans un verre, l'alumine est un élément particulier. Le remplacement de la silice par l'alumine modifie la structure du verre (Figure 2-11). Chaque molécule Al_2O_3 fait disparaître une paire de NBO qui était associée à deux ions Na^+. Le rapport $\frac{[M_2O]}{[Al_2O_3]} = 1$ joue un rôle particulier dans la conception du verre, puisqu'il indique un changement de structure, mais également dans la cinétique de l'échange. L'alumine influence la cinétique de l'échange grâce à sa capacité à accroitre la mobilité des alcalins. Cet effet peut s'expliquer par le fait qu'un transfert d'électrons, provenant des alcalins, qui se traduit par une densité de charges réparties tout autour des groupes AlO_4^-. L'attraction électrostatique sur les ions est, ainsi, réduite par rapport à celle due à un oxygène non pontant. Isard (88) a montré que l'énergie d'activation de la conductivité électrique passe par un minimum quand $\frac{[Al_2O_3]}{[M_2O]} = 1$ (Figure 2-12). De plus, de nombreux auteurs, comme Burggraaf et Corneliseen (89) ou Smedskjaer (90), suggèrent que la diffusivité est liée à la coordinence de l'aluminium. En effet, ils suggèrent que pour un fort taux d'alumine, les charges des ions Na^+ sont utilisées pour compenser celles des molécules AlO_4^-, ou BO_4^- pour les verres contenant du bore. L'aluminium se fixe alors en coordinence 4. Dans ce cas, les cations alcalins sont alors moins fermement reliés au réseau et nécessitent une plus faible énergie pour quitter leur site. Dans le cas d'une faible concentration d'alumine, les ions Na^+ créent des oxygènes non pontant avec les liaisons Si–O ou B–O. L'énergie liant Na^+ à ces NBO étant supérieure, les cations Na^+ deviennent moins mobiles au sein de la structure du verre. L'alumine est un élément qui permet d'accélérer la réaction d'échange. Elle permet d'augmenter la mobilité des cations. Le second aspect d'une forte concentration d'alumine est qu'elle permet d'augmenter la viscosité du verre et ainsi de ralentir la relaxation des contraintes, mais ceci se fait au détriment de la conception du verre plus difficile à élaborer que les verres sodo calciques.

2.3.4.4. L'effet des alcalino-terreux

Les éléments alcalino-terreux, et plus particulièrement le calcium et le magnésium, entrent dans la conception des verres. Ces deux éléments influent également dans le processus d'échange ionique. Ils complexifient le processus de diffusion des ions au sein du verre par leurs caractères multivalents. La taille de ces cations agit sur la mobilité des ions Na^+. Ce phénomène est lié à l'intensité de champ du cation sur la polarisation des ions oxygènes. En effet, les cations Mg^{2+}, qui sont plus petits que les cations Ca^{2+}, polarisent davantage l'oxygène et donc polarisent moins le sodium. Ceci fait que la force d'attraction des liaisons Na^+–O^- est plus faible quand ils sont liés au

cation Mg^{2+} que lorsqu'ils sont reliés aux cations Ca^{2+}. Par conséquent, les ions Na^{+} seront davantage mobiles quand ils sont liés au magnésium que lorsqu'ils sont liés au calcium.

2.3.4.5. L'influence de l'étain

Les verres plats commerciaux sont conçus selon le procédé float. Ils sont coulés sur un bain d'étain en fusion. L'étain se diffuse sur une face et a des profils différents selon l'épaisseur du verre. Très peu d'auteurs ont étudié l'effet de l'étain sur le processus de diffusion des ions au sein du verre au cours d'un échange ionique. Pour un échange Na^{+}-K^{+}, L. Jiang et al (91) ont montré que la diffusion des ions était plus sensible à la température sur la face float que sur la face air. Certaines données suggèrent que l'étain subit moins d'échange que la face air. Cette observation indique que l'étain bloquerait le processus de diffusion des ions K^{+} au sein de la matrice vitreuse. Dans les cas d'utilisation d'ions pour la coloration de la surface du verre, tels que Ag^{+} ou Cu^{2+}, il a été observé qu'il y avait une meilleure pénétration des ions sur la face float que sur la face air, ceci pouvant être lié au meilleur potentiel d'oxydo-réduction de ces ions avec Sn^{2+} à un autre élément du verre. Les cations pénètrent et se diffusent au sein de la matrice vitreuse. Le prochain paragraphe traitera de la diffusion de ces ions au sein du verre.

2.4.La diffusion ionique

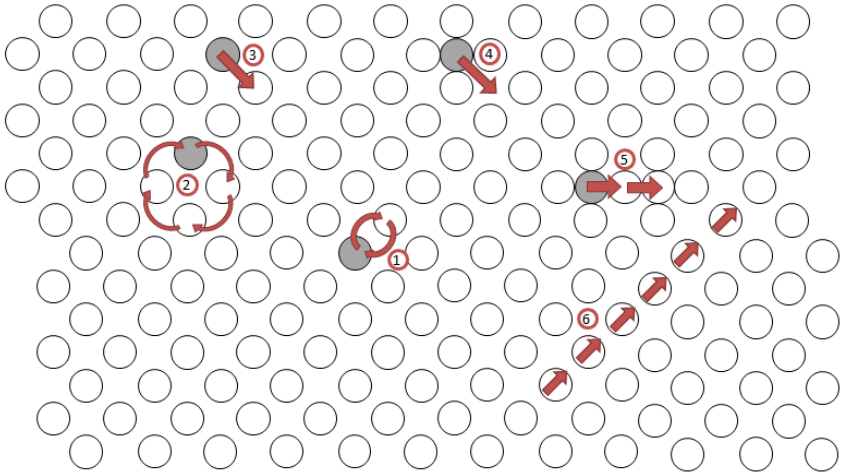


Figure 2-13 Mécanisme de mouvements des atomes dans un cristal.1) échange direct, 2) mécanisme cyclique, 3) mécanisme de sites vacants,4) mécanisme de sites interstitiels, 5) mécanisme de sites interstitiels consécutifs, 6) mécanisme "Crowdion" (92)

Le phénomène de diffusion, de transports d'ions dans les verres est un phénomène assez complexe, qui a suscité l'intérêt de nombreux auteurs (93; 94; 95; 96). Ce phénomène de transport

d'ions est lié à la composition du verre, ce qui fait de ce dernier un paramètre important de l'échange, comme il a été vu précédemment. Lors de ce processus d'échange ionique, un ion du verre vient se faire remplacer par un ion du milieu extérieur. Ces ions issus du milieu pénètrent et se diffusent au sein de la matrice vitreuse, ce qui mène à une augmentation de l'enthalpie et amène le système vers un autre état d'équilibre. Les mécanismes de diffusion diffèrent selon la nature du milieu (solide, liquide ou gazeux), de sa composition mais également des liaisons qui interviennent dans ce milieu. Dans le cas des solides, la diffusion est assez complexe. Les solides cristallins présentent des défauts dans leurs structures ordonnées. La diffusion se produit sous l'effet de l'agitation thermique, à travers ces défauts qui sont des sites interstitiels ou des défauts lacunaires. La Figure 2-13 montre ces défauts qui sont très bien identifiés. Les mécanismes de sauts entre ces sites sont donc facilement prévisibles et connus. Dans le cas des verres, la diffusion ne peut être considérée comme un transport dans un milieu visqueux, la relation de Stokes Einstein ($D = \frac{kT}{6\pi r\eta}$) n'est plus vérifiée. On a tendance à l'expliquer en mettant en jeu les défauts du réseau avec une analogie à ceux connus dans les cristaux. La transposition, en toute rigueur, de ces mécanismes reste à établir pour les milieux désordonnés. Les modèles, qui supposent l'existence d'un ordre à courte distance, semblent pouvoir établir expérimentalement que la diffusion suit une loi d'Arrhenius où l'énergie d'activation est moyenne puisque les barrières de potentiels entre deux minima ne sont pas identiques pour chaque saut. Dans les verres d'oxydes, il est probable que les lacunes soient moins mobiles que les sites interstitiels et que ce soit ces derniers qui jouent un rôle prédominant. Quand on parle de diffusion, il est nécessaire de différencier à quels types de diffusion on a à faire. Dans les verres, il existe différents phénomènes de diffusion. Le premier, l'auto diffusion correspond aux mouvements aléatoires des espèces soumises à une agitation thermique mais sans gradient de concentration. La seconde est la diffusion chimique. Elle correspond aux déplacements des espèces soumises à un potentiel chimique, c'est-à-dire à un gradient de concentration entre les espèces contenues dans le milieu et celle contenues dans le verre. C'est ce second phénomène qui est majoritairement présent dans le processus d'échange ionique. En 1855, Fick établit une analogie entre le déplacement de la matière et le principe de conduction de la chaleur, dont les propriétés mathématiques ont été découvertes par Fourier en 1822. C'est cette analogie qui nous permet de décrire mathématiquement le processus de diffusion au sein de la matrice vitreuse. La première loi de Fick (Eq 2-4) est la relation fondamentale de la diffusion.

$$J_x = -D\frac{\partial c}{\partial x}$$

Eq 2-4

Cette relation, écrite dans une direction, relie le flux des espèces dans cette direction au gradient de concentration dans cette même direction avec un facteur D, qui est le coefficient de diffusion. Cette relation reste vérifiée tant que le système n'est pas soumis à un gradient de pression ou de température. De plus, cette relation suppose que les autres espèces chimiques restent constantes dans l'espace et le temps lors du processus d'échange ionique. Puisqu'il y a échange, il y a conservation de la matière. L'application du principe de conservation de la matière permet d'établir l'Eq 2-5.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial(-J_x)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right)$$

Eq 2-5

Si le coefficient D est constant en fonction de la concentration alors Eq 2-5 devient Eq 2-6.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Eq 2-6

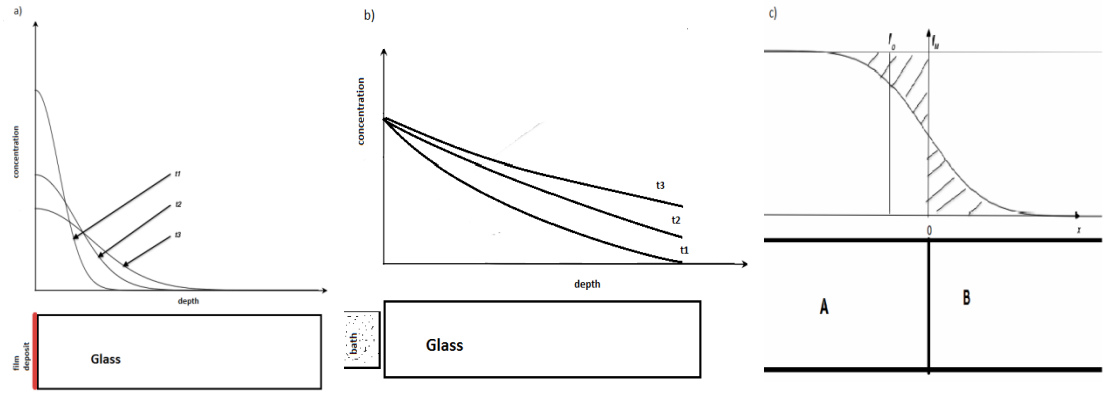


Figure 2-14 Représentation du profil de diffusion
a) Source plane
b) Source constante
c) Interdiffusion

Lors de l'échange les ions se propagent au sein du verre. Selon le type d'échange, les ions seront soumis à différents profils de concentration. La Figure 2-14 montre ces différents profils de diffusion selon la configuration d'échange qui est employée. La Figure 2-14a correspond à un dépôt mince à la surface du verre d'une concentration C_0. Cette configuration correspond au dépôt d'une source plane instantanée. La deuxième figure (Figure 2-14b) correspond au cas d'une source

constante. Elle correspond pratiquement à l'immersion d'un solide dans un bain agité contenant la substance diffusante. La Figure 2-14c est le cas de l'interdiffusion des espèces. Les coefficients de diffusion sont calculés selon la méthode de Boltzmann Matano. (97)

Revenons sur le cas de la source constante. Cette configuration correspond à celle utilisée dans cette étude. Le fait d'immerger le verre dans une source de concentration constante revient à décrire mathématiquement le système par les équations suivantes :

$$c(x;\ t)\ =\ c_0\ quand\ x = 0\ et\ t >\ 0$$

$$c(x;\ t)\ =\ 0\ quand\ x > 0\ et\ t = 0$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} =\ 0\ quand\ x \to +\infty\ et\ t > 0$$

En reprenant ces équations, qui sont des conditions initiales et aux limites, avec les équations de Fick, il est possible d'établir le profil de concentration des ions au sein de la matrice vitreuse.

$$\mathrm{c(x;\ t)\ =\ c_0\ erfc(\frac{x}{2\sqrt{Dt}})}$$

Eq 2-7

Ce profil de concentration des ions est décrit par l'Eq 2-7. Elle s'écrit à l'aide d'une fonction erreur complémentaire en fonction de la position, du temps et du coefficient de diffusion facteur d'une constante, C_0 qui représente la concentration initiale. La fonction erreur complémentaire s'écrit :

$$\mathrm{erfc(z) =\ 1 - erf(z) =} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^{+\infty} \exp(-v^2)\, dv$$

2.4.1. Le coefficient de diffusion

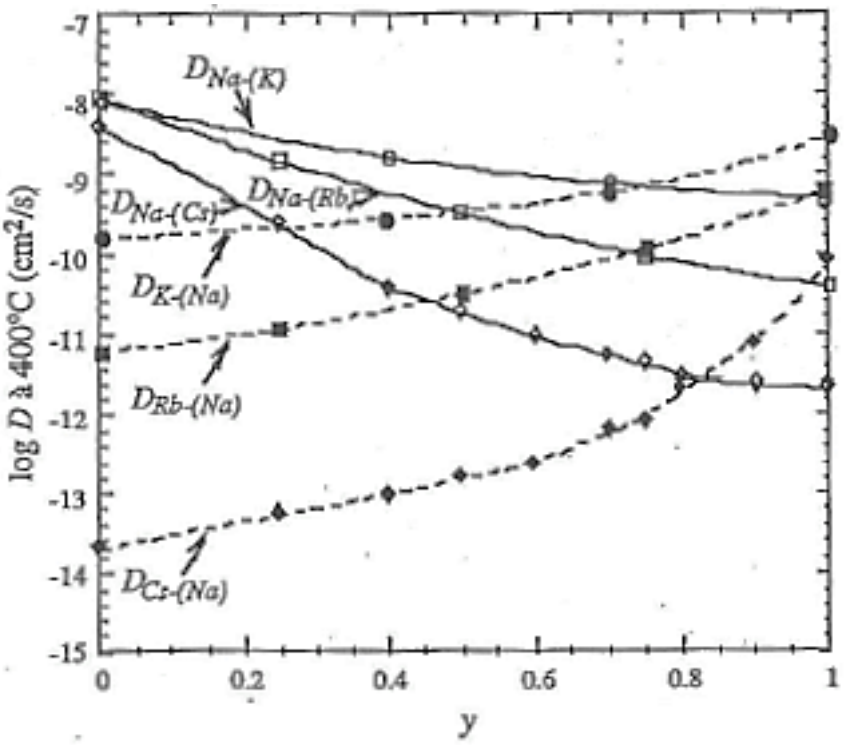


Figure 2-15 Coefficients de diffusion de cations alcalins à 400°C dans des verres de compositions molaires $(1-y)Na_2O\ yK_2O\ 3SiO_2$, $(1-y)Na_2O\ yRb_2O\ 3SiO_2$, $(1-y)Cs_2O\ yK_2O\ 5SiO_2$ (81)

Le coefficient de diffusion est un paramètre important dans le processus de diffusion des ions. Il permet de donner une idée de la plus ou moins grande facilité que les ions ont pour se déplacer. Il s'exprime en $cm^2.s^{-1}$. Les premières études utilisaient des traceurs radioactifs afin de suivre la progression des ions au sein du verre. Terai et Hayami (95) ont recensé la plupart des travaux traitant de la mesure du coefficient de diffusion de cations alcalins dans différents systèmes vitreux. La Figure 2-15 montre que ces coefficients sont décroissants en fonction de la concentration. Lorsque l'échange se fait entre deux alcalins, ils vont être constants pour une certaine concentration. Behrens et Haack (98) a étudié la diffusion des différents cations dans différents verres silico-sodo-calcique. Ils montrent que la rapidité de l'échange est liée à la charge et au rayon ionique mais également à leur liaison structurale. Le coefficient de diffusion évolue en fonction de la température en suivant une loi de type Arrhénuis (Eq 2-8).

$$D = D_0 \exp(-\frac{E_a}{RT})$$

Eq 2-8

où :

- D_0 est une constante
- E_a est l'énergie d'activation
- R est la constante des gaz parfait
- T est la température (en Kelvin)

Les coefficients d'autodiffusion obéissent assez bien à cette relation, qui est généralement étendue au cas de la diffusion chimique. Lorsqu'on échange deux cations, on parle d'un coefficient d'interdiffusion. Ce coefficient, noté $\widetilde{D}$ (Eq 2-9), fait appel aux coefficients des deux cations qui s'échangent ainsi que la fraction molaire de chaque cation.

$$\widetilde{D} = \frac{D_{Na} D_K}{N_{Na} D_{Na} + N_K D_K}$$

Eq 2-9

Dans les verres silico-sodo-calcique ou les alumino-sodo-silicate, il a été montré que les coefficients d'inter-diffusion étaient presque constants, indépendants de la concentration locale et du temps d'échange (99).

2.4.2. L'énergie d'activation

L'énergie d'activation est l'énergie nécessaire pour modifier l'état de la surface. Anderson et Stuart (100) déterminent l'énergie d'activation comme la somme des énergies électrostatiques et statiques. L'énergie électrostatique est l'énergie nécessaire pour casser les liaisons oxygènes. L'énergie statique, elle, est l'énergie nécessaire pour déformer le système afin que le cation puisse se déplacer. Ce modèle s'est imposé car il est applicable à tous les verres silicatés. Mais Saggioro et al (59) ont montré que le verre avait une structure plus ouverte à haute température et qu'ainsi le volume libre du verre augmentait et que l'énergie d'activation diminuait. C'est une énergie qui est indépendante de la température. Elle est calculée à partir d'une loi de type Arrhenius sur le coefficient de diffusion (équation 2.7). Jiang et al (91) ont calculé cette valeur à partir de cette loi. Ils l'ont déterminée à 152kJ.mol^{-1} alors que Shen et al (99) l'a déterminé à 95 kJ.mol^{-1}. La première équipe assimile cette différence à la différence de composition des deux verres que ces deux équipes ont utilisés

2.5.Les effets de l'échange

Le but de l'échange ionique est de modifier ou d'apporter de nouvelles propriétés au verre. Les principales propriétés du verre qui sont modifiées par cette technique sont les propriétés optiques et mécaniques. Les propriétés optiques sont modifiées en modifiant la coloration de la couche externe du verre. Ce procédé est principalement employé dans les télécommunications (101), avec la création de guides d'onde ou de fibres optiques, et dans le secteur du bâtiment et le domaine artistique. Dans le secteur du bâtiment, cette technique est utilisée pour créer des fenêtres antireflets ou pour les panneaux photovoltaïques. Dans le domaine artistique et culturel (102; 103; 104), cette technique est utilisée avec l'implantation d'ions cuivres, argents ou cobalts donnant, respectivement des colorations rouges, jaunes ou bleues, pour les vitraux dans le cadre de la rénovation de notre patrimoine culturel, mais aussi pour l'ornement. Les ions alcalins Li^+, Na^+, K^+, etc… sont les principaux éléments qui viennent renforcer mécaniquement le verre. Gy (105) cite les pares brises des cockpits d'avions comme principales applications utilisant cette technique. Mais on la retrouve également pour les fenêtres des photocopieurs, dans les disques durs des ordinateurs. Cette technique est également employée par les opticiens dans la confection de lunettes hautes de gammes. De nos jours, on assiste à l'évolution des appareils numériques portables, avec l'apparition des smartphones et des tablettes tactiles. L'entreprise Corning s'est imposée sur ce marché (106)et a développé un verre ultra mince au lithium utilisant ce procédé (Figure 2-16).

Figure 2-16 Image du verre Gorilla (107)

2.5.1. Effet sur les propriétés optiques

L'utilisation d'ions, comme Ag^+ ou Cu^{2+}, modifie la surface du verre donnant ainsi de nouvelles propriétés optiques. Dans les télécommunications, pour la création de guides d'ondes, ce sont les ions Ag^+ qui sont principalement utilisés. L'introduction de ces ions permet de créer un changement d'indice de réfraction en surface ou en volume, lorsque le guide d'onde est enterré par l'application d'un champ électrique après échange. Le matériau a donc deux indices différents entre le cœur du verre et la couche externe. Cette différence d'indice permet de véhiculer des informations dans un faisceau lumineux sur de plus ou moins longues distances selon la technologie employée. Dans le cas de la fibre optique, l'information circulera dans le cœur de la gaine par un jeu de réflexion totale interne à la surface de séparation cœur/gaine, comme le montre la Figure 2-17. Dans le cas de guides d'ondes (Figure 2-18), l'information circule sur de faibles distances. Le changement d'indice est localisé sous la surface. Comme pour la fibre, les réflexions internes totales ont lieu à l'interface guide/air ou guide/substrat, ce qui permet de faire circuler des informations.

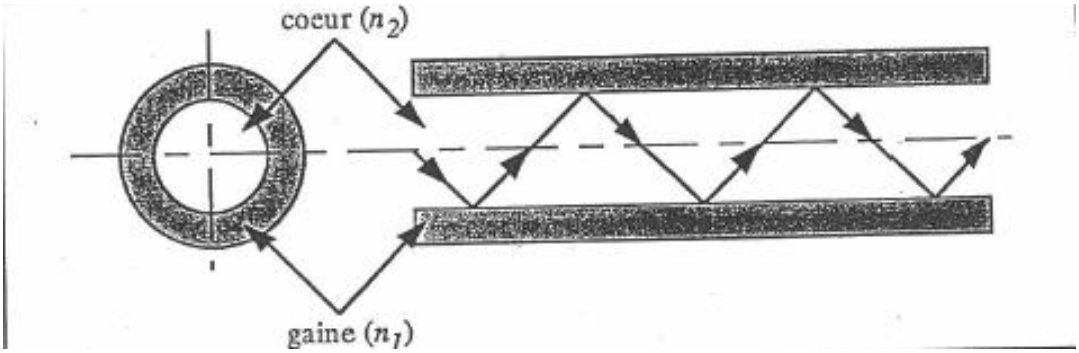


Figure 2-17 Coupe et propagation de la lumière dans une fibre

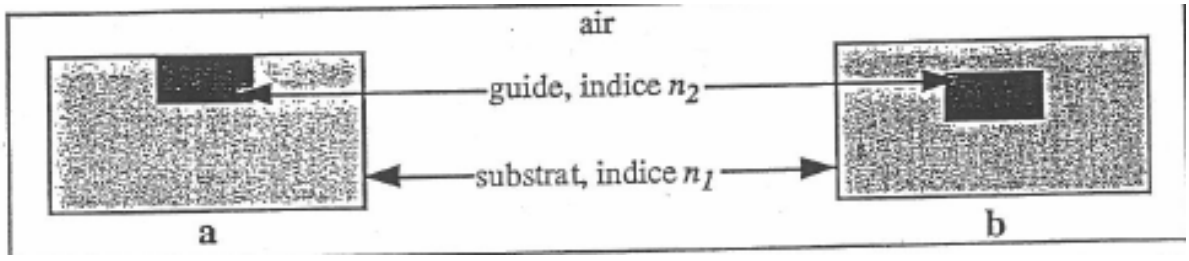


Figure 2-18 Coupe d'un guide d'ondes de largeurs limité
En a) à la surface et en b) enterré

Dans le domaine artistique, la coloration des verres par cette technique permet d'obtenir des nanoparticules métalliques après un recuit du verre échangé (108). La coloration se fait généralement avec des ions Ag^+ ou Cu^{2+} mais d'autres éléments, tels que l'or, le fer, le nickel, le chrome, le cobalt ou le magnésium, peuvent être ajoutés aux verres et modifier ses propriétés

optiques, même ajoutés en faibles concentrations et avant la formation de nanoparticules. L'étude des modifications des propriétés optiques passe par l'étude de l'indice de réfraction. Ce changement d'indice suit le même profil que le profil de concentration des ions mobiles en fonction de la profondeur de pénétration. Lorsque l'échange est purement thermique, le profil de changement d'indice suit un profil en gradient d'indice (Figure 2-19 gauche). Le profil décroit continument. Dans le cas d'un échange assisté par un champ électrique, le profil suit un profil à saut d'indice (Figure 2-19 droite). Il présente alors une discontinuité de sa valeur.

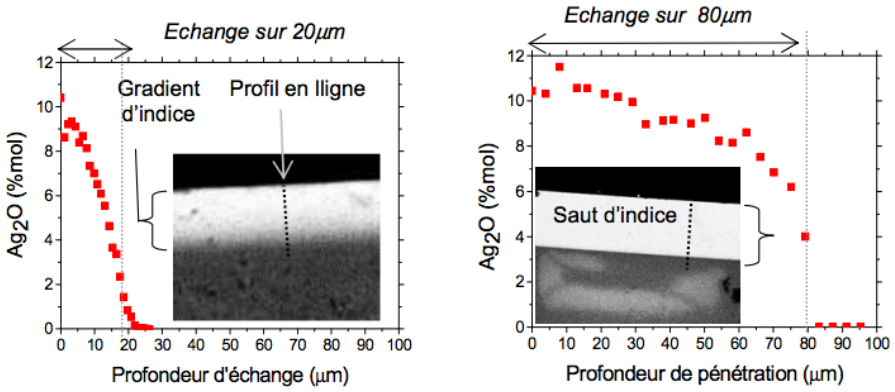


Figure 2-19 Profils de concentration de Ag_2O en % molaire en fonction de la profondeur d'échange à partir de la surface du verre sur un verre Planilux lors d'un échange ionique dans les mêmes conditions : t = 6h30 à T = 300°C dans un bain de $AgNO_3$ pur. A gauche : gradient d'indice, à droite : profil à saut d'indice obtenu avec le champ électrique Images MEB obtenues par contraste chimique (69)

2.5.2. Effet sur les propriétés mécaniques

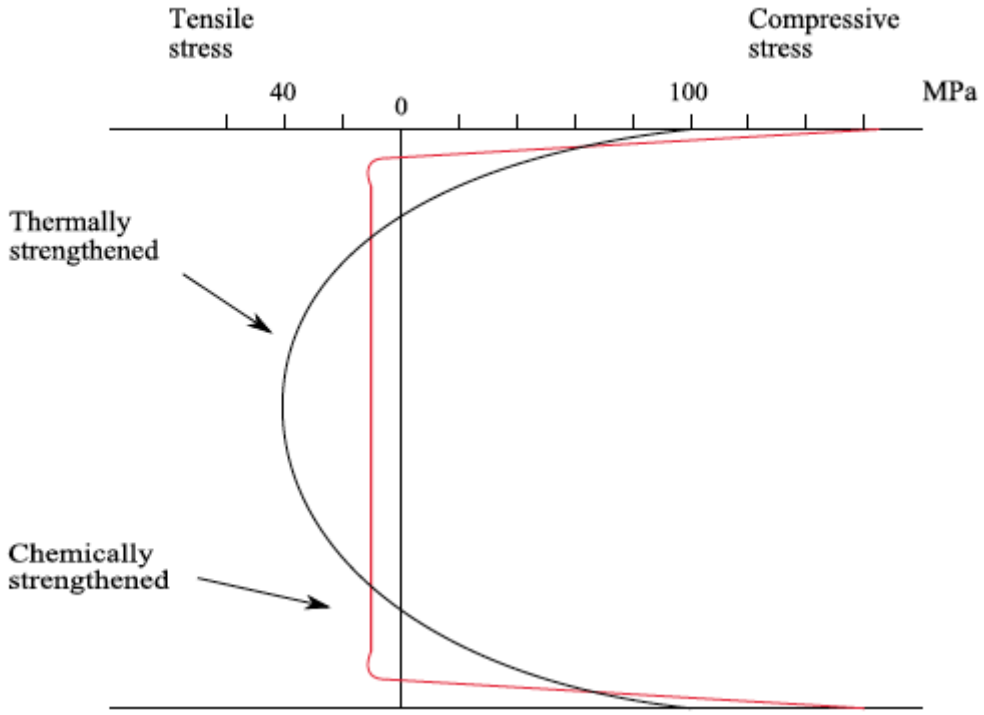


Figure 2-20 Représentation du profil des contraintes dans le cas des trempes thermique et chimique

Le verre est un matériau fragile avec son absence de phase de plasticité qui entraine la fracture brutale du matériau. La trempe chimique permet de renforcer le verre. Suszynska et al (109) ont travaillé sur le renforcement du verre en utilisant des ions Cu^+. Mais en général, cet échange permettant de renforcer le verre utilise les ions potassium. Ces derniers viennent prendre la place des ions sodium. Ce renforcement vient de la taille des ions K^+, qui ont un rayon ionique supérieur à celui des ions Na^+ (r_{Na^+}=0,95 Å et $r_{K^+} = 1{,}33$Å). Cette différence de taille aurait tendance à dilater les couches superficielles externes du verre. Mais ces couches sont liées au corps de l'objet non concerné par la diffusion ionique et cette dilatation ne peut alors se produire. Il en résulte une compression des couches superficielles. Pour que le traitement soit efficace, il est nécessaire que l'épaisseur de la couche de compression soit supérieure à la profondeur des fissures superficielles. Par conséquent, cette épaisseur de compression doit être de l'ordre de la centaine de micromètres. Un autre procédé permet de renforcer mécaniquement le verre : La trempe thermique. Cette technique, développée par l'entreprise Saint Gobain, consiste à chauffer le verre et à le refroidir rapidement par des jets d'air froid. Ce refroidissement rapide entraine une compression de la surface du verre alors que le cœur encore chaud va se dilater. Ces deux techniques renforcent le verre, dont la seconde de manière moins efficace mais elle se révèle aussi moins onéreuse. La trempe thermique sera donc utilisée pour des applications de grandes séries. Dans les deux cas, la trempe chimique

crée des contraintes dont la Figure 2-20 présente les différents profils selon la technique. Dans le second cas, la trempe thermique, le profil est parabolique alors que celui de la trempe chimique est droit, d'où son caractère plus performant. La création de ces contraintes crée une biréfringence du matériau qui permet d'observer ces profils (Figure 2-21) par la photo-élasticité grâce à un polariscope.

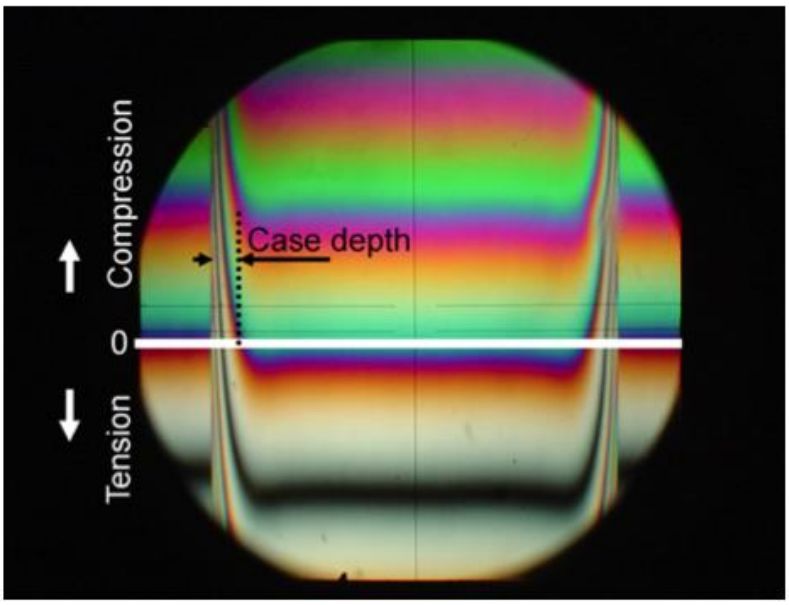


Figure 2-21 Profil des contraintes observé avec un polariscope sur un verre trempé chimiquement (105)

Lors de la création de verres "trempés", les contraintes superficielles se créent en même temps. Celle de la trempe chimique est 3 à 5 fois plus importante que celle obtenue avec la seconde technique. Bien que les verres "trempés" soient plus résistants, ils peuvent se briser. Cette casse est différente de celle du verre non trempé (Figure 2-22). La cassure va se faire par une prolifération rapide de la fissure initiale entrainant une explosion du verre en un nombre considérable de morceaux. De plus, la surface de rupture est beaucoup plus importante que pour le verre non trempé. Ce type de casse est dû à l'équilibre entre l'énergie potentielle élastique qui disparait et l'énergie de surface qui apparait avec l'énergie cinétique de fissuration. Comme il contient des contraintes résiduelles, il a une très grande énergie potentielle qui propage rapidement la fissure et crée une surface de rupture très importante.

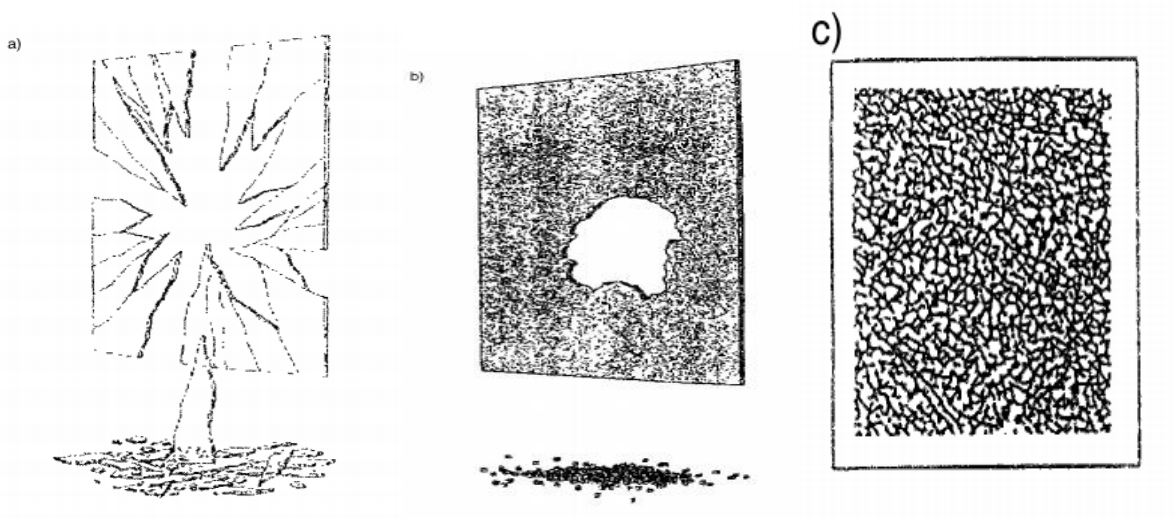


Figure 2-22 Schéma comparatif des ruptures de verres a) verre recuit et b et c) verre trempé chimiquement (51)

La mesure des caractéristiques du matériau est faite à l'aide du test Vickers. Ce test permet de suivre les fissures laissées par l'empreinte à la surface du matériau. Les Figure 2-23 et Figure 2-24 montrent les empreintes laissées sur le verre selon la trempe et selon la force appliquée. La Figure 2-23 compare un verre non trempé (en a) et un verre trempé thermiquement (en b), pour une force appliquée de 20N. La Figure 2-24 compare un verre non trempé (en a) et un verre trempé chimiquement pendant 50heures (en b) pour une force appliquée de 7N. Il est donc clair que la prolifération des fissures en surface est retardée par la trempe qui apporte des contraintes internes induites, d'où une meilleure résistance mécanique.

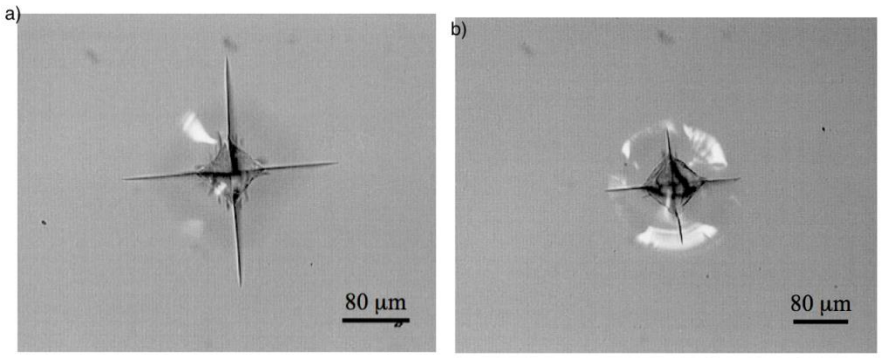


Figure 2-23 Empreinte indentation Vickers (20N) observé au microscope optique en réflexion sur la surface d'un verre sodo-calcique non trempé (a) et trempé par jets d'air (b) (110)]

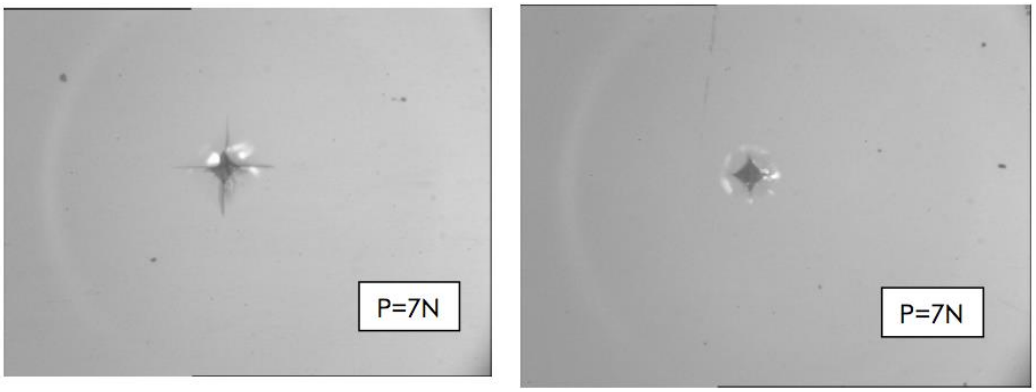


Figure 2-24 Empreinte indentation Vickers observé au microscope pour un verre recuit(a) et échangé pendant 50h (b) (111)

2.6. Les avantages et inconvénients de l'échange ionique au potassium

La technique de trempe chimique ou d'échange ionique au potassium est principalement utilisée pour pallier à la fragilité du verre. Le premier avantage de cette technique est d'apporter le meilleur renforcement par un profil de contrainte droit comparativement à la trempe thermique. Le fait d'immerger le verre dans un bain rend cette technique applicable sur des verres extrêmement minces, de l'ordre du micron, et non plats. Ces verres minces renforcés sont utilisés pour les écrans des applications mobiles comme les tablettes tactiles ou les téléphones portables. Le deuxième avantage est l'application pour des verres de formes complexes. L'immersion du verre dans les sels fondus se fait de manière uniforme sur l'ensemble du verre. Mais la principale application reste l'aéronautique. La faible cadence de production n'est pas un inconvénient à son utilisation. Ce procédé est employé pour confectionner les pare-brises d'avions avec la résistance mécanique désirée et sans modification des propriétés optiques. En revanche, elle ne pourra pas être utilisée pour toutes les applications de masse, comme en gobeleterie à cause de son coût plus important. La trempe thermique est privilégiée dans ce cas. De plus, le processus d'échange ionique sature puisqu'il limite l'épaisseur de compression. Le troisième inconvénient est qu'il est impossible d'employer cette technique sur des verres qui sont dépourvus d'ions alcalins. Ces verres n'ont alors pas d'élément à échanger préservant l'équilibre électronique du matériau.

2.7.Conclusion

L'échange ionique est un vieux procédé. Il vise à modifier les propriétés du verre. Cette technique substitue un ion mobile du verre, en général les ions alcalins, et plus particulièrement les ions Na^+, par un ion issu du milieu environnent (liquide, solide ou gazeux). L'ion introduit peut modifier les propriétés optiques, comme les ions Cu^{2+} ou Ag^+, ou les propriétés mécaniques, avec l'utilisation d'ion alcalin, comme les ions K^+, qui possèdent un rayon ionique supérieur à celui des ions Na^+. Ils vont apporter une compression de la surface et permettre de bloquer la propagation des fissures superficielles et de réduire, ainsi, la casse du verre. Le choix des propriétés à modifier passe par le choix de l'ion à introduire, qui impose une technique d'échange ionique : l'échange assisté d'un champ électrique ou l'échange purement thermique. Cette seconde technique, utilisée dans ce travail, consiste à immerger le verre dans un bain de sels fondus. L'emploi de ce bain permet de considérer le « réservoir » d'ion comme un réservoir infini devant la quantité d'ion mobile présent au sein du verre et d'avoir un profil de concentration donné. Lors de l'immersion des verres dans les sels fondus, un gradient de concentration nait et permet la diffusion des ions du bain au sein du verre. Ces derniers viennent remplacer les ions mobiles, selon la règle de sélectivité. Le déplacement des ions dans le verre est régi par les équations de Fick, qui sont analogues aux déplacements de la matière. La diffusion des ions est influencée par la température et le temps d'immersion mais également par la composition des verres et du bain de sels fondus. De plus, la forme du « réservoir » d'ion (dépôt ou bain) modifie la diffusion des ions à travers la matrice vitreuse. Ces paramètres agissent sur la facilité de déplacements des ions, le coefficient de diffusion, et sur l'énergie nécessaire pour autoriser la substitution d'un ion par un autre, l'énergie d'activation.

Conclusion

Cette première partie a retracé l'ensemble des études réalisées sur le verre et sur l'échange ionique. Au cours du premier chapitre, il a été détaillé l'ensemble des résultats obtenus sur les verres depuis leur découverte. Le verre est un très ancien matériau. Il a d'abord été créé par la nature par un refroidissement de lave en fusion ou par l'impact de météorites puis, après de longues recherches, il a pu être synthétisé par l'homme. Ce matériau est tellement omniprésent dans notre société actuelle que nous ne faisons plus attention à sa présence. Il reste néanmoins un important sujet de recherches avec la compréhension de sa structure amorphe, ordonnée à l'échelle des premiers voisins et désordonnée à grande échelle. Ce désordre provient de la phase de transition vitreuse et au figeage du liquide visqueux lors du refroidissement. Les verres silicatés sont les plus présents et les plus étudiés. Les auteurs ont permis de classer les composants du verre en trois grandes familles (formateurs, intermédiaires ou modificateurs de réseau) selon leurs fonctions au sein du matériau. La multitude de composition verrière entraine de nombreuses propriétés différentes. Le deuxième chapitre expose une technique de modifications des propriétés du verre : l'échange ionique. Cette technique permet de modifier l'état de surface du verre et d'en modifier les propriétés optiques, avec des ions colorants, ou les propriétés mécaniques, avec la substitution d'un ion, généralement un ion alcalin, par un autre ion alcalin de rayon ionique supérieur. Cette différence de taille entraine une compression de la surface et va bloquer la propagation des fissures superficielles responsables de la casse du verre. Le procédé d'échange purement thermique, utilisé dans ce travail, est influencé par les conditions d'immersions (temps et température) et par les compositions du verre et du bain. La diffusion au cœur du verre est régie par les lois de Fick et le type de réservoir (dépôt ou bain). Ces paramètres agissent sur la capacité de déplacements, le coefficient de diffusion, et l'énergie nécessaire pour autoriser le déplacement, l'énergie d'activation.

La première partie a retracé tout ce qui a été vu sur les verres et sur le procédé d'échange ionique. La deuxième partie de ce manuscrit présentera la partie expérimentale mise en place lors de cette thèse. Dans un premier temps, il sera question de mettre en place le dispositif d'échange ionique utilisé selon le temps d'immersion ainsi que les verres utilisés : des verres commerciaux et des verres synthétisés. Dans un deuxième temps, cette partie exposera les différentes techniques de caractérisation utilisées pour mettre en évidence la cinétique de diffusion des ions K^+ au sein de la matrice vitreuse et l'évolution de la structure des verres après la substitution des ions du verre par les ions potassium, sous différentes conditions de trempe.

Partie 2 :
Dispositif Expérimental
et
Outils de Caractérisation

Introduction

Au cours des siècles, le procédé d'échange ionique a évolué suite aux différentes et nombreuses études qui ont été menées sur ce sujet. Ces études ont permis d'améliorer cette technique et d'en créer de nouvelles. Cette évolution a été rendue possible grâce à la connaissance des caractéristiques et propriétés des différents éléments chimiques qui sont implantés dans les verres. De plus, ce procédé a évolué depuis sa découverte par les égyptiens, qui déposaient une fine couche d'ion colorant à la surface du verre avant de le chauffer à 600°C. Les divers outils de caractérisation ont vu le jour et ont évolué. Grâce à eux, il est maintenant possible de suivre la diffusion des espèces chimiques au sein du verre mais aussi de contrôler le processus et de comprendre comment il affecte le matériau et modifie ses propriétés.

Cette partie sera consacrée à la description du dispositif expérimental de l'échange ionique mis en place ainsi qu'aux outils de caractérisation qui ont permis de mieux comprendre le principe de la trempe chimique. Dans un premier temps, le procédé expérimental sera détaillé avec le dispositif mis en place et le choix des verres employés. La seconde partie sera dédiée aux différents outils de caractérisation utilisés au cours de ma thèse, permettant de caractériser la cinétique, à partir d'une analyse EDS au MEB, de l'échange sur les différents verres utilisés et d'établir, à l'aide des spectroscopies infrarouge et RMN, comment les ions K^+ modifient la structure du matériau lorsqu'ils se diffusent au sein du verre.

3 Le dispositif expérimental

L'échange ionique a, comme il a été vu précédemment, de nombreuses fois été étudié. Chaque auteur a adapté sa technique depuis les premières expérimentations réalisées par les égyptiens et en fonction des nouvelles propriétés qu'ils voulaient conférer au verre.

Ce chapitre exposera le dispositif et le protocole expérimental qui a été mis en place pour réaliser ces expérimentations de trempe chimique ainsi que le choix des verres qui sont employés dans cette étude.

3.1 Le dispositif expérimental

Pour réaliser des trempes chimiques et permettre le renforcement mécanique des verres, on place dans un bécher en inox, car résistant aux températures de travail et à la corrosion, les sels de potassium. Selon les auteurs, les sels peuvent être de différentes natures. Il est possible d'utiliser des chlorures de potassium (KCl), des sulfures de potassium (KSO_3) ou des nitrates de potassium (KNO_3) ou des sels mixtes de chlorure et de nitrate de potassium (112). Dans cette étude des nitrates de potassium pur, de 99,9% de pureté, sont employés. Les sels sont dans un premier temps fondus avant d'immerger l'échantillon de verre pour réaliser un échange ionique. Le bécher rempli de sels est placé dans un four régulé en température. La fonte des sels est réalisée par des montées progressives de la température avec des paliers afin de permettre d'avoir une bonne homogénéisation de la solution. Les montées de températures sont effectuées jusqu'à 400°C avec un palier de deux heures, ainsi les sels sont entièrement fondus. De plus, ces montées progressives permettent de rester dans des conditions de sécurité optimales et de contrôler parfaitement la solution. À la suite, les sels sont refroidis selon l'inertie du four.

Les expérimentations de trempes chimiques réalisées dans cette étude, sont faites pour des temps allant de 2 à 79 heures et des températures comprises entre 375°C et 500°C. Les temps d'échange courts permettent de comprendre l'influence de la température sur la cinétique de l'échange. Mais les échanges ioniques au potassium nécessitent des temps de traitement longs à cause de la faible mobilité des ions K^+. Les températures choisies, comprise entre 375°C et 500°C, sont des températures comprises entre la température de fusion de sels et la température de transition vitreuse du verre afin d'éviter les déformations du verre ainsi que les déformations structurales du réseau silicaté.

Selon les temps d'échanges, deux dispositifs expérimentaux ont été mis en place.

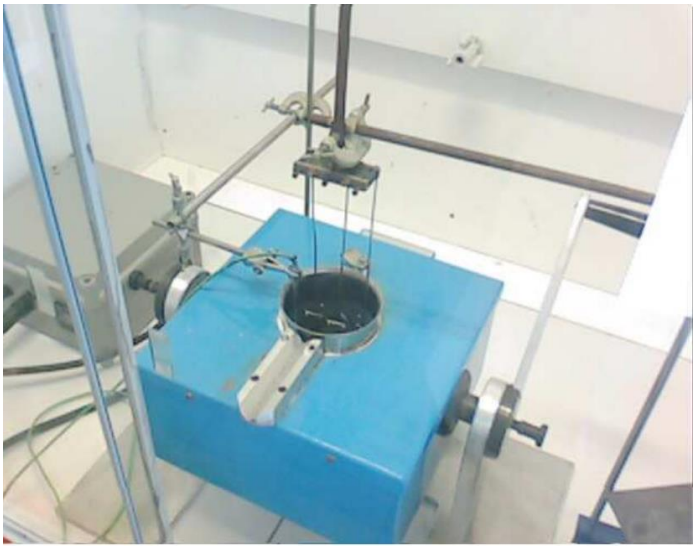


Figure 3-1 Montage expérimental utilisé du procédé d'échange ionique

La Figure 3-1 montre le dispositif expérimental pour les temps courts (de 2 à 8 heures). Le bécher est placé dans un four. Ce dernier chauffe la paroi du récipient. Le contrôle de la température se fait à l'aide d'un thermocouple de type K, qui est relié au régulateur de température du four. Cette sonde est placée dans les sels donnant ainsi la température réelle des sels de mise en forme.

Figure 3-2 Montage expérimental utilisé du procédé dans le cas d'un échange ionique long

La Figure 3-2 montre le dispositif expérimental mis en place pour réaliser des échanges ioniques sur de très long temps d'échange. Contrairement au cas précédent, le bécher est placé dans l'enceinte fermée du four et la température donnée par la sonde n'est plus celle des sels fondus,

mais celle de la chambre. Dans les deux cas, le procédé expérimental reste le même. Les échantillons de verres sont nettoyés à l'aide d'éthanol puis avec de l'eau distillée et enfin séchés. Les sels, préalablement fondus, sont à nouveau montés en température jusqu'à la température d'échange. À l'approche de cette température, les échantillons de verres sont placés au-dessus des sels fondus afin qu'ils soient à une température proche de celle de travail permettant ainsi d'éviter les chocs thermiques et par conséquent la casse des échantillons de verres lors de l'immersion. Une fois la température de travail atteinte par les sels, les verres sont immergés dans les sels fondus le temps désiré. Le schéma Figure 3-3 représente les cycles de chauffe et de refroidissement des sels avec l'immersion des échantillons de verres.

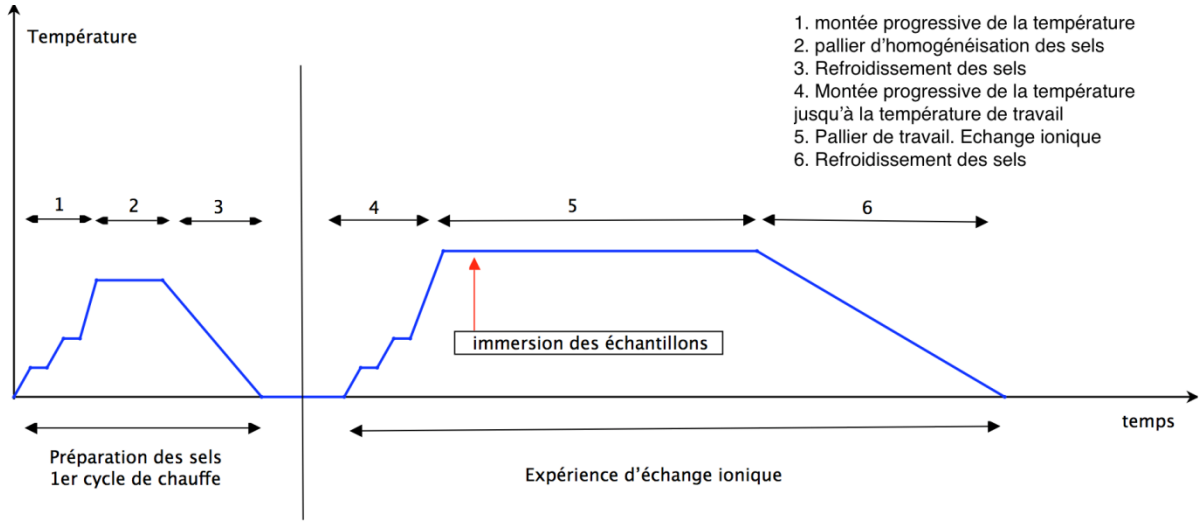


Figure 3-3 Représentation des cycles de chauffe et de refroidissement des sels pour une expérience d'échange ionique

Après l'échange, les échantillons sont placés à l'air libre sur un support afin d'être refroidis. Ils sont ensuite placés dans un cristallisoir contenant du TFD4, un détergent, dilué à 2% et placés dans un bac à ultra-sons, permettant d'enlever l'excédent de sels restés en surface en fin d'échange. Après, ils sont rincés à l'eau distillée pour ôter le détergent. Enfin, ils sont séchés avant d'être analysés.

Dans ce travail deux dispositifs expérimentaux ont été mis en place. Avant de parler des différents outils de caractérisation, le prochain paragraphe traitera des verres qui ont été employés dans cette étude.

3.2 Les verres utilisés

Dans le chapitre sur l'échange ionique, il a été vu que la composition des verres était un paramètre qui influe sur la cinétique de l'échange ionique. Dans cette étude, deux types de verres ont été employés : des verres commerciaux de types silico-sodo-calciques et des verres alumino-silicatés synthétisés au laboratoire, dont les compositions sont regroupées dans le Tableau 3-1. Les prochains paragraphes traiteront de ces deux types de verres choisis.

	SiO_2	MgO	CaO	Al_2O_3	Na_2O	K_2O
Lame de microscope	72.20	4.30	6.40	1.20	14.30	1.20
Planilux	71.20	5.60	9.70	0.5	12.70	
Verre n°1 verre binaire	80				20	
Verre n°2 Verre ternaire	60			15	25	

Tableau 3-1 Composition des verres silico-sodo-calcique utilisés (en % molaire)

3.2.1 Les verres commerciaux

Le premier type de verre employé est un verre silico-sodo-calcique. C'est le verre le plus présent dans notre société actuelle et le moins couteux par le faible coût des matières premières et la maitrise de son procédé de fabrication. Il a été choisi différents verres : le verre de type "Lame de microscope" et le verre Planilux SGG de Saint Gobain. Ces deux verres ont des compositions similaires. Ils contiennent 70% de silice et peu d'alumine mais ils possèdent des taux d'alcalins et d'alcalino-terreux différents, respectivement de 15.50% pour la lame contre 12.7% pour le Planilux et 10.70% contre 15.50% pour le Planilux. Cette différence permet d'avoir des modifications de la structure avec une augmentation des oxygènes non pontants. L'ensemble des composants de ces verres est nécessaire à leurs fabrications en masse. Les modificateurs de réseau alcalins et alcalino-terreux permettent d'abaisser la température de fusion des sels et, par la même occasion, de diminuer la température de coulée de ces verres. De plus, ces changements de compositions apportent à ces verres des propriétés différentes pour des emplois différents. Ce qui les différencie aussi, c'est leur procédé de fabrication. Le second verre, le Planilux SGG, est fabriqué selon le procédé float, dont le procédé est décrit en annexe A. Il contient, par conséquent, de l'étain sur l'une de ces faces. Les deux faces de ce verre sont alors différentes puisque l'une contiendra de l'étain,

cette face est nommée "face float", et l'autre n'en contiendra pas, cette face est nommée "face aire" ou "face atmosphérique".

Les changements de composition permettent de suivre la cinétique de l'échange et de comprendre comment la composition influe sur le procédé d'échange ionique avec la présence ou non d'alcalin mixte, avec un faible taux d'alumine présent dans les deux cas et avec un changement de concentration des modificateurs alcalino-terreux.

3.2.2 Les verres synthétisés

Les verres synthétisés sont un verre binaire (SiO_2—Na_2O) et un verre ternaire (SiO_2—Na_2O—Al_2O_3), dont les concentrations sont exposées dans le Tableau 3-1. La fabrication de ces verres nécessite une forte température de fusion et de coulée, tel que le présente le diagramme de phase de ces trois composants avec les courbes de températures de changements d'états (Figure 3-4).

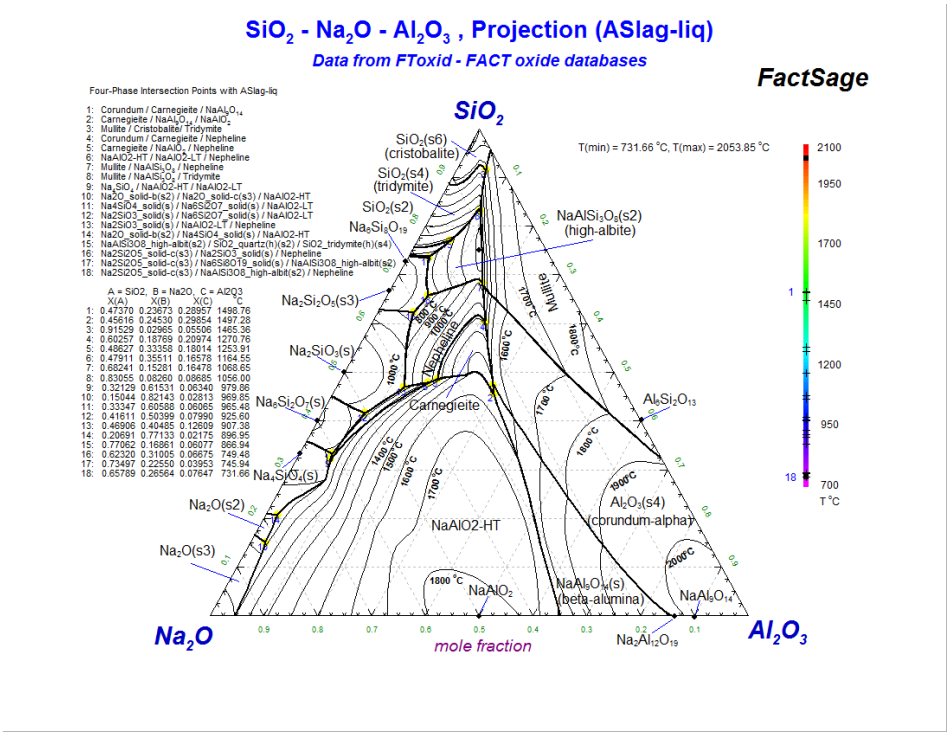


Figure 3-4 Diagramme de phase de SiO_2—Na_2O—Al2O_3

La difficulté de conception et les fortes températures de travails ont conduit à une diminution de la quantité de silice, formatrice de réseau, afin de faciliter l'élaboration de ces verres. Un détail de la conception de ces verres se trouve en annexe D.

Du fait de la difficulté de synthétiser un nombre important d'échantillons, ces verres ont été échangés pour deux temps (8 et 50h) et deux températures (450 et 475°C). L'emploi de ces verres vise à mettre en évidence l'impact de la composition sur le processus d'échange. Ils servent à mettre en évidence le rôle d'un fort taux de sodium (ion mobile du procédé) dans la cinétique de l'échange et de la diffusion. L'alumine vise à faciliter l'échange en augmentant la mobilité des ions au sein de la matrice vitreuse (113). Enfin, l'emploi de ces verres synthétisés permet de mettre en évidence l'impact des alcalino-terreux sur le processus de diffusion des ions K^+ au sein de la structure du verre.

3.3 Conclusion

Ce chapitre expose le procédé expérimental d'échange ionique mis en place lors de cette étude. Ce procédé consiste à d'abord faire fondre les sels de KNO_3 puis à immerger les verres dans les sels fondus dans deux dispositifs différents selon le temps de trempe (courts (<8h) ou longs). Les échanges ioniques ont été réalisés dans différentes conditions de température (entre 450 et 500°C) et différents temps (entre 2 et 79h) sur différents verres. Les verres employés sont des verres commerciaux silico-sodo-calcique (de type lame de microscope ou Planilux), ainsi que des verres expérimentaux synthétisés binaires (SiO_2—Na_2O) et ternaires (SiO_2—Na_2O—Al_2O_3), pour comprendre l'impact de la composition sur le phénomène de diffusion des ions K^+ au sein du verre.

Le second chapitre de cette partie expérimentale sera consacré aux différents outils de caractérisation utilisés dans ce travail. Ces outils de caractérisation ont pour but de mettre en évidence la cinétique de diffusion des ions K^+ au sein de la matrice vitreuse, à l'aide d'une analyse EDS au MEB, et l'évolution structurale des verres après avoir subi un échange ionique, grâce à la spectroscopie IR.

4 Les outils de caractérisation

Pour caractériser les verres, il existe de nombreuses techniques comme : la spectroscopie des photoélectrons, des rayons X, la diffusion des neutrons, etc... Chacune de ces techniques permettent de caractériser structuralement le verre mais aussi de déterminer la composition du matériau. Dans cette étude, d'autres techniques ont été utilisées, qui sont :

- La microscopie électronique à balayage avec une analyse semi quantitative du profil de concentration des ions au sein du verre.
- La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, travaillant dans le moyen et le lointain infrarouge (entre 20 et 2000cm^{-1}) pour une analyse structurale du verre en surface.
- La diffraction des rayons X pour une analyse des sels.

Les paragraphes de ce chapitre donneront une description des techniques employées.

4.1 Le Microscope électronique à balayage (MEB) (114; 115; 116)

Figure 4-1 Le MEB du laboratoire de Chartres

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM (en anglais) pour « Scanning Electron Microscope »), dont l'apparition remonte aux années 60, est devenu l'appareil incontournable pour faire de l'observation. Couplé à des spectromètres de rayons X, il devient un dispositif d'analyse précieux. Le modèle à notre disposition au sein du laboratoire de Chartres (Figure 4-1) est un LEO 1400 VP, équipé d'un module de pression variable. Ce module permet de parer les problèmes de charges des échantillons isolants. Il est associé à un logiciel de microanalyse X. Ce logiciel, « INCA », permet de travailler sur chaque point de l'écran en post-traitement. Le module de pression variable est couplé à un détecteur QBSD (pour « Quadrant Backscattering Electron Detector »), équipé de 4 cadrans amovibles. Ce détecteur sert à récupérer les électrons rétrodiffusés et il permet la réalisation d'image par contraste chimique. Les différents électrons résultant de l'interaction faisceau matière seront expliqués dans le paragraphe 4.1.2. Le principe de fonctionnement du MEB est détaillé en annexe E.

4.1.1 La préparation des échantillons

En microscopie électronique à balayage, la qualité des images dépend de la qualité des échantillons ainsi que de sa nature. Il est préférable d'avoir un échantillon conducteur, pour éviter le problème d'accumulation des électrons, et qu'il soit plan. Le verre est un matériau isolant. Le procédé d'échange ionique au potassium ne le rend pas conducteur. Pour parer à ce problème de charges, il existe différentes techniques. La première est de le métalliser, c'est-à-dire de le recouvrir d'une fine couche de carbone ou d'or. Il peut aussi être mis dans une résine. Une autre technique, quand le MEB est équipé de ce dispositif, est d'utiliser une pression variable dans la chambre, c'est-à-dire d'injecter dans la chambre un flux d'air pour évacuer les électrons restant en surface. L'utilisation de la pression variable se fait au détriment de la résolution. Le MEB, à ma disposition, est équipé de ce dispositif. De plus, les échantillons sont enrobés d'un morceau de scotch de carbone pour faire un pont électronique et évacuer les électrons mais aussi pour que les échantillons soient maintenus sur le support. Les mesures faites sont réalisées sur la surface du verre mais aussi sur la tranche. Pour les mesures sur la tranche, le verre est découpé à l'aide d'un coupe-verre. Il est ensuite placé dans un petit étau (Figure 4-2) qui le maintien à la verticale.

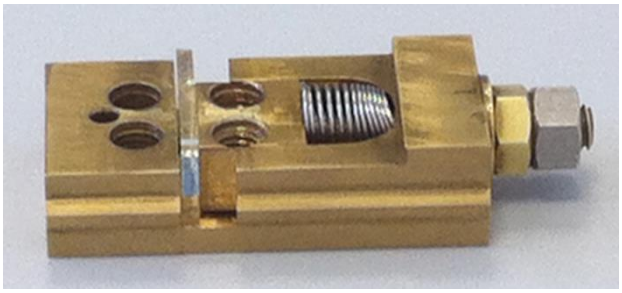


Figure 4-2 Le support pour analyse des verres sur la tranche

4.1.2 L'analyse semi-quantitative

L'analyse quantitative est d'une grande utilité pour cette étude. Elle permet de suivre l'évolution des concentrations du verre. Le MEB permet de sélectionner une zone à analyser, présentant une frontière la plus régulière possible et une surface la plus lisse possible. Le faisceau, provenant de la colonne, arrive sur le matériau. Ce dernier renvoie des électrons, différenciés par leurs énergies. Ces différents électrons d'énergie diverses sont représentés sur la Figure 4-3. Le premier type d'électrons émis est : les électrons rétrodiffusés. Ils sont issus des chocs élastiques du faisceau avec la matière. Ils permettent d'établir des images par contraste chimique. Le deuxième type est : les électrons secondaires. Ils caractérisent le relief du matériau. Les suivants sont composés : des électrons transmis et absorbés par le matériau. Le dernier type correspond aux rayonnements électromagnétiques émis sous forme de photons X. Ce sont ces photons qui permettent de déterminer la composition des matériaux. Ces particules sont caractérisées par leur numéro atomique (Z) et par la couche électronique d'où ils proviennent. Ils sont caractéristiques des transitions électroniques entre les niveaux d'énergies spécifiques.

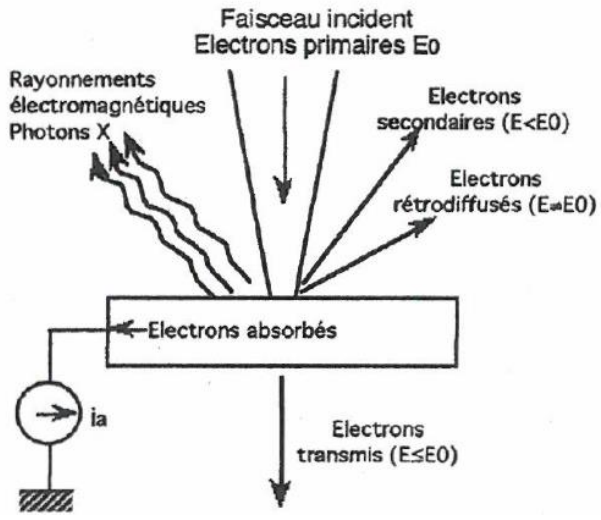


Figure 4-3 Représentation des différents électrons émis après interaction faisceau-matière

La transition électronique est caractérisée par une lettre romaine (K, L, M, ...), qui identifie le niveau final, et par une lettre grecque (α, β, γ), qui identifie le niveau initial. (cf. Figure 4-4)

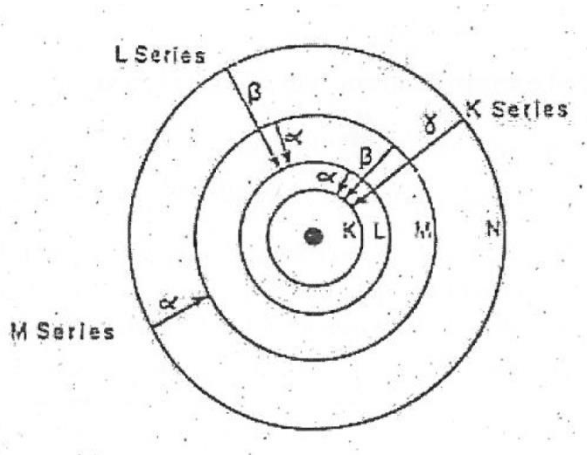


Figure 4-4 Représentation des différentes couches électroniques

La détection des rayons X peut se faire par spectroscopie dispersion des énergies, qui est la plus couramment utilisée. L'enregistrement des rayons X se fait à l'aide d'un détecteur placé dans la chambre sous vide de l'appareil et proche de l'échantillon. Il enregistre les raies caractéristiques provenant des rayonnements électromagnétiques issus de l'interaction du faisceau d'électrons primaires (les électrons incidents) avec la matière. Par l'intermédiaire d'un logiciel avec un système électronique d'acquisition, les raies caractéristiques, provenant d'émissions X, sont identifiées par leur position en énergie et par détermination de leur intensité. Chaque pic est relatif à une espèce atomique, ce qui permet la détermination de la composition du matériau. Chaque photon émis n'est pas proportionnel au nombre d'atomes de chaque élément. Ils doivent subir une correction, du nom de « ZAF » pour correction du numéro atomique (Z), d'Absorption, de Fluorescence. La correction de numéro atomique est liée à la section efficace d'ionisation, qui est différente d'un élément à l'autre. Les raies caractéristiques des éléments sont dépendantes de certaines caractéristiques d'analyse et du faisceau d'électrons du MEB telles que la tension d'accélération du courant de faisceau, de la matière excitée, de l'interaction du rayonnement X émis par la matière, de l'efficacité du détecteur mais aussi de de la concentration de l'élément. Le logiciel « INCA » permet l'identification de ces photons X. Il les comptabilise et les range selon leur énergie grâce au détecteur EDS. Il permet l'identification des composants du matériau. Il faut bien garder en tête que les analyses quantitatives ne donnent qu'une idée générale de la composition du matériau. Elles peuvent présenter de multiples erreurs qui peuvent être liées à la mesure mais aussi à l'échantillon lui-même. D'autres explications sont présentées en annexe F.

Les inconvénients de la micro-analyse quantitative

La limite de la mesure

Les éléments avec un numéro atomique inférieur à celui du carbone (c'est-à-dire 12) ne sont pas visibles par le détecteur. Par conséquent, les verres contenant du lithium ou du bore ne pourront pas être analysés par cette technique de manière quantitative. Les résultats ne feront pas apparaître ces éléments mais ils feront apparaître une erreur de concentration des autres éléments du verre.

La migration des alcalins

Un autre problème majeur dans les mesures quantitatives par EDX est la migration des alcalins sous l'action du faisceau d'électrons qui bombarde la matière. Cette migration implique donc une modification de la concentration qui entraine une augmentation du pourcentage d'erreur de la mesure. Ce déplacement a été observé par F. Brisset (117) en réalisant des mesures surfaciques et ponctuelles sur un verre contenant du sodium. Il a observé que le taux atomique de sodium passait de 11% lors de l'analyse d'une surface de 50x40µm² à 4% pour une analyse ponctuelle, avec un temps d'acquisition de 60s dans les deux cas. Dans mes conditions d'analyse, les concentrations alcalines mesurées n'ont pas fluctué entre les deux types de mesures.

4.1.3 La mesure d'un échantillon

Lors de l'étude, deux mesures ont été réalisées. Les deux études ont nécessité les mêmes réglages du MEB. Les paramètres sont les suivants :

Détecteur	QBSD et SE1
Pression	7Pa
Tension d'accélération	20kV
I probe	200pA
Taille d'ouverture	100µm
Distance de travail	19mm

Les verres ont subi deux types d'analyse. La première étude est une analyse surfacique. Différents spectres ont été établis sur la surface de l'échantillon puis l'ensemble des résultats a été moyenné. (Figure 4-5)

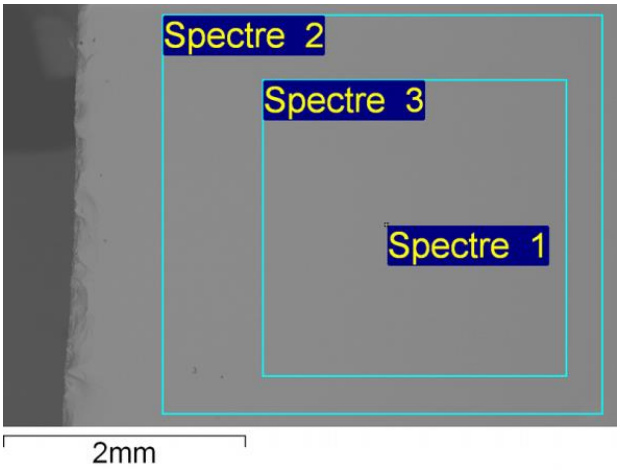


Figure 4-5 Représentation de différentes analyses surfaciques sur une zone du verre

La deuxième étude est une analyse ponctuelle sur la tranche du verre (Figure 4-7a). Une ligne de spectre est dessinée du bord vers le centre du verre perpendiculairement à sa surface. Le nombre de spectres varie avec la distance d'analyse, allant de 20 à 40 spectres pour les plus grandes profondeurs d'échanges. La Figure 4-6 montre la poire d'interaction du faisceau d'électrons lorsqu'il interagit avec la matière. Chaque électron peut pénétrer plus ou moins profondément dans la matière, selon son énergie. Les photons X ont la plus forte énergie par rapport aux autres électrons émis. Ils pénètrent de manière conséquente dans l'échantillon. La zone d'analyse utilisant ces électrons est de l'ordre du micromètre. Ainsi, la distance moyenne entre deux spectres consécutifs varie entre 1,5 et 2 µm pour éviter l'extrapolation des résultats due à cette poire d'interaction du faisceau d'électrons. Cette étude permet de suivre le profil de concentration des ions selon la position par rapport à la surface du verre (Cf. Figure 4-7b).

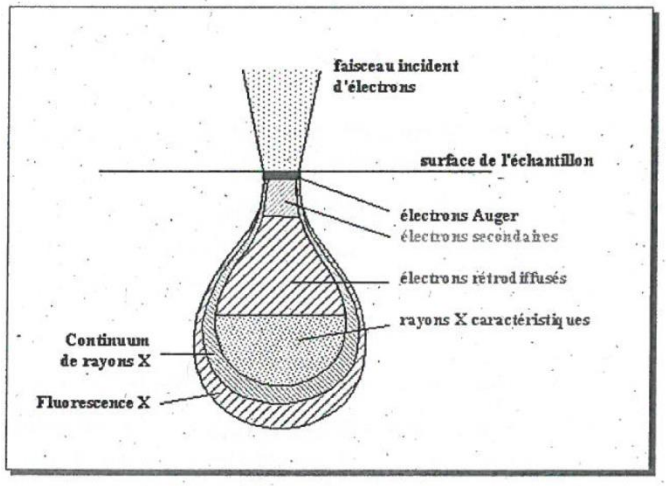


Figure 4-6 Représentation de la poire d'interaction des électrons résultant de l'interaction des électrons avec la matière.

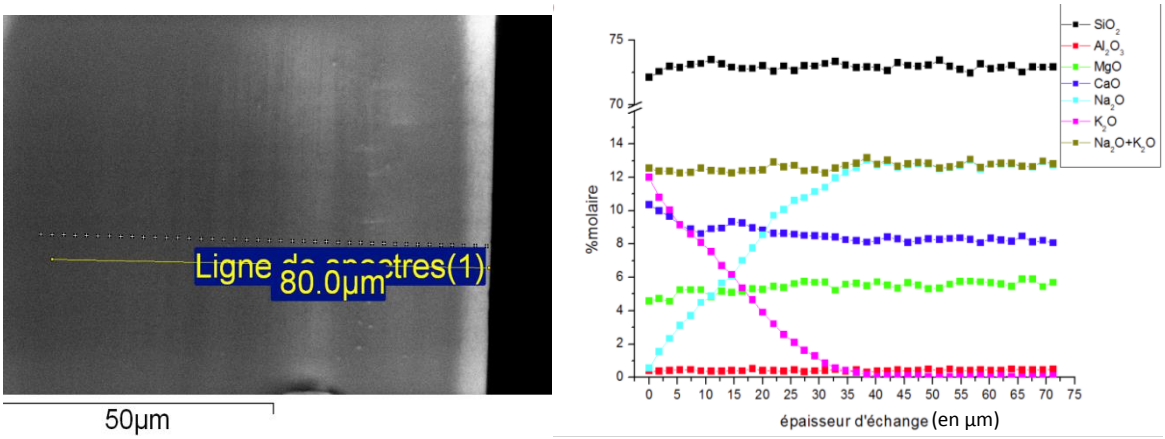


Figure 4-7 à gauche) Représentation d'une ligne d'analyse sur la tranche du verre à droite) Représentation des profils de concentrations des différents composants du verre

Les résultats donnés par le logiciel sont normalisés et étudiés par rapport à la stœchiométrie de l'oxygène, permettant d'obtenir une information d'occupation de l'espace et donc de la structure. Le logiciel d'analyse donne des résultats en pourcentage massique. Dans ce travail, les résultats montrés sont exprimés en pourcentage molaire. Pour convertir les résultats obtenus, des résultats en pourcentage massiques en pourcentage molaire, on calcule :

- La masse molaire de chaque composant (M_i)
- Le nombre de mole arbitraire pour chaque composant i et chaque position j à partir de la surface ($n_{i,j} = \frac{\%massique}{M_i}$)
- Le total des nombres de moles de tous les composants pour chaque position ($t_j = \sum_i n_{i,j}$)
- Le pourcentage molaire de chaque composant i et à chaque position j de la surface du verre ($\%molaire_{i,j} = \frac{n_{i,j}}{t_j}$)

Même si l'ensemble des composants du verre sont représentés, seuls Na_2O et K_2O nous intéressent. Le tracé des autres éléments permet de vérifier qu'ils n'évoluent pas, par conséquent qu'ils ne sont pas affectés par l'échange. Les profils de Na_2O et K_2O sont les plus importants. Ils nous permettent de suivre leur évolution à partir de la surface du verre et de déterminer le type de profil de diffusion des ions ainsi que la profondeur d'échange et le coefficient de diffusion.

La Microscopie électronique à balayage est une technique d'analyse qui permet d'observer la surface d'un matériau et d'en déterminer sa composition de manière semi-quantitative. Pour comprendre ce qui se passe au sein de la structure du verre, ce sont des techniques de spectroscopie

qui doivent être employées. Le prochain paragraphe exposera la technique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

4.2 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Le rayonnement infrarouge a été découvert par F.W. Hershel en 1800. Le domaine infrarouge, situé entre le domaine du visible et les micro-ondes, se décompose en trois intervalles : le proche infrarouge (NIR), le moyen infrarouge (MIR) et le lointain infrarouge (FIR). Dès 1924, il a été découvert que les énergies des rayonnements infrarouges correspondaient à celles des mouvements de vibrations des molécules. C'est ainsi que la relation entre l'absorption d'un rayonnement dans le moyen infrarouge par la molécule et sa structure a été mise en évidence. De nombreuses études, principalement dans le moyen infrarouge, ont été menées dans le but d'élucider cette relation entre la structure de la molécule et le rayonnement infrarouge. Ces différentes études ont permis de développer de nouveaux appareils et logiciels. Le développement mathématique de la transformée de Fourier rapide a permis l'intégration de l'interférométrie à la spectroscopie infrarouge. Cette transformée de Fourier permet de décoder le signal modulé de manière à pouvoir séparer les longueurs d'onde. Elle permet la résolution en temps réel de l'interférogramme. L'amélioration des lasers, avec l'amélioration en fréquence de la mesure, et le couplage spectrométrie-microordinateur ont également permis de perfectionner l'utilisation de l'interféromètre dans la spectroscopie infrarouge. La spectroscopie IRTF permet l'étude des vibrations des molécules. Elle repose sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge. Lorsque l'énergie de la longueur d'onde du faisceau est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe l'énergie et le spectre aura une diminution de son intensité réfléchie ou transmise. Dans le domaine des vibrations moléculaires, entre 400 et 4000cm^{-1}, toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption. Elle dépend de la géométrie et de la structure des molécules. Le prochain paragraphe donnera une explication du principe de la mesure.

4.2.1 Le principe de la mesure

Les spectres infrarouges sont dus aux mouvements de rotation et de vibration des molécules. Les molécules les plus simples sont les molécules diatomiques. Elles constituent le modèle le plus

simple pour l'étude de ces mouvements. Selon l'état du matériau, le modèle sera considéré comme un rotateur, un vibrateur ou les deux. Le modèle de rotation, ne correspondant pas au cas des solides, sera détaillé en annexe G1. Pour expliquer le principe de la mesure dans le cas des solides, les prochains paragraphes présenteront le modèle de vibration dans le cas d'une molécule diatomique puis pour une molécule polyatomique.

4.2.1.1 Les modèles de la molécule diatomique (118)

Dans le cas des verres, un solide, la molécule diatomique, sera considérée comme un vibrateur. Pour représenter cette molécule, les atomes sont assimilés, en négligeant le nuage électronique, à deux masses ponctuelles (m_1 et m_2) et la liaison sera assimilée à un ressort de raideur k (Figure 4-8a).

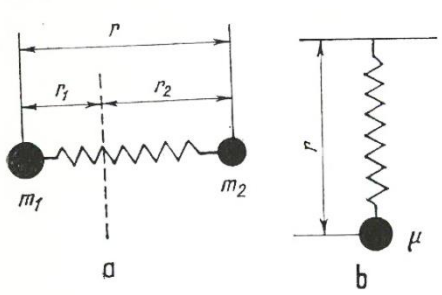


Figure 4-8 Représentation de la molécule diatomique avec un ressort
a) utilisation de 2 masses
b) utilisation de la masse réduite

Elles peuvent également être représentées par une unique masse, qui est la masse réduite des deux, avec un ressort. Cette masse réduite, notée μ correspond à $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$ (Figure 4-8b). Les atomes des molécules oscillent périodiquement autour de leur position d'équilibre. Pour étudier simplement ce phénomène de vibration, sans regarder les mouvements de rotations, on utilise le modèle d'oscillateur harmonique. La masse réduite oscille autour de sa position d'équilibre. La force, qui tend à ramener la masse à sa position initiale, est $\vec{F} = -k\vec{x}$. L'application du principe de Newton permet d'écrire l'équation du mouvement de la masse réduite, dont la solution est déterminée par l'équation 4.1.

$$x = x_0 \sin(2\pi\nu' t)$$

Eq 4-1

où ν' est la fréquence de vibration $\nu' = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$

x_0 est l'amplitude du mouvement.

Les expériences ont montré que les molécules ne se comportent pas comme des oscillateurs harmoniques mais comme des oscillateurs anharmoniques. L'énergie potentielle des oscillateurs harmoniques est de type parabolique en fonction de la distance internucléaire (cf. Figure 4-9 courbe 1) alors que celle des oscillateurs anharmoniques tendrait vers une valeur limite à partir d'une certaine distance internucléaire (cf. Figure 4-9 courbe 2). Dans ce cas, la force d'attraction tend à s'annuler.

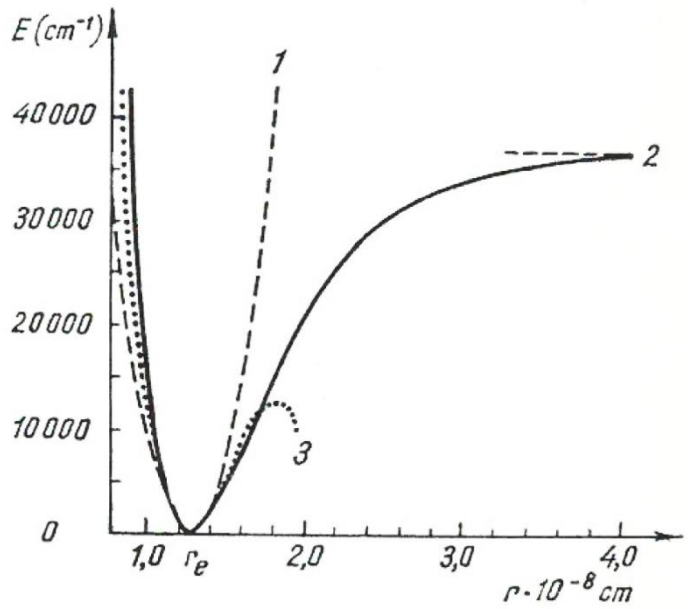


Figure 4-9 Courbe d'énergie potentielle d'un oscillateur anharmonique

4.2.1.2 Les molécules polyatomiques

Pour les molécules polyatomiques, l'étude mathématique des spectres infrarouge devient quasi impossible à cause de l'augmentation du degré de liberté de la molécule. D'après la théorie vibrationnelle, une molécule à N atomes possède 3N-6 degrés de liberté de vibrations et 3N-5 pour les molécules linéaires. Toutefois, toutes les liaisons interatomiques ne peuvent pas absorber l'énergie lumineuse infrarouge. Seules les liaisons qui ont un moment dipolaire oscillant sont actives en infrarouge. La Figure 4-10 représente les différents modes de vibrations. À chaque mode correspond une fréquence de vibration fondamentale et plusieurs autres associées aux harmoniques. En général, il est observé une interaction entre les modes d'une liaison particulière et ceux d'autres liaisons. Ceci se traduit par une bande d'absorption qui est une combinaison linéaire de ces liaisons. La fréquence de cette bande d'absorption est une combinaison linéaire des bandes fondamentales.

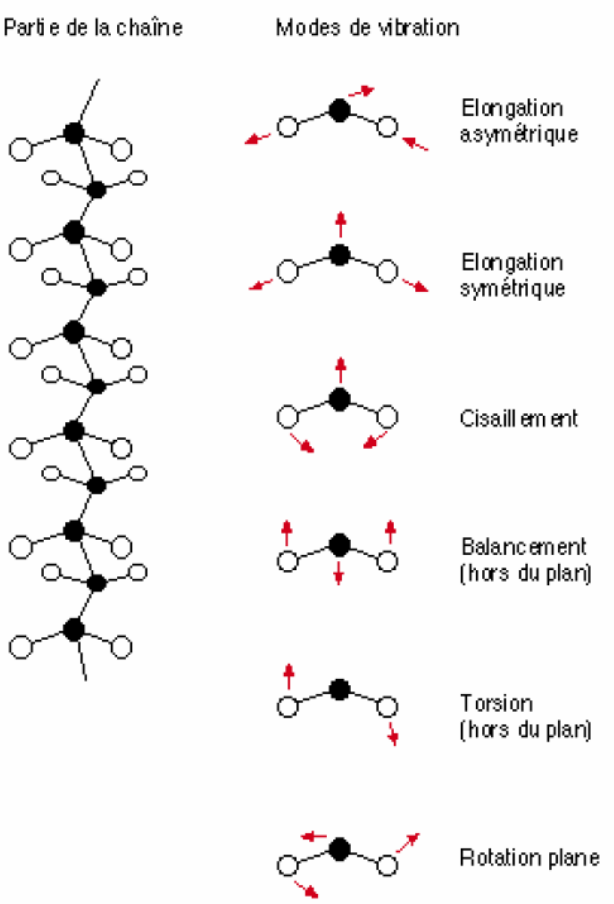


Figure 4-10 Représentation schématique des vibrations d'élongation et de déformations de molécules polyatomiques

4.2.2 Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

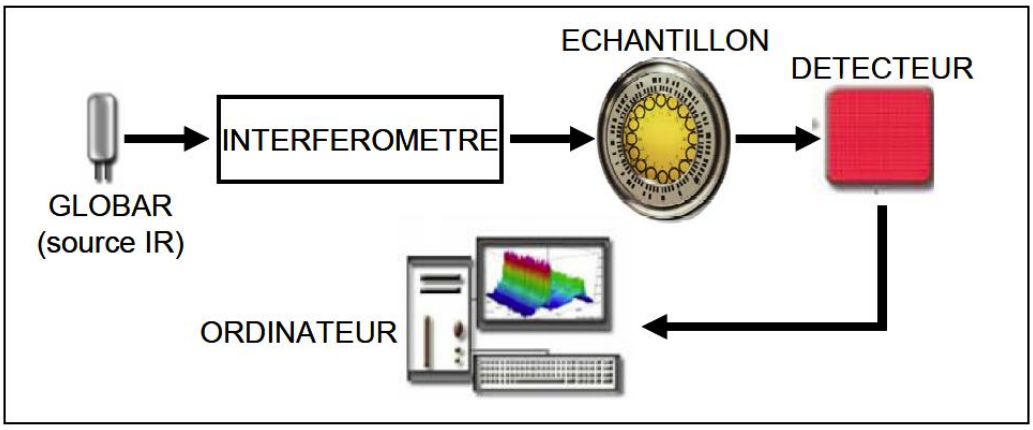


Figure 4-11 Représentation schématique d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

L'acquisition d'un spectre infrarouge se fait à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. Ce dispositif se compose de :

- Une source lumineuse

Pour déterminer toutes les fréquences de vibration moléculaires, il est nécessaire « d'irradier » le matériau avec une source lumineuse couvrant toutes les longueurs d'onde du domaine infrarouge. La source Globar, dont le nom commercial vient de « Glowing Bar », est la source la plus employée dans les spectromètres infrarouges et celle utilisée dans notre appareil. Cette source est une baguette de carbure de Silicium dont la partie centrale est émettrice de radiation.

- Un interféromètre (Figure 4-12).

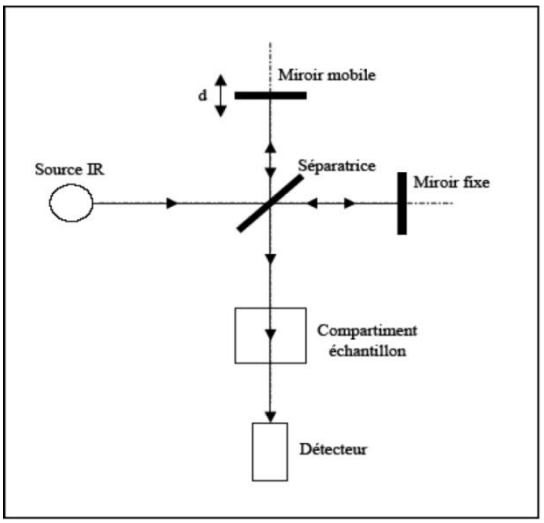


Figure 4-12 Représentation schématique de l'interféromètre de Michelson

Généralement l'interféromètre utilisé est l'interféromètre de Michelson.

- Un convertisseur analogique numérique

Il interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par un système informatique. Cette technique présente certains avantages par rapport aux techniques de spectroscopie dispersive. Dans cette technique, l'obtention du spectre avec un seul détecteur se fait par un enregistrement simultané de tous les éléments spectraux issus de la source. Cette méthode permet d'avoir un rapport signal sur bruit amélioré de trois ordres de grandeurs et un éclairement optimal du détecteur.

D'autres détails complémentaires sont placés en annexe G2.

4.2.3 Le dispositif utilisé

Dans ce travail, le spectromètre IRTF utilisé est un IFS 113 v de « Bruker Optics » fonctionnant sous vide. Il utilise comme référence un miroir en aluminium. Ce spectromètre permet de réaliser des acquisitions allant de 20 à 7000 cm^{-1}, avec une résolution de 4cm^{-1}. Le changement de domaine spectral entraine un changement de détecteurs, de séparatrices et de sources. Dans le moyen infrarouge, 400 à 4000cm^{-1}, on utilise une source Globar. La séparatrice est une séparatrice en Germanium sur une fenêtre en Kbr. Le détecteur est une détecteur pyroélectrique TDGS sur une fenêtre en Kbr. Aux basses fréquences, c'est-à-dire dans le lointain infrarouge, il utilise un détecteur bolométrique. Ce détecteur est refroidi à 4,2K, ceci permet d'assurer une sensibilité de mesure. Le refroidissement se fait avec de l'hélium liquide. Dans ce domaine spectral, le spectromètre utilise une séparatrice de type « Mylar » de 6µm. Ce spectromètre utilise un montage en réflexion. La Figure 4-13 montre le chemin optique du faisceau lumineux à travers le dispositif.

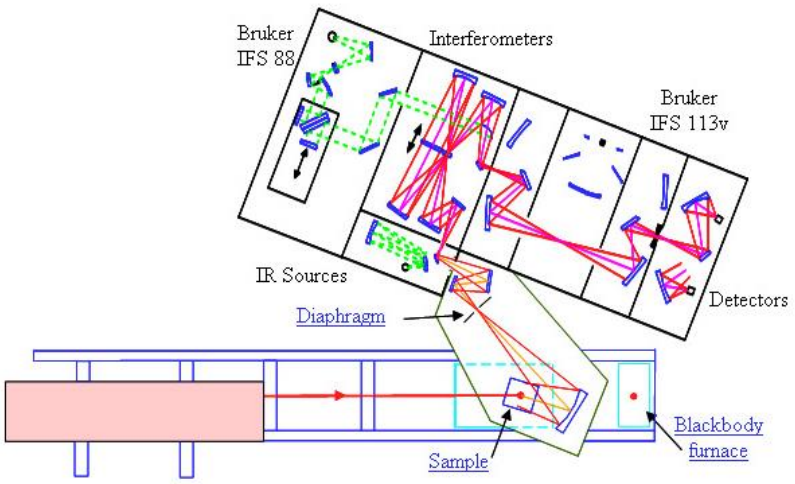


Figure 4-13 Représentation du trajet optique à travers le spectromètre (119)

Ce spectromètre est contrôlé à l'aide du logiciel « Opus », qui permet de vérifier le signal, de paramétrer les acquisitions et de les lancer, ainsi que de changer les détecteurs et séparatrices selon le domaine spectral de la mesure.

4.2.4 Les spectres de réflectance

4.2.4.1 Les spectres de réflectance de la silice

La silice a la capacité selon son mode de refroidissement d'avoir à l'état solide des structures différentes. Elles peuvent avoir une structure cristalline, c'est-à-dire une structure ordonnée, soit une structure amorphe, c'est-à-dire une structure désordonnée. La spectroscopie permet de déterminer la signature de la structure du matériau. La Figure 4-14 montre les spectres de réflectance du quartz, de la silice vitreuse et d'un verre binaire SiO_2–Na_2O.

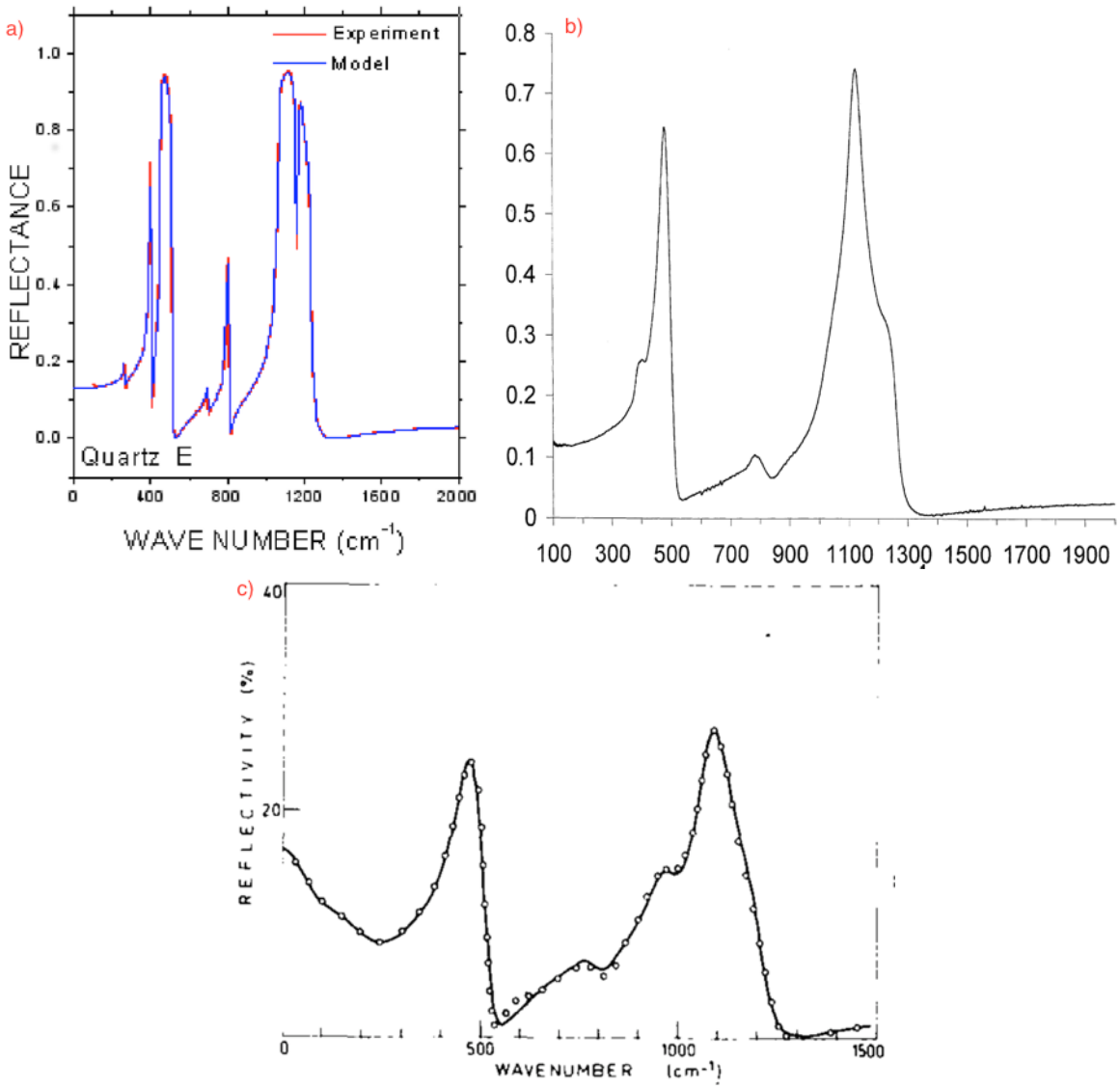


Figure 4-14 Les spectres de réflectance de la silice a) Quartz (120) b) Silice pure (121) c)Verre binaire SiO_2–Na_2O (122)

Le spectre du quartz possède une amplitude de 100% de la réflectance, à un nombre d'onde donné. Ceux de la silice et du verre binaire ont une diminution, respective, de leur réflectance à 70% et 30%, à ces mêmes nombres d'onde. Cette diminution de l'intensité est liée à l'augmentation du désordre dans ces différentes structures vitreuses.

4.2.4.2 Le spectre de réflectance du verre

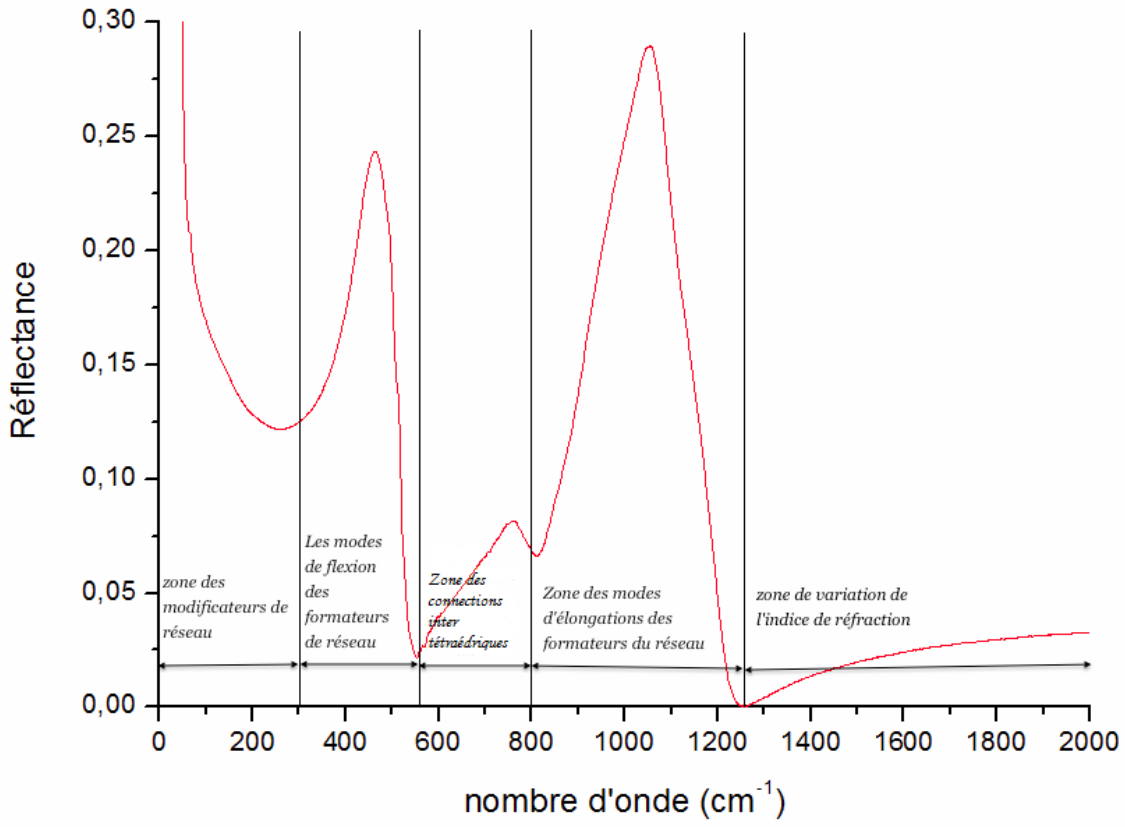


Figure 4-15 Représentation des différents intervalles de vibrations des oxydes de verre silicaté

La Figure 4-15 montre le spectre de réflectance d'un verre silico-sodo-calcique en fonction du nombre d'onde. Ces nombres d'onde sont associés aux fréquences de vibrations des molécules composant le verre. Il a été montré que le spectre de réflectance d'un verre pouvait être décomposé en différents intervalles spectraux correspondant aux différents oxydes du verre (123). Aux basses fréquences, entre 0 et 400cm^{-1}, le spectre donne des informations sur les vibrations des oxydes modificateurs de réseau, en particulier sur les alcalins. Les fréquences de vibrations des unités moléculaires sont liées à la constante de force associée aux liaisons cations-anions. Dans le cas des liaisons modificateurs-oxygène, cette constante est faible en comparaison avec les liaisons formateurs-oxygènes. Cette faible force de liaison vient des modificateurs qui ont de faibles charges et qui résident dans des sites de hautes coordinences. La position des fréquences de vibrations des cations modificateurs est mise en évidence par comparaison des spectres infrarouge avec les spectres infrarouge de la silice pure (Figure 4-14b). 20 cm^{-1} est la limite de mesure expérimentale. Elle est suffisante pour capturer le profil d'absorption aux faibles nombres d'onde car tous les verres deviennent semi transparent en infrarouge au-dessous de 50 cm^{-1}. De 400 à 1200 cm^{-1}, le spectre correspond aux modes de vibrations des tétraèdres de silice, formateurs du réseau. Dans ce domaine

spectral, deux pics y sont observés correspondant à deux modes de vibrations bien distincts. Plus particulièrement, on observe entre 400 et 600 cm^{-1} un pic à environ 500 cm^{-1}. Ce pic correspond aux modes de flexion des tétraèdres SiO_4. La bande d'absorption comprise entre 600 et 800 cm^{-1} correspond aux modes de vibrations des liaisons inter-tétraédriques Si–O–Si. Cette bande d'absorption est extrêmement complexe. Elle ne subit que de faibles variations dans les spectres de réflectances. Entre 800 et 1200 cm^{-1}, le spectre présente une seconde bande, centré à 1100 cm^{-1}. Il correspond aux modes d'élongation symétriques et antisymétriques des tétraèdres SiO_4. Cette bande d'absorption est la plus étudiée et la plus complexe. Elle met en évidence les unités structurales Q^n du verre, avec n allant de 0 à 4. Ces unités sont la signature du degré de la polymérisation du réseau silicaté. Les Q^4 vibrent aux plus hautes fréquences et les Q^1 aux plus bas nombres d'onde de cette bande. Entre 1200 et 2500 cm^{-1}, le spectre présente la signature d'une absorption de second ordre. Elle correspond aux interactions entre les vibrations du réseau. Cette partie est généralement utilisée dans l'étude des guides d'ondes. Elle permet de montrer les changements d'indice de réfraction à la surface du verre. Au-dessus de 3000 cm^{-1}, le spectre représente la signature des groupes hydroxyles contenus dans la structure silicatée du verre. Efimov (124) a montré que dans les verres les groupes hydroxyls occupaient trois sites différents. Le premier forme une liaison avec un oxygène. Le deuxième et le troisième site forment une liaison avec un oxygène non pontant de la matrice vitreuse.

4.2.5 Le modèle utilisé

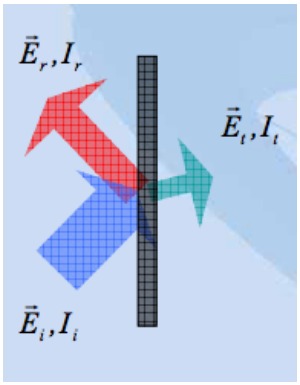


Figure 4-16 Représentation des faisceaux réfléchis et transmis à partir du faisceau incident

Le spectre de réflectance des éléments silicatés évolue selon la structure (cristalline ou amorphe) et selon les composants supplémentaires utilisés. Pour étudier les spectres de réflectance du verre, différents modèles ont été développés. Dans le cas de la réflexion, le facteur de réflexion (R) est le rapport de l'intensité réfléchie sur l'intensité incidente (cf. Figure 4-16), soit :

$$R(\omega) = \frac{I_r}{I_i} = r(\omega)r^*(\omega)$$

Eq 4-2

où $r(\omega)$ est le coefficient de réflexion $r(\omega) = \frac{E_r}{E_i} = \rho(\omega)e^{i\theta(\omega)}$. Grâce à ce paramètre, il est possible de déterminer les caractéristiques optiques du matériau, N(ω), qui est l'indice de réfraction complexe, ainsi que la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$. L'indice de réfraction complexe contient l'indice de réflexion, $n(\omega)$, et le coefficient d'extinction, $k(\omega)$. Ils sont reliés par :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$$

Eq 4-3

La fonction diélectrique, $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$, où ε'(ω) est la partie réelle et ε''(ω) est la partie imaginaire, est liée à l'indice de réfraction complexe par la relation

$$N^2(\omega) = \varepsilon(\omega)$$

Eq 4-4

Par conséquent, la fonction diélectrique donne également accès aux propriétés optiques du matériau par les relations suivantes :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$$

Eq 4-5

$$\varepsilon'(\omega) = n^2(\omega) - k^2(\omega)$$

Eq 4-6

$$\varepsilon''(\omega) = 2n(\omega)k(\omega)$$

Eq 4-7

Toutes ces informations peuvent être déterminées à partir de la phase $\theta(\omega)$ avec la relation de Kramers-Krönig. À l'interface et sous incidence normale, le facteur de réflexion s'écrit :

$$R(\omega) = \left|\frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1}\right|^2$$

Eq 4-8

Dans le cas des solides cristallins, comme le quartz, le comportement des vibrations du réseau, c'est-à-dire des phonons, est proche de celui d'un oscillateur harmonique amorti. Le modèle de Lorentz, qui est un modèle de fonction diélectrique à trois paramètres, fait cette hypothèse. Soit

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{\Delta\varepsilon_j \Omega_{iTO}}{\Omega^2{}_{jTO} - \omega^2 + i\gamma_{jTO}}$$

Eq 4-9

Avec ε_∞ qui exprime une contribution diélectrique électronique. Chaque oscillateur sera décrit par une contribution électronique, une fréquence de résonnance et un amortissement. Ainsi ce modèle pourra être utilisé pour reproduire la réponse infrarouge des cristaux isolants. Dans le cas des solides amorphes, il n'est pas possible de parler de phonons à cause du désordre de la structure. Le modèle précédent est alors erroné, il ne permet plus de représenter la réponse optique du matériau. La Figure 4-17 montre schématiquement la représentation d'une unité structurale avec un désordre. Ce désordre structural contribue à un élargissement de type gaussien d'une entité structurale, de type lorentzien. Pour décrire cet élargissement, c'est une fonction de Voigt qui est employée (Eq. 4.10).

$$K(x,y) = \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{y^2 + (x-t)^2} dt$$

Eq 4-10

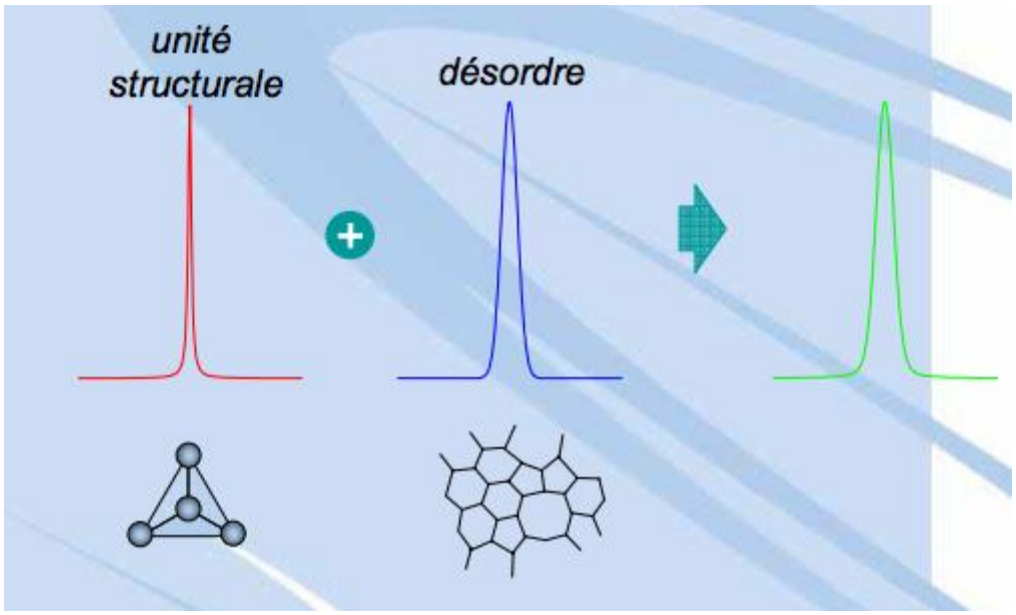


Figure 4-17 Représentation schématique de l'élargissement du spectre à partir d'une unité structurale et d'un désordre

Dans le cas des verres, la fonction diélectrique s'écrit

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_j g_j(\omega)$$

Eq 4-11

avec $g_j(\omega) = \frac{2A_j}{\sqrt{\pi}}\left[D(2\sqrt{\ln 2}\frac{\omega+\omega_j}{\sigma_j}) - D(2\sqrt{\ln 2}\frac{\omega-\omega_j}{\sigma_j})\right] + iA_j\left[e^{-4\ln 2(\frac{\omega-\omega_j}{\sigma_j})} - e^{-4\ln 2(\frac{\omega+\omega_j}{\sigma_j})}\right]$

où $D(x) = e^{-x^2}\int_0^x e^{-t^2}dt$

g_j représente le profil gaussien causalisé où chaque fonction va représenter une liaison chimique ou un mode de l'échantillon. $\varepsilon_\infty = n^2$ est la constante diélectrique à haute fréquence. Elle permet de donner des informations sur les modifications de l'indice de réflexion. Chaque contribution gaussienne correspond à un mode de vibration. Elles vont être ajustées à l'aide de trois paramètres : l'amplitude A_j, la position du pic ω_j et la largeur à mi-hauteur σ_j.

La **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** montre le spectre de réflectance expérimental et théorique d'un verre Planilux. La reconstruction de ce spectre nécessite une bonne connaissance de la structure du verre.

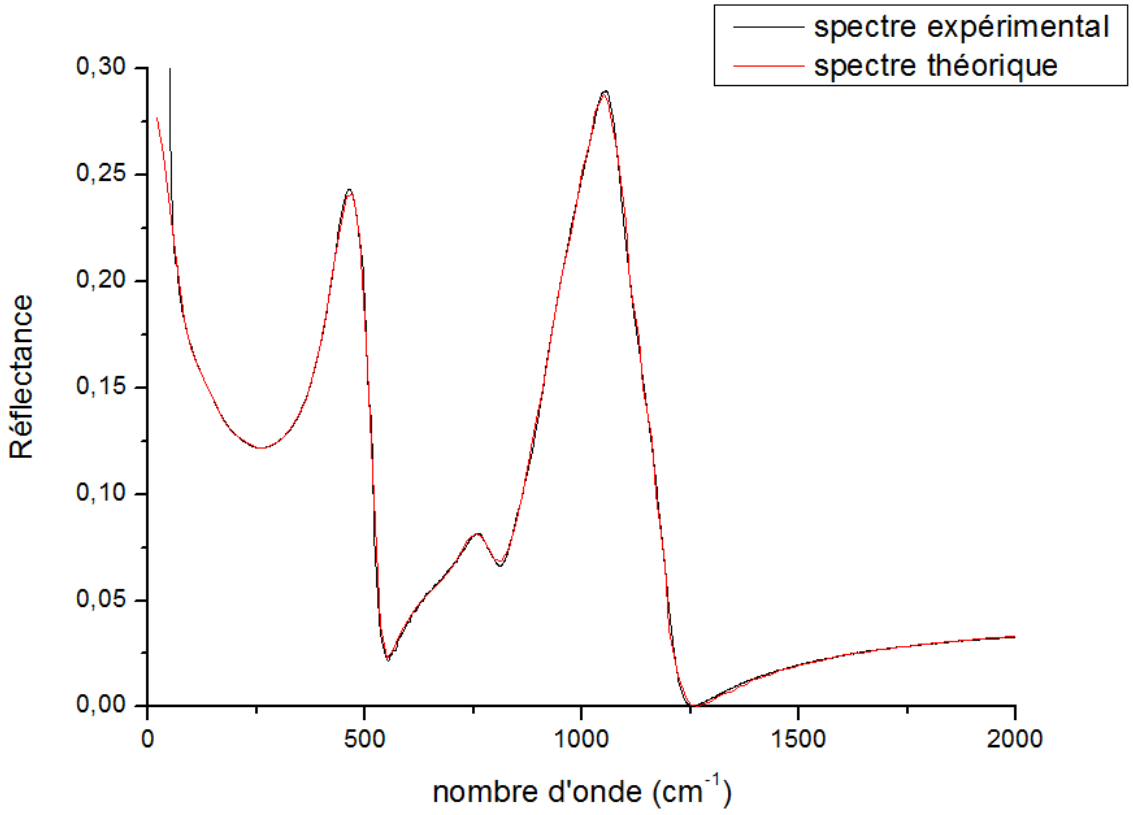


Figure 4-18 Représentation du spectre infrarouge d'un verre Planilux SGG échangé 2h à 450°C et de la courbe expérimentale

La Figure 4-19 montre la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Les gaussiennes marquées représentent une liaison ou un mode du verre qui sont les plus importants dans cette étude. La spectroscopie infrarouge montre les molécules vibrantes du réseau silicaté sous l'action du faisceau incident. Selon les fréquences et les molécules, le faisceau pénètre plus ou moins profondément dans la matière. La profondeur sondée (μ(ω)) est déterminée à partir de l'inverse du coefficient d'absorption (K) en fonction de ω, le nombre d'onde. Soit :

$$\mu(\omega) = \frac{1}{K(\omega)} = \frac{1}{4\pi k(\omega)\omega}$$

Eq 4-12

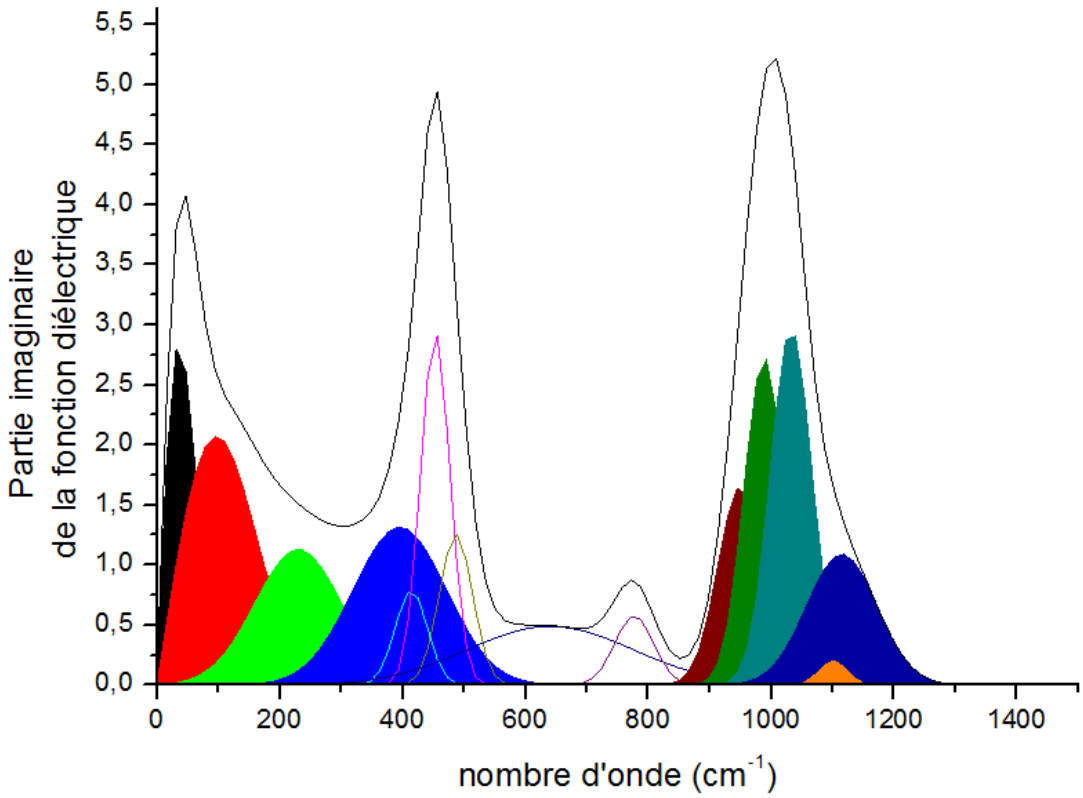


Figure 4-19 Représentation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique pour un verre Planilux SGG échangé 2h à 450°C

Pour analyser les spectres en utilisant ce modèle, le logiciel « FOCUS » (120) a été utilisé. Ce logiciel, libre et disponible à partir de la page d'accueil du CEMHTI, a été développé par Domingo De Sousa Meneses pour modéliser l'ensemble des spectres optiques. La spectroscopie IRTF est une étude très complexe. Elle permet de suivre l'évolution structurale du matériau. La modélisation du

spectre à l'aide de contributions gaussiennes permet de suivre les évolutions des modes Q^n ainsi que les liaisons Oxydes-Modificateurs aux basses fréquences.

Les techniques précédemment décrites sont les techniques employées pour l'analyse du matériau. La technique qui suit ne sera pas utilisée sur les verres mais sur les sels fondus à cause du caractère désordonné de la structure des verres. Le prochain paragraphe traitera de la technique de diffraction des rayons X.

4.3 La diffraction des rayons X (125; 126)

La découverte de la diffraction des rayons X est due aux Bragg (Père et Fils), Laue ainsi qu'à Röntgen qui ont découvert les rayons X. En 1895, le physicien allemand Röntgen remarque que le verre du tube cathodique qu'il utilise pour ses expériences émet un rayonnement capable d'imprimer sur une plaque photo. Il montre ainsi que ces rayons, qu'il nomme « Rayons X » car ils sont inconnus, causent la fluorescence de différents matériaux. En 1912, Laue annonce qu'il a observé la diffraction des rayons X par les cristaux. Cette découverte, bien que fondamentale, ne permet pas de décrire la structure cristalline à partir des données expérimentales. En 1913, W. L. Bragg publie sa thèse sur la diffraction d'ondes électromagnétiques par un cristal. C'est le début de l'étude moderne des solides et en particulier des cristaux. Il répète les expériences de Laue sur le chlorure de sodium et les sels de potassium et réussit à en extraire des informations sur la structure. Son père W. H. Bragg conçoit un nouveau dispositif pour remplacer la méthode de la photo de son prédécesseur. Ce dispositif est capable de sélectionner une bande étroite de fréquence X. Père et fils analysent alors la structure de nombreux cristaux comme le diamant, le platine, le palladium, le cuivre ou le nickel. Ils se partagent alors, en 1915, le prix Nobel pour leur découverte sur l'analyse des structures des cristaux à l'aide des rayons X (127). À la suite de ces découvertes, la diffraction des rayons X a beaucoup progressé et elle permet de comprendre la structure des solides mais aussi des molécules avec l'identification de l'ADN après la 2^{nde} Guerre Mondiale. Ainsi les études menées précédemment, ont permis à la diffraction des rayons X de devenir une technique incontournable dans les laboratoires et dans l'industrie pour les études de nouveaux matériaux. La diffraction des rayons X permet aussi de contrôler, dans le domaine pharmaceutique, les formes, la géométrie des

molécules fabriquées, en ne concevant pas une autre molécule qui aurait la même formule chimique brute.

Dans la suite, nous verrons quel est le principe de la DRX ainsi que la description d'un spectre obtenu.

4.3.1 Le principe de la DRX

La DRX peut s'appliquer sur des poudres fines mais aussi sur des matériaux solides. Un faisceau de rayons X est envoyé sur l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X. Ce faisceau de rayons X est envoyé sur le matériau dans différentes directions. Pour des raisons pratiques, on peut faire tourner l'échantillon ou, en même temps, le tube produisant les rayons X. Les solides cristallins sont caractérisés par la répartition tri-périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée est constituée de plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires h, k, l. Les faisceaux de rayons X monochromatiques et parallèles, qui frappent le cristal, sont diffractés dans une direction donnée par chacune des familles de plans réticulaires à chaque fois que la condition de Bragg est vérifiée $(2d\sin(\theta) = n\,\lambda)$. Lorsque les rayons X, comme toute onde électromagnétique, interagissent avec le matériau, ils provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau des atomes. Ces oscillations induites provoquent une réémission de l'onde électromagnétique de même fréquence. La longueur d'onde des rayons X est de l'ordre de grandeur de la distance interatomique. Les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives (Figure 4-20a) puis destructives (Figure 4-20b). Les interférences constructives ont lieu lorsque les ondes diffusées par deux éléments sont en phase, ce qui donne lieu à un signal de diffraction. Les interférences destructives ne donnent pas de signal.

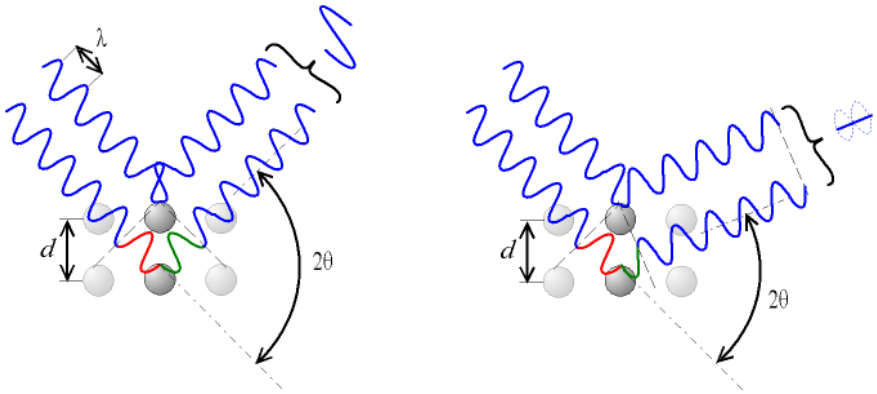


Figure 4-20 Représentation des interférences constructives (à gauche) et destructive (à droite)

La Figure 4-21 représente les rayons diffractés, selon l'angle de l'échantillon par rapport aux rayons X. Nous pouvons ainsi déterminer les distances entre les plans et leurs orientations.

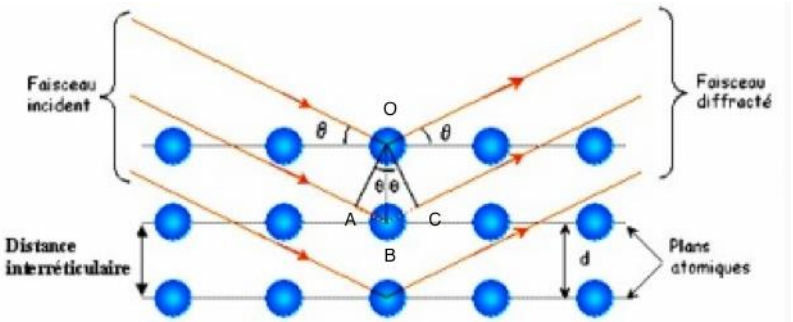


Figure 4-21– Représentation du faisceau de rayons X arrivant sur les plans

La différence de marche entre 2 plans consécutifs est égale à $AB + BC$. Par la trigonométrie, on a

$$AB = BC = OBsin(\theta)$$

donc

$$AB + BC = 2\ OB\ sin(\theta)$$

or $OB = d$ la distance inter-réticulaire.

Or $AB + BC$ doit être égale à un multiple entier de la longueur d'onde λ,

soit $AB + BC = n\lambda$.

On a donc la condition de Bragg :

$$n\lambda = 2d\ \sin(\theta)$$

Les intensités des raies diffractées peuvent être calculées pour une structure cristalline connue.

4.3.1.1 Le montage poudre

Les diffractomètres conventionnels sont composés d'un tube à rayons X, d'un goniomètre d'un système de fente et d'un détecteur. Le faisceau issu du tube à rayons X est focalisé sur l'échantillon s'il existe des plans inter-réticulaires d'espacement d correspond à l'angle θ formé par le faisceau incident et l'échantillon. Ce rayonnement diffracté converge en un point situé sur le cercle de focalisation. Un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide du goniomètre, nommé θ-2θ, où l'échantillon plan effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire θ alors que le détecteur et sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation tournent autour de l'échantillon à une vitesse de 2θ.

4.3.2 Les spectres obtenus

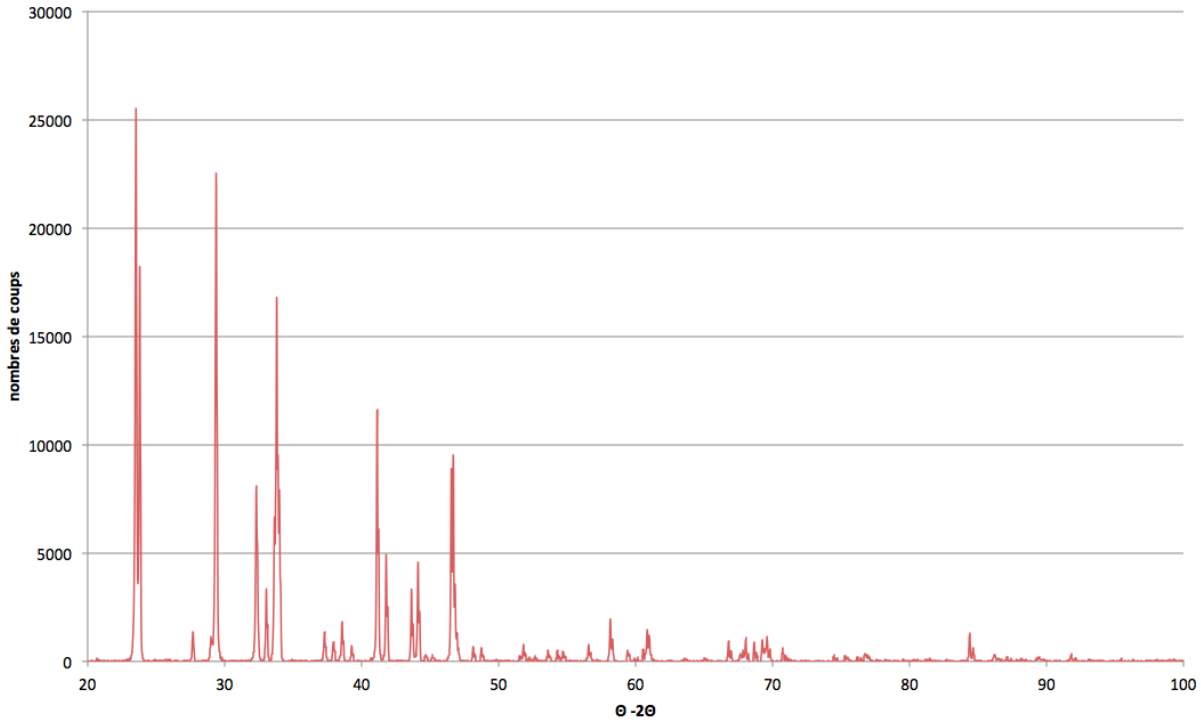


Figure 4-22 Représentation du spectre de DRX obtenus sur les sels fondus du nitrate de potassium

Les mesures réalisées ont été faites sur les sels fondus de KNO_3. Après refroidissement, ils ont recristallisé permettant ainsi leur étude par cette technique. Le spectre (Figure 4-22) montre le spectre obtenu pour un sel fondu de KNO_3 après un échange. Les spectres de DRX présentent le nombre de coups pour chaque angle mesuré (Θ-2Θ), avec des pics caractéristiques des plans réticulaires du matériau étudié. Le spectre de DRX du KNO_3 donne un certain nombre d'angles caractéristiques des plans hkl, avec un nombre de coup plus élevé pour les petits angles (en dessous de 50 Θ-2Θ). Chaque structure cristalline est enregistrée dans une base de données. Cette dernière contient toutes les caractéristiques relatives aux différentes structures cristallines et leurs paramètres cristallins.

4.4 Conclusion

Ce chapitre expose les différents outils de caractérisation utilisés dans ce travail, avec leur principe de fonctionnement. La microscopie électronique à balayage couplée à une analyse EDS permet de suivre l'évolution de la composition du verre à partir de sa surface. Cette technique permet donc d'étudier la cinétique de l'échange ionique. La spectroscopie infrarouge met en évidence l'évolution structurale du matériau lorsque les ions K^+, de rayon ionique plus grand, viennent remplacer les ions Na^+. Elle donne une information surfacique de l'évolution structurale du

verre. Pour finir, la DRX sur les sels sert à vérifier l'état du bain et le non changement des conditions expérimentales, c'est-à-dire que le bain reste bien un « réservoir » infini d'ions K^+.

Conclusion

L'échange ionique est un procédé expérimental qui a beaucoup évolué depuis sa découverte. Dans cette partie, il a été question de détailler le procédé expérimental qui a été appliqué au cours de ce travail afin de conserver les mêmes conditions expérimentales. Les sels de KNO_3 pur sont préalablement fondus et refroidis avant le tout premier échange. Les verres de type silico-sodo-calcique, des verres commerciaux, les plus répandus, ont été choisis pour leur faible coût de revient et leur abondance d'utilisation dans notre société actuelle. De plus, des verres synthétisés ont été utilisés. Ces verres (un binaire et un ternaire) permettent de mettre en évidence l'influence de la composition, en supprimant les éléments secondaires, lors du processus de diffusion des ions K^+ pendant l'échange ionique. La seconde partie a été consacrée aux différents outils de caractérisation employés au cours de cette thèse pour comprendre le processus de diffusion et sa cinétique grâce à l'analyse EDS couplée à la microscopie électronique à balayage. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet de comprendre comment évolue la structure du verre après un échange ionique. Cette technique permet de suivre l'évolution des modes d'élongation symétriques et asymétriques des modes Q^n de tétraèdres de silice avec la création des oxygènes non pontants au passage des ions K^+ qui pénètrent la structure. Elle donne une information surfacique des modes de vibrations d'élongation de ces tétraèdres de silice, composant la structure désordonnée du verre.

Partie 3 : Les résultats expérimentaux

Introduction

La trempe chimique ou échange ionique au potassium est une technique qui permet de donner au verre une meilleure résistance mécanique, par la substitution d'ions de plus grand rayon ionique issus d'un bain de sels fondus. Dans un premier temps, il sera question d'étudier les sels fondus et comment ils évoluent avec l'échange ionique. Dans un deuxième temps, il sera question d'étudier la cinétique de l'échange en fonction des paramètres de trempe (temps, température et composition verrière). Dans cette étude, les verres utilisés sont soit des verres commerciaux silico-sodo-calciques, lame de microscope et Planilux, soit des verres expérimentaux synthétisés, binaires (silice-sodium) et ternaires (silice-sodium-alumine). Les compositions générales (en % molaires) sont exposées dans le Tableau 0-1. Ce tableau contient également les taux d'oxydes formateurs, intermédiaires et modificateurs ainsi que le nombre d'éléments pour chaque type d'oxyde. Dans un troisième temps, il sera question d'étudier les modifications structurales des verres commerciaux. Lors de la trempe les ions Na^+ sont remplacés par des ions K^+, plus gros, qui se diffusent au sein de la matrice vitreuse. Comment celle-ci s'adapte-t-elle au passage des ions en fonction des paramètres temporels et thermiques de la trempe chimique ? Ces modifications structurales sont étudiées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion, qui donnera une information plutôt surfacique selon les nombres d'onde analysés.

		Verres commerciaux		Verres expérimentaux	
		Lame de microscope	Planilux	Binaire	Ternaire
SiO_2		72,20	71,18	80	60
Na_2O		14,30	12,69	20	25
K_2O		1,20			
Al_2O_3		1,20	0,46		15
MgO		4,30	5,58		
CaO		6,40	9,70		
Total impuretés		0,40	0,39		
Total Alcalins		15,50	12,69	20	25
Total alcalino-terreux		10,70	15,28	0	0
Formateurs	Total	72,20	71,18	80	60
	Nombre	1	1	1	1
Intermédiaires	Total	1,20	0,46	0	15
	Nombre	1	1	0	1
Modificateurs	Total	26,20	27,97	20	25
	Nombre	4	3	1	1

Tableau 0-1 Concentration des verres employés (en % molaires) avec le nombre et le taux des différents oxydes.

5 Étude des sels fondus

Dans l'échange ionique au potassium, les verres sont immergés dans des sels de nitrate de potassium purs (KNO_3 pur a 99,9%). L'hypothèse faite, dans la résolution des équations de Fick, est de considérer ce bain de sels fondus comme un milieu infini, c'est-à-dire la quantité d'ions potassium du réservoir est estimée infinie devant la quantité d'ions sodium contenue dans les verres et qui se diffuse à l'intérieur de ce dernier. Afin de vérifier si cette hypothèse est toujours valable après de multiples échanges, différentes techniques ont été employées que nous allons voir dans les paragraphes qui suivent.

5.1 Étude de la température de refroidissement des sels

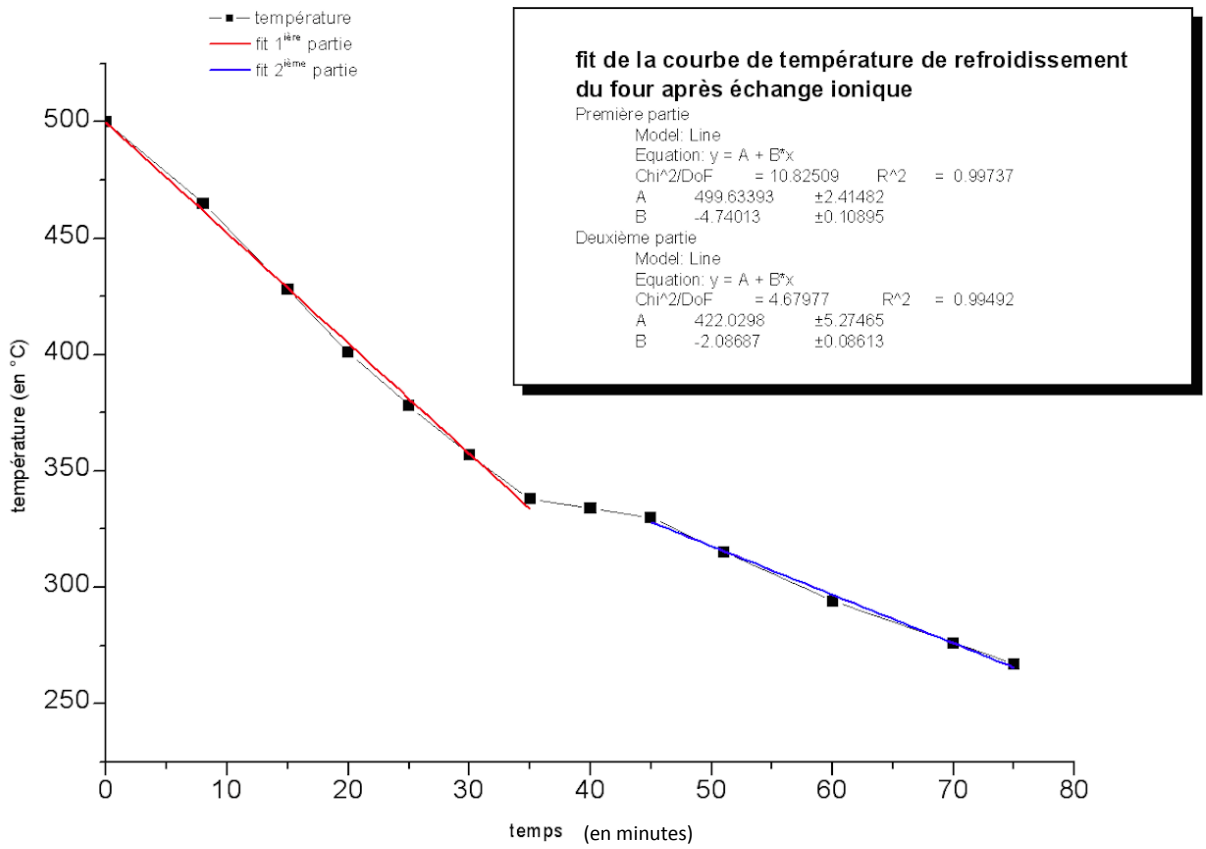


Figure 5-1 Évolution de la température des sels de nitrate de potassium après échange en fonction du temps

La première méthode consiste à suivre l'évolution de la température des sels en fin de la procédure de trempe chimique La Figure 5-1 montre l'évolution de la température des sels de KNO_3, ayant subi une cinquantaine d'heures d'échanges. La courbe se décompose en 3 parties de pentes

différentes, dont l'une a un coefficient directeur quasi nul compris entre une température de 340 et 330°C sur une dizaine de minutes. Cet intervalle de température correspond à la température de changement d'état des sels de nitrate de potassium ne contenant qu'une quantité négligeable de sodium. D'après la fiche technique du produit (128), les sels de nitrate de potassium pur ont une température de fusion à 334°C. Puisque dans cet intervalle de température d'une dizaine de minute, la température n'évolue pas et correspond à celle de fusion des sels de KNO_3 pur, le taux de sodium relargué par le verre est négligeable et le réservoir d'ions K^+ est toujours considéré comme infini. Ainsi le bain peut être utilisé pour une succession d'échanges correspondant sans changement des conditions appliquées.

L'étude de la température de refroidissement des sels avec la connaissance de la température de changements d'état permet de vérifier l'hypothèse que le bain des KNO_3 peut toujours être considéré comme un réservoir infini. Une autre technique est utilisée sur les sels fondus : la diffraction des rayons X. Elle permet également de vérifier la composition des sels fondus.

5.2 La Diffraction de rayons X

La seconde technique pour analyser les sels fondus est la diffraction des rayons X. Les sels de KNO_3 ont une structure cristalline qui leur permet d'être étudiés par ce procédé. La base de données (129) adjacentes au logiciel de mesure de l'appareil donne pour le cristal de KNO_3 une structure orthorhombique dont les paramètres de mailles sont : a=10,8250Å, b=18,3510Å et c=6,4350Å et elle appartient au groupe d'espace Cmc21 de groupe n°36.

La

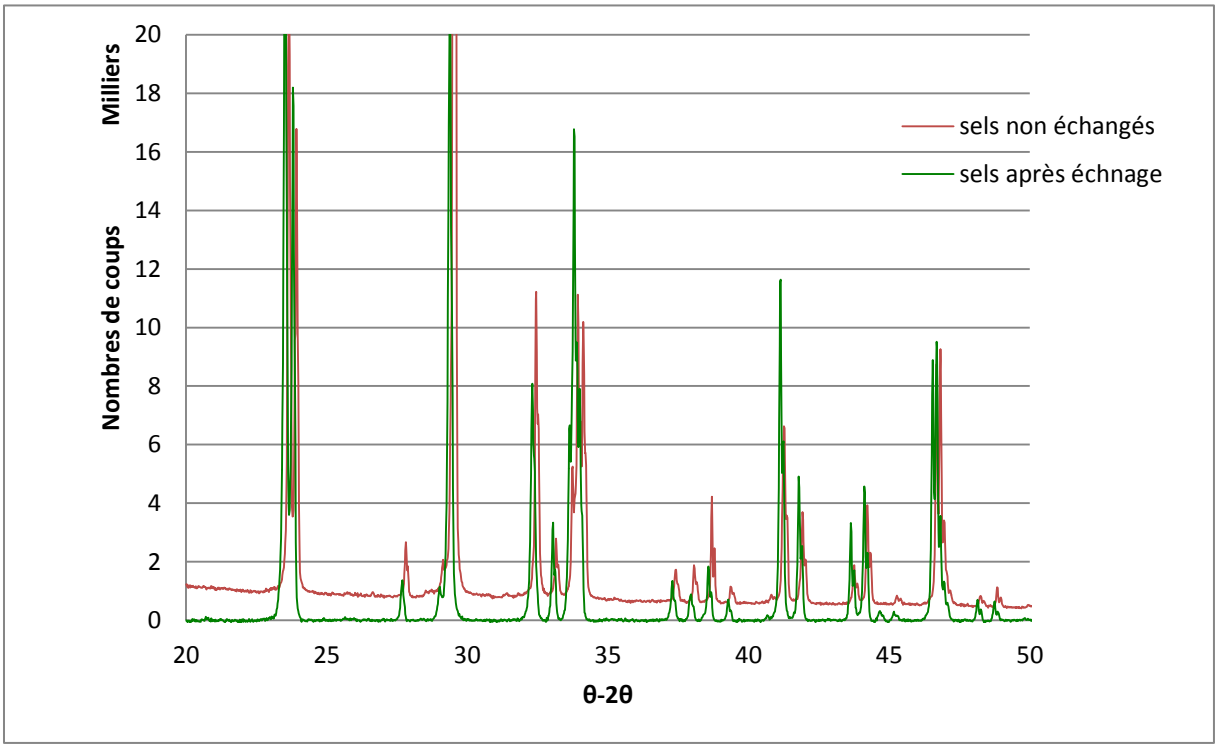


Figure 5-2 compare les spectres de diffractions des rayons X des sels non échangés (des sels de KNO_3 ayant été fondus) et des sels ayant été utilisés pendant 50h avec des verres sodo-silicatés. Lors de l'échange ionique, les ions K^+ du bain pénètrent et se diffusent dans le verre alors que les ions Na^+ du verre pénètrent et se diffusent au sein du bain. La majorité des pics correspondant aux sels de KNO_3 se retrouvent dans les sels récupérés après échange, même s'il existe un décalage des pics entre les sels non échangés et les sels échangés. Donc, les sels de KNO_3 ne sont pas modifiés par l'échange et l'hypothèse qui a été faite, celle de considérer le potassium comme un réservoir infini devant la quantité de sodium, est vérifiée et permet de réaliser une succession d'échanges ioniques avec le même bain.

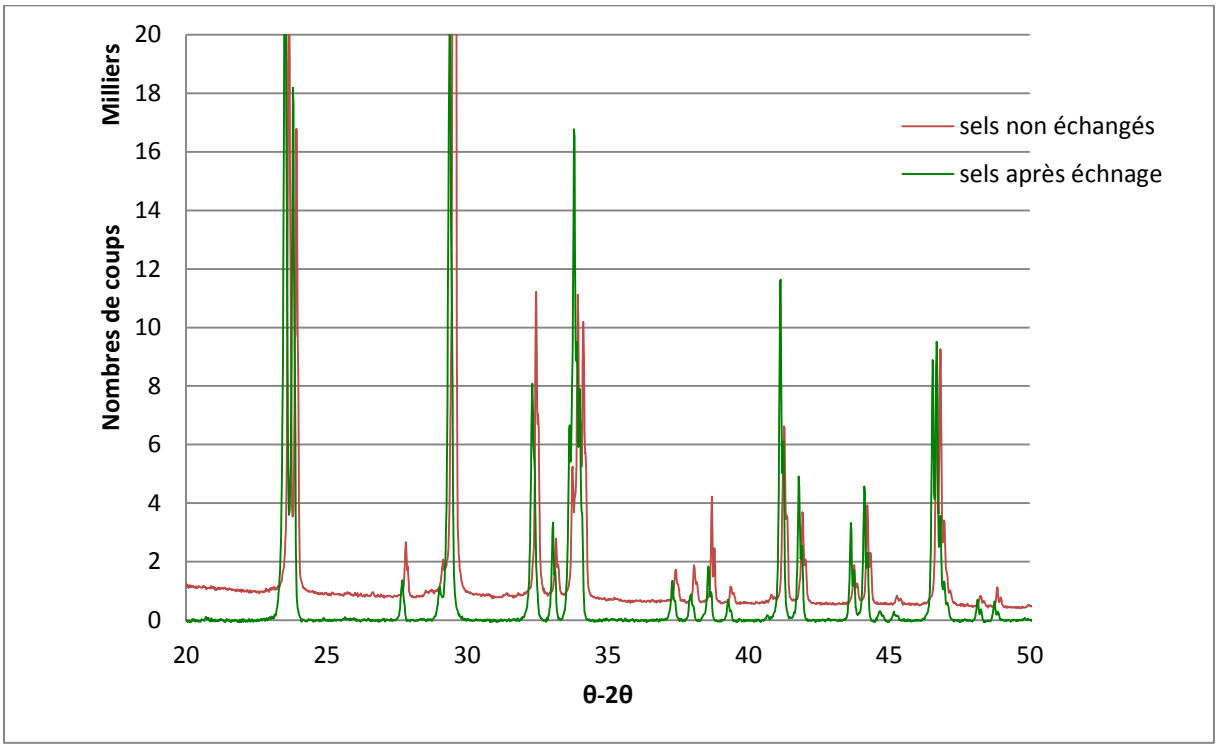


Figure 5-2 Spectre de diffraction des rayons X pour les poudres de KNO_3 vierges et après échange

5.3 Conclusion

L'étude des sels fondus de KNO_3 pur, par l'étude de la température et en diffraction des rayons X, a permis de vérifier l'hypothèse des conditions d'utilisation des équations de Fick. Le procédé d'échange ionique permet d'introduire des ions K^+ au sein de verre et d'éjecter des ions Na^+. Ces derniers se retrouvent alors dans le bain. L'étude du refroidissement des sels montre un palier de température à 334°C, caractéristique du changement de phase des sels de potassium. La diffraction des rayons X avant et après échange montre des spectres de poudre identiques. Ainsi, la trempe successive des verres dans les sels de KNO_3 est possible et ce réservoir d'ions est considéré comme infini devant la quantité d'ions Na^+ éjectés du verre.

La première étude s'est intéressée aux sels fondus et s'est attachée à vérifier que le bain soit toujours un réservoir infini d'ions K^+. La suite de l'étude traitera du verre avec tout d'abord une caractérisation cinétique du procédé puis une caractérisation structurale du matériau échangé dans différentes conditions d'immersions.

6 La cinétique de l'échange

Introduction

Les ions K^+ migrent et se diffusent au sein de la matrice vitreuse. Le déplacement de ces ions est possible grâce à la création d'un gradient de concentration. Ce dernier nait lors de la mise en contact du verre avec les sels fondus. Les caractéristiques thermiques et temporelles de traitement, mais également la composition verrière, impactent la mobilité des ions et modifient la cinétique de l'échange. L'étude cinétique de l'échange ionique passe par l'étude de la concentration des ions migrants en fonction de la distance. Schulze (55) est le premier à avoir étudié la diffusion à partir d'un bain de sels fondus, de manière quantitative, bien que la diffusion ait déjà été signalée précédemment. Pour étudier la diffusion, il a établi plusieurs méthodes à partir de verres de sodium dans un bain de nitrate d'argent ($AgNO_3$). Ces méthodes sont encore utilisées de nos jours et applicables à de nombreux types d'échanges ioniques. La première méthode qu'il a développée consiste à étudier l'évolution de changement de poids du verre après avoir subi une trempe. La deuxième utilise la spectrométrie et la spectroscopie. La troisième se sert des modifications de conductivités électriques. En effet, lors de l'échange, la composition ionique du verre change à cause des mobilités des espèces diffusantes qui ne sont, généralement, pas égales. La quatrième méthode, qu'il a développée, est l'étude des déformations mécaniques. La dernière, celle utilisée dans cette étude, consiste à suivre l'évolution de la concentration des éléments en fonction de la position à partir de la surface du matériau, à l'aide d'une analyse EDS au MEB ou l'utilisation du SIMS comme Gonella (70). La diffusion des ions K^+ au sein du verre est régie par les équations de Fick (Eq 2-3 à 2-5)

Dans le procédé d'immersion des verres dans les sels fondus, le bain est considéré comme un réservoir infini de l'espèce diffusante. Les études précédentes ont montré que, dans le cas de la diffusion des ions au sein du verre, la concentration des ions en fonction du temps et de la distance par rapport à la surface est régie par l'équation $c(x;t) = c_0\ ercf\ (\frac{x}{2\sqrt{D\ t}})$(Eq 2-6).

L'analyse EDS, réalisée au MEB, donne, à chaque point de mesure, une information locale de la stœchiométrie des éléments du verre par rapport à l'oxygène. Cette mesure permet de suivre l'évolution de la concentration des composants du verre à partir de sa surface et d'évaluer la cinétique de l'échange.

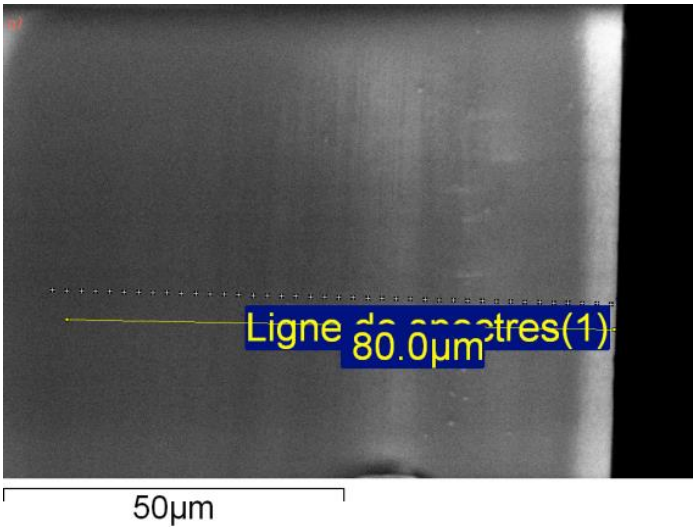


Figure 6-1 image MEB de la section coupe d'un verre avec positionnement des points d'analyse

La Figure 6-1 représente une image MEB de la coupe transversale d'un échantillon de verre échangé dans un bain de KNO_3, avec la ligne de spectres composée d'au moins 20 points de mesure, espacés de 2 µm afin de respecter la poire d'interaction du faisceau d'électron (de $1\mu m^3$ environ).

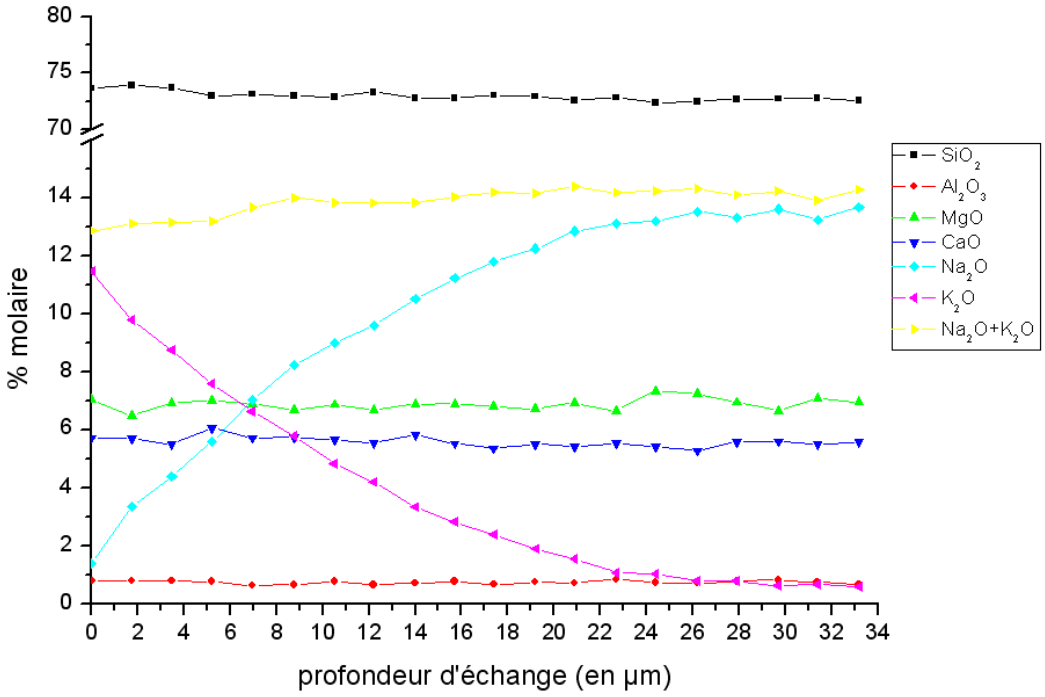


Figure 6-2 Profil de concentration pour la lame de microscope échangée 8h à 450°C

La Figure 6-2 représente l'évolution de la concentration du verre aux points de mesure affichés sur la Figure 6-1. Lors de la mise en contact du verre avec les sels fondus, un gradient de

concentration nait entre les ions alcalins du verre, les ions Na^+, et les ions alcalins du bain, les ions K^+. Ce gradient de concentration permet aux ions de se déplacer et se diffuser au sein de la matrice vitreuse et du bain de sels fondus, selon

$$Na^+_{verre} + K^+_{bain} \rightarrow Na^+_{bain} + K^+_{verre}$$

Eq 6-1

Il agit sur les ions Na^+ selon la règle de sélectivité (Eq 2-2). Les cations Ca^{2+} et Mg^{2+} peuvent participer mais dans d'autres types d'échanges ioniques, comme les échanges par cémentation. La sélection des ions mobiles est vérifiée par l'étude des profils de concentration. Tous les éléments composant le verre (SiO_2—Al_2O_3—MgO—CaO) restent constants. Seules les concentrations de Na_2O et K_2O évoluent avec la profondeur d'échange. Ceci confirme que l'échange a uniquement lieu entre les ions Na^+ du verre et les ions K^+ du bain. Pour ces éléments, les profils de concentrations s'opposent. Celui du sodium croit à partir de la surface du verre alors que celui du potassium décroit. Les ions K^+ viennent remplacer progressivement les ions Na^+ du verre, qui sont alors éjectés du matériau vers les sels fondus. Cette évolution de concentration des alcalins permet, comme l'a dit Varshenya (96), de considérer le verre comme une succession d'épaisseurs de verres d'alcalins mixtes dont leurs concentrations alcalines varient graduellement d'une épaisseur à une autre.

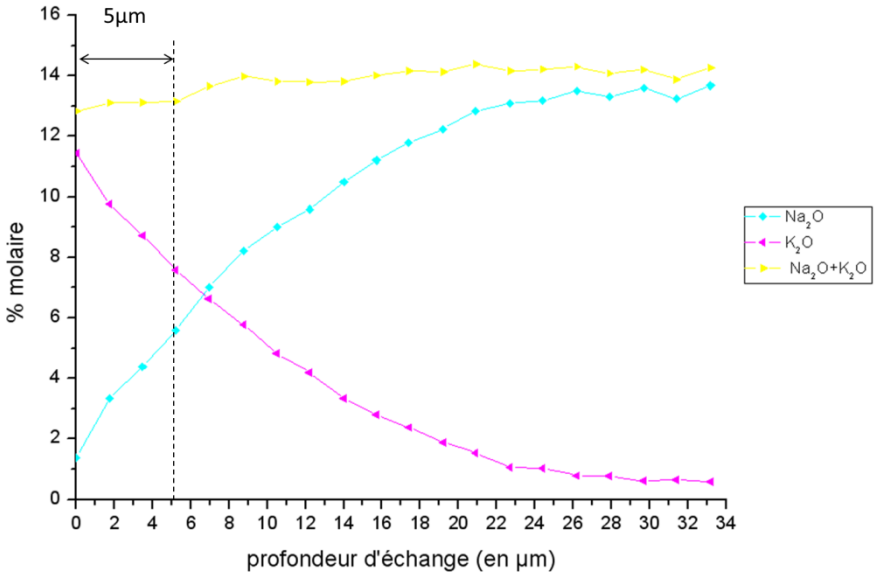


Figure 6-3 Profil de concentration des alcalins pour la lame de microscope échangés 8h à 450°C

La concentration totale des alcalins est représentée sur la Figure 6-3. La courbe de concentration peut-être décomposée en deux parties. La première est à l'extrême surface (environ

5µm) et la seconde est le cœur du verre. Sur cette première épaisseur, la concentration alcaline croit puis elle est constante dans un deuxième temps. Cette première partie montre un manque de charges positives avec moins d'ions Na^+ qui sortent que d'ions K^+ qui rentrent. Ce manque est contradictoire avec l'électro-neutralité du matériau. En revanche, dans la partie centrale du verre, la concentration est constante. C'est le signe que l'échange est réalisé entre un ion Na^+ qui sort et un ion K^+ qui rentre et il y a préservation de l'électro-neutralité du matériau. L'absence d'électro-neutralité à l'approche de la surface sera commentée dans la partie liée à l'étude structurale du matériau par la spectroscopie infrarouge en réflexion.

Les différents échanges ont été réalisés à des températures, des temps d'immersion différents et pour des compositions de verres différentes. Tous ces paramètres influent sur le processus de diffusion des ions au sein de la matrice vitreuse, laissant plus ou moins les ions K^+ pénétrer dans le verre. Dans un premier temps, il sera question d'étudier l'influence de la composition sur les profils de diffusion. L'étude portera, ensuite, sur les verres commerciaux, qui contrairement aux verres expérimentaux synthétisés, ont pu être échangés à différents temps et différentes températures. Le faible nombre d'échantillons de verres synthétisés a limité le nombre d'échanges.

6.1 Influence de la composition du verre

Les échanges ioniques ont été réalisés sur différentes compositions verrières. Les verres commerciaux, des verres silico-sodo-calcique, de type lame de microscope et Planilux, ont été choisis pour leurs faibles coûts de revient et pour leurs utilisations larges et compatibles avec ce procédé de trempe chimique. Le problème de ces verres est qu'ils sont composés d'une multitude d'éléments (SiO_2-Na_2O-K_2O-Al_2O_3-CaO-MgO…). Cette multitude d'éléments joue un rôle dans le processus de diffusion des ions. Afin de comprendre l'impact de cette multitude d'éléments, sur le processus de diffusion des ions K^+ au sein de la matrice vitreuse, des verres binaires (SiO_2-Na_2O) et ternaires (SiO_2-Na_2O-Al_2O_3) ont été synthétisés. Ces verres suppriment l'impact des alcalino-terreux et permettent de mettre en évidence l'action du taux de sodium présent, qui accorde davantage de substitution (le taux de Na_2O passe de 13% molaire à 20 et 25% dans les verres synthétisés). Ils permettent, également, de mettre en évidence l'impact de l'alumine sur le processus de diffusion des ions au sein

du verre. L'alumine est un élément qui favorise la mobilité des ions au sein de la structure silicatée, grâce à la force d'attraction moins importante de l'oxygène par rapport à une liaison Si—O qui sera plus difficile à casser. Les prochains paragraphes détailleront l'influence de la composition sur le processus de diffusion entre les verres commerciaux d'une part et entre les verres synthétisés, d'autre part. Ensuite, le troisième paragraphe comparera dans les mêmes conditions d'échanges, l'influence des quatre compositions.

6.1.1 Les verres commerciaux

Les deux verres commerciaux sont deux verres de composition similaires. Ils possèdent un taux de silice, l'élément formateur de réseau, de 71% molaire, néanmoins ils ont des taux d'alcalins et d'alcalino-terreux, respectivement de 15,50% et 10,70% pour la lame de microscope et de 12,69 et de 15,28 pour le verre Planilux, qui diffèrent et qui jouent sur la diffusion des ions K^+ au sein de la matrice vitreuse. La Figure 6-4 montre le profil de diffusion de la lame de microscope et du verre Planilux échangés à 450°C pendant 50h. Par souci de ne pas impliquer l'étain, les profils de diffusion ont été mesurés sur la face atmosphérique du verre Planilux, c'est-à-dire la face sans étain.

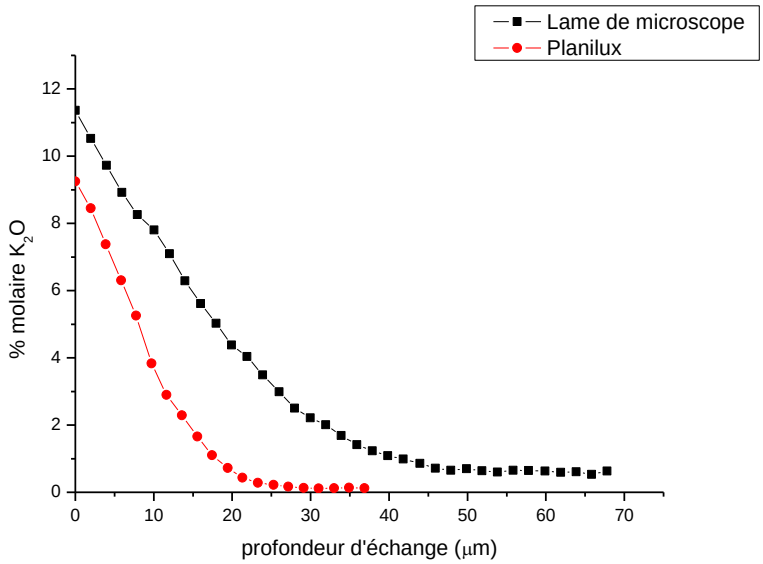


Figure 6-4 Profil de concentration des verres commerciaux échangés à 450°c pendant 50h

Dans les mêmes conditions expérimentales, les ions K^+ pénètrent plus profondément dans la lame de microscope (45µm) que dans le verre Planilux (25µm). Une différence de l'ordre de 20µm est constatée. Le verre Planilux contient moins de sodium que la lame (1,6% de moins). Il a donc moins

de possibilité d'échanger des ions Na^+ par des ions K^+. De plus, la lame contient déjà du potassium (1,2% molaire), ce qui en fait un verre d'alcalin mixte. Cette mixité joue sur la diffusion des ions au sein du verre. L'augmentation du taux d'alcalin réduit leur mobilité (82). De plus, la concentration d'alcalino-terreux agit sur la diffusion. La lame de microscope en contient 10.70% molaire (4.3% MgO et 6.40% CaO) alors que le Planilux en contient 15.28% (respectivement 5.5% et 9.7%). La présence de ces éléments réduit la mobilité des ions au sein de la matrice vitreuse. Cette réduction de mobilité vient de la taille des cations divalents. Elle entraine un effet d'intensité de champ du cation sur la polarisabilité de l'oxygène. Dans les mêmes conditions d'immersions, la substitution des ions Na^+ par les ions K^+ est, ainsi, réduite dans le cas du Planilux par rapport à la lame de microscope. Les ions K^+ pénètrent, par conséquent, moins profondément au sein de la structure vitreuse du verre Planilux.

Ces deux verres ont des compositions complexes, qui jouent sur le phénomène de diffusion. L'emploi de verres synthétisés, binaire et ternaire, simplifie la composition mais comment la diffusion se fait-elle au sein de ces verres ?

6.1.2 Les verres expérimentaux

L'emploi de verres expérimentaux est utilisé pour " simplifier " la composition verrière et leur structure. Le verre binaire, composé uniquement de silice et d'oxyde de sodium, permet de voir l'influence de la substitution des ions Na+ par des ions K^+ dans des verres dépourvu d'éléments n'intervenants pas dans le processus d'échange ionique. Le verre ternaire permet de justifier l'influence de l'alumine lors du processus d'échange ionique. Les échanges ont été réalisés à 450 et 475°C pendant 50h. La Figure 6-5 montre les profils de diffusions des verres expérimentaux. Pour ces verres, la casse par amorce de rupture est difficile. La température influence le profil de diffusion des ions K^+ au sein du verre. Une augmentation de température de 25°C, passant de 450 à 475°C, entraine une augmentation d'environ 200µm de la profondeur d'échange, passant de 350 à 550µm, avec une concentration surfacique constante. Le verre ternaire contient 25% molaire de sodium alors que le verre binaire n'en contient que 20%. Le profil de concentration décroit rapidement pour une immersion à 450°C.

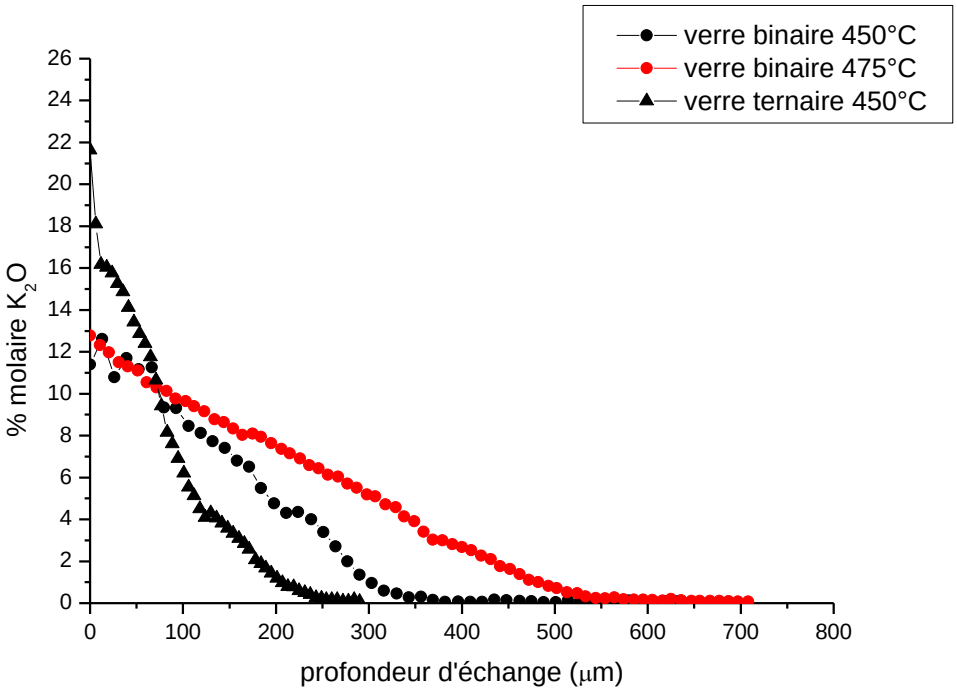


Figure 6-5 Profils de diffusion des verres expérimentaux immergés pendant 50h à 450 et 475°C

À 450°C, les ions K^+ pénètrent moins profondément dans le verre ternaire que dans le verre binaire. Les profondeurs d'échange sont, respectivement, de 250µm et de 350µm. Dans les mêmes conditions d'immersions (450°C pendant 50h), la différence de 100µm d'échange s'explique par la composition du verre. Le verre binaire a moins de Na_2O que le verre ternaire (5% en moins). Par conséquent, le nombre de sites possibles pouvant être substitué par des ions K^+ est inférieur. Mais, la quantité de potassium entrée au sein du verre binaire est supérieure à celle du verre ternaire. Les autres éléments (silice alumine) interviennent. Le taux de silice est de 80% dans le verre binaire contre 60% dans le verre ternaire. Mais ce dernier contient 15% d'alumine, qui est considéré ici comme un formateur de réseau, car le rapport $\frac{[Na_2O]}{[Al_2O_3]} = 1.67 > 1$. Donc le verre ternaire est composé de 75% d'oxyde formateur de réseau. De plus, l'alumine est un élément qui favorise la mobilité des ions au sein de la matrice vitreuse. Les liaisons Na^+ avec les tétraèdres d'alumine ont une énergie plus faible que lorsque les ions Na^+ sont liés aux tétraèdres de silice. Ainsi la mobilité des ions Na^+ augmente et facilite l'échange (113). Pour Hair et ses collaborateurs (130) quand le rapport de concentration $\frac{[Na_2O]}{[Al_2O_3]} > 1$, l'augmentation de la concentration de Na^+ affaiblit les emplacements au profit des ions K^+. Mais, ici, les ions K^+ se propagent moins au cœur du réseau silicaté dans le verre ternaire que dans le verre binaire. Il est, également, possible de supposer que la structure joue un rôle dans la diffusion des ions K^+. La structure du verre binaire peut être composée de canaux de

percolation riche en modificateurs de réseau. Ces canaux permettraient de facilité la diffusion des ions au sein de la structure silicatée du verre.

Après avoir comparé séparément les deux types de verres, il sera questions de comparer l'influence de la composition de ces quatre verres sur la diffusion des ions K^+ dans les mêmes conditions d'immersions (50h à 450°C).

6.1.3 Les 4 verres utilisés

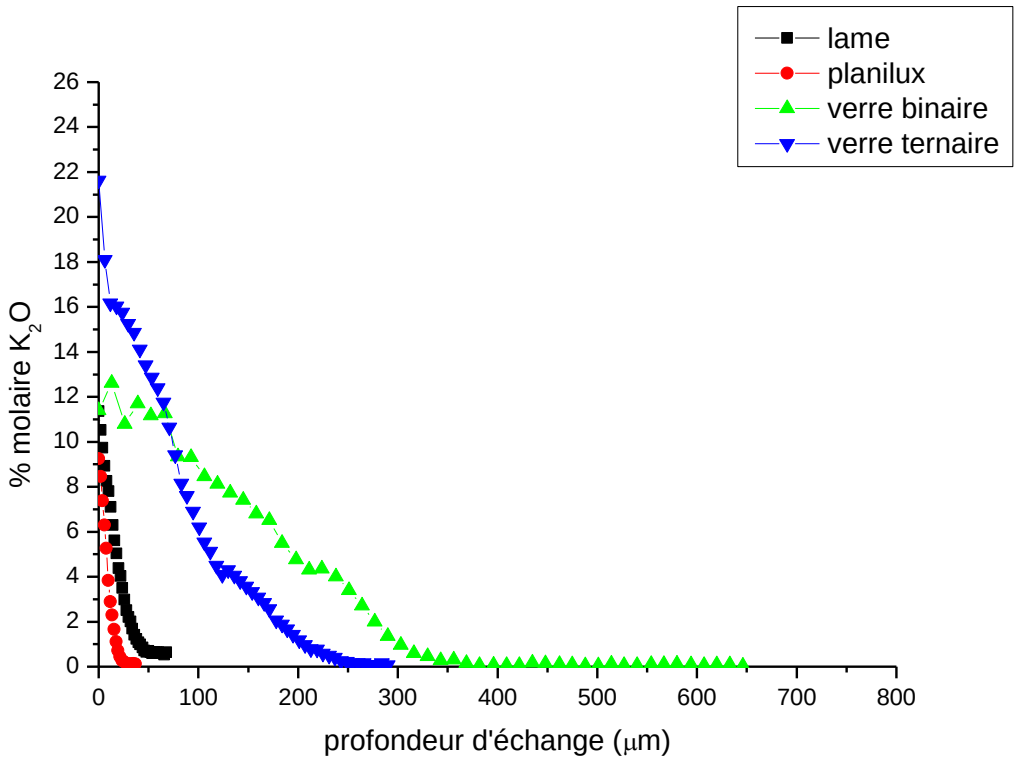


Figure 6-6 Influence du verre sur les profils de diffusion du potassium sur les verres échangés pendant 50h à 450 °C

La Figure 6-6 présente le profil de concentration de K_2O en fonction de la position à partir de la surface du verre pour les quatre verres traités dans les mêmes conditions expérimentales (450°C pendant 50h). Elle présente une importante différence de diffusion entre les verres expérimentaux et les verres commerciaux. Les verres expérimentaux possèdent une zone d'échange d'au moins 250µm alors que les verres commerciaux peinent à obtenir 50µm d'échange. La synthèse des verres commerciaux nécessite de nombreux composants, afin de faciliter la conception du verre, en abaissant la température de travail, et en lui donnant certaines propriétés. Cette augmentation du nombre d'éléments se fait au détriment de la diffusion des ions K^+ au sein de la matrice vitreuse. En effet, les cations divalents, Mg^{2+} ($r_{Mg^{2+}} = 72pm$) et Ca^{2+} ($r_{Ca^{2+}} = 100pm$), sont responsables de

cette différence de diffusion. La grandeur du cation divalent réduit la mobilité des ions Na^+ ceci à cause de l'effet de champ du cation sur la polarisabilité des ions oxygènes. Le verre Planilux contenant, respectivement, 5,6% et 9,7% molaire de MgO et CaO permet une diffusion moindre que dans les lames de microscope et bien moindre que dans les verres expérimentaux exemptés de ces éléments.

Dans ce paragraphe, il a été mis en évidence l'impact de la composition sur le processus de diffusion, dans les mêmes conditions d'immersion. Le procédé d'échange ionique permet de faire pénétrer d'avantage d'ions K^+ au sein de la matrice vitreuse dans les verres synthétisés que dans les verres commerciaux. Entre ces verres, la différence de l'épaisseur d'échange est de l'ordre de 200µm. Cette variation est liée au taux d'alcalino-terreux. Ils entrainent un effet de champ d'intensité, qui bloque la diffusion des ions au sein de la matrice vitreuse. La différence d'épaisseur s'accroit avec l'augmentation de la concentration en calcium. Pour les verres synthétisés, la " simplification " de la composition, en réduisant le verre à formateur-ion mobile, pour permettre l'échange, permet d'introduire très profondément les ions K^+ au sein de la matrice vitreuse.

La suite de la caractérisation cinétique du procédé d'échange ionique traitera de l'étude des paramètres liés à la diffusion. Le faible nombre d'échantillons de verres synthétisés a limité le nombre d'échange dans différentes conditions de température et de temps. L'étude des coefficients de diffusion, des profondeurs d'échange et des taux en surface seront, ainsi, mis en évidence pour les verres silico-sodo-calciques commerciaux, pour des températures comprises entre 450 et 500°C et des temps d'immersions allant de 2 à 79h.

6.2 Les coefficients de diffusion

Au cours du chapitre sur l'état de l'art de l'échange ionique, il a été vu que la diffusion des ions au sein de la matrice vitreuse était régie par les lois de Fick, l'immersion du verre dans les sels fondus se traduit, donc, mathématiquement par les équations (Eq 2-3 : Eq2-5)

Ainsi la diffusion des ions au sein du verre suit l'équation : $C(x,t) = C_0\ ercf\left(\frac{x}{2\sqrt{D\,t}}\right)$ (Eq 2-6)

Grâce à cette équation et au logiciel de calcul « Origin » il est possible d'interpoler les résultats et d'établir le profil de diffusion des ions au sein du verre. Le paramètre temporel est le seul paramètre qui est fixe dans cette approximation car c'est le seul paramètre expérimental que nous contrôlons.

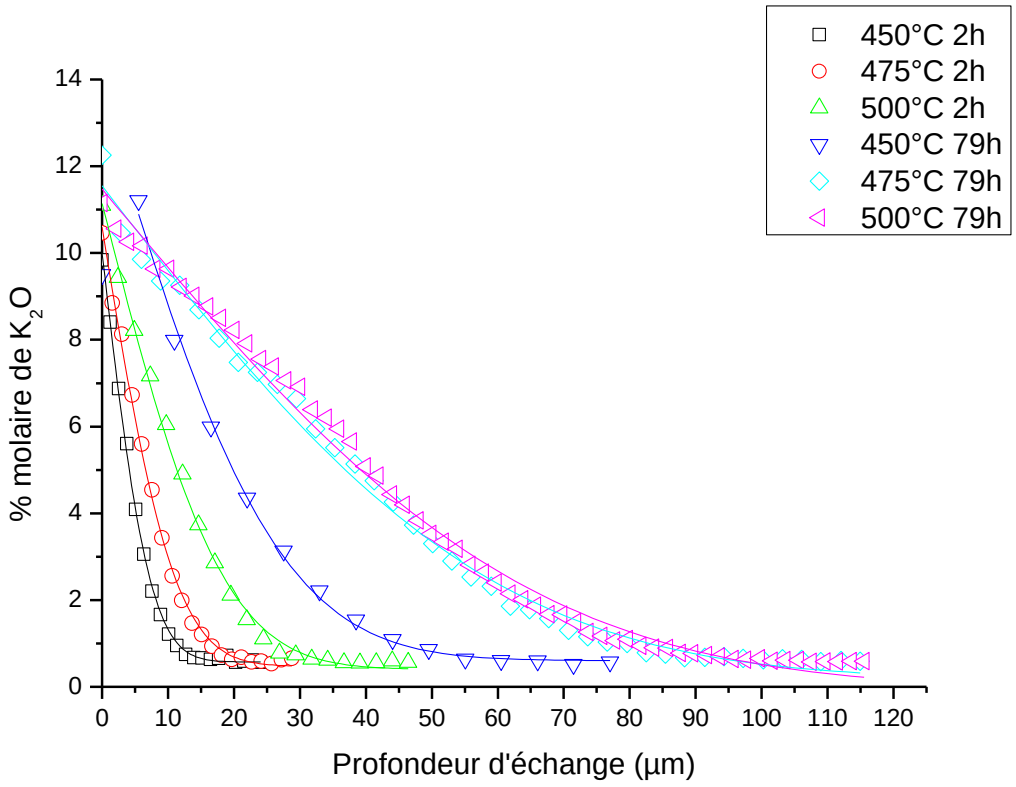


Figure 6-7 Profil théorique et expérimental pour différents temps et différentes températures. Pour la lame de microscope (symbole : profil expérimental, ligne continue : profil théorique)

La Figure 6-7 présente les profils expérimentaux et l'ajustement par l'équation 2-6 pour la lame de microscope pour deux temps et trois températures. Les profils théoriques suivent les profils expérimentaux de manière très évidente avec des valeurs de χ^2 et de R^2, respectivement, proche de 0 et de 1, prouvant la validité du modèle issu des équations de Fick. Toutefois, cette loi est limitée. L'élévation de la température et du temps modifient le profil de diffusion des ions et les fits ne vérifient plus exactement cette loi, car la température est de plus en plus proche de la température de transition vitreuse. Les profils suivent la même évolution, celle d'une source constante, ils ne changent pas en un profil lié à une source plane instantanée, où la concentration est constante sur les premiers microns du verre.

Le coefficient de diffusion révèle la plus ou moins grande facilité que les ions ont à se déplacer au sein de la matrice vitreuse. La procédure la plus commune pour déterminer les coefficients d'inter-diffusion consiste à utiliser l'approche de Boltzmann-Matano, c'est-à-dire en utilisant l'équation Eq 6-2, suggérée par Shen (99) et ses collaborateurs, ainsi que par Crank (93).

$$D(c) = \frac{1}{2t}\frac{dx}{dc}\int_0^c x\, dc$$

Eq 6-2

Dans cette équation, D dépend de la concentration de l'ion qui se diffuse mais il est indépendant du temps et de la température d'immersion. Dans cette étude, la méthode de Boltzmann-Matano n'a pas été utilisée. Les coefficients de diffusion ont été directement déduits de l'approximation des profils de diffusions par la solution des équations de Fick. Dans l'échange ionique, on ne parle pas de diffusion mais d'inter-diffusion. Lorsque le procédé d'échange est de 1 pour 1, le coefficient d'inter-diffusion est lié aux coefficients de diffusion et aux fractions molaires par l'équation 2-8. Chaque échantillon a subi plusieurs relevés de profils de concentration donnant plusieurs coefficients de diffusion. Pour chaque échantillon, les valeurs obtenues ont été moyennées. De plus, les valeurs ont été déterminées uniquement sur les verres commerciaux. L'interpolation des profils de concentrations sur les verres expérimentaux ne suivent pas la solution des équations données précédemment. Les valeurs des coefficients de diffusion obtenus varient entre 7.10^{-5} et $1{,}3.10^{-2}$ $\mu m^2.s^{-1}$. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par Stefan Karlsson (112) dans sa thèse, où il a effectué des échanges ioniques au potassium dans des bains mixtes de nitrate et de chlorure de potassium. Ainsi le bain n'a pas d'influence sur le processus d'échange ionique, dans les mêmes conditions d'échanges.

6.2.1 Influence du temps

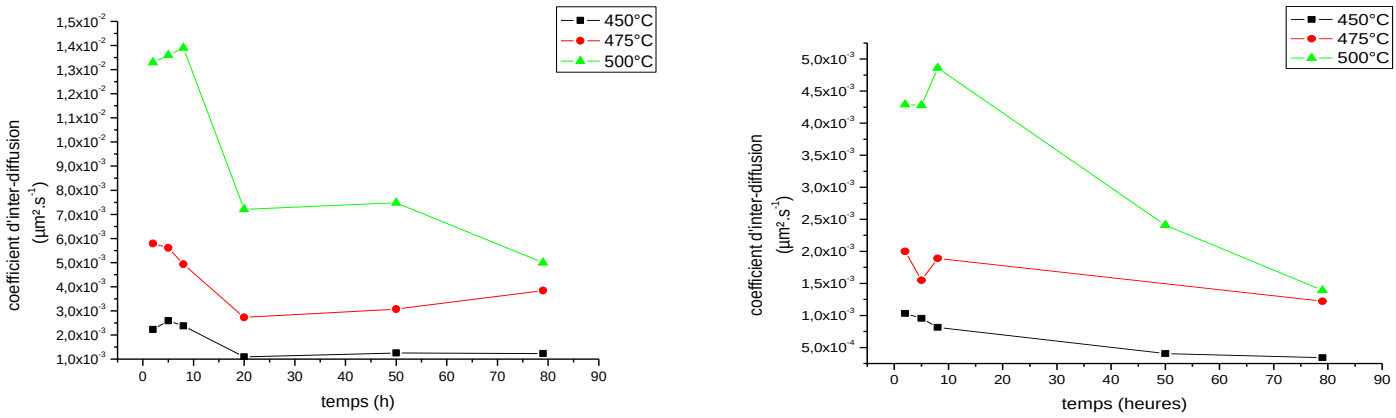


Figure 6-8 Influence du temps sur les coefficients d'interdiffusion pour la lame de microscope (à gauche) et le verre Planilux (à droite)

La Figure 6-8 montre l'évolution du coefficient d'inter-diffusion en fonction du temps d'immersion. La décroissance discontinue prouve la complexité de l'évolution du coefficient avec le temps de trempe, et en particulier pour un traitement à 500°C. Pour chaque température de traitement, le coefficient d'inter-diffusion évolue légèrement, de 1.10^{-3}µm².s^{-1}, jusqu'à 8h d'immersion puis il subit une importante chute, qui s'accentue avec l'augmentation de la température. L'augmentation du temps d'échange réduit la facilité de diffusion des ions K^+ au sein de la matrice vitreuse. À partir de 20h d'immersion à 500°C, la diffusion des ions K^+ au sein du verre (lame de microscope ou Planilux) se réduit de manière plus significative que pour les autres températures d'échanges, jusqu'à 7.10^{-3}µm².s^{-1} de perte. L'immersion longue à une température proche de la transition vitreuse peut réarranger la structure et modifier la diffusion en réduisant les facilités d'échanges des ions K^+ avec les ions Na^+.

6.2.2 Influence de la température

Les échanges ioniques ont été réalisés en modifiant la température de l'échange. Ce paramètre influe sur la cinétique de l'échange. La Figure 6-9 représente l'évolution du coefficient d'inter-diffusion en fonction de la température de traitement.

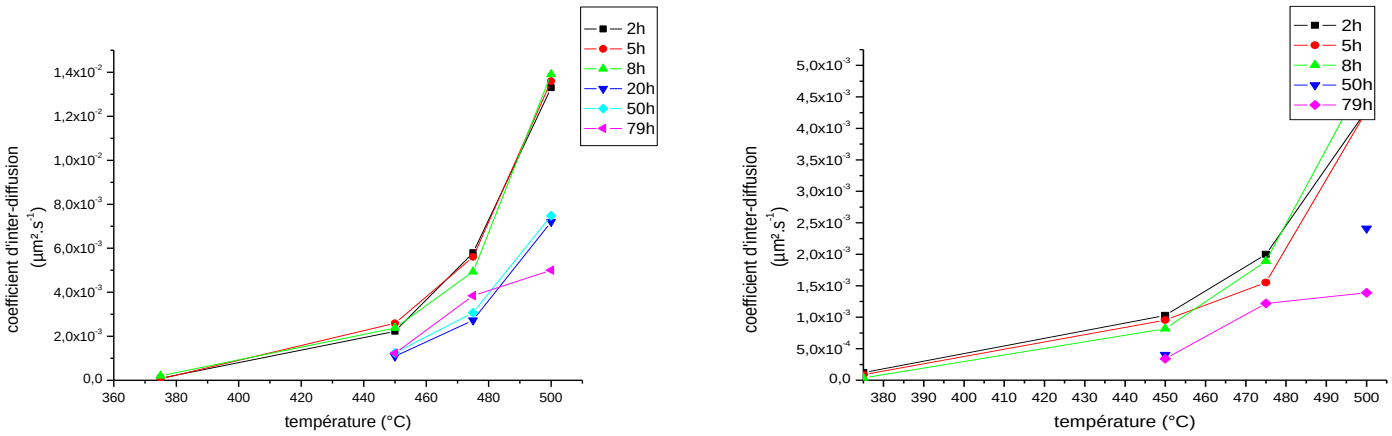


Figure 6-9 Évolution des coefficients d'interdiffusion en fonction de la température d'échange pour la lame de microscope (à gauche) et le verre Planilux (à droite)

Les deux verres commerciaux suivent la même évolution en fonction de la température. Les coefficients d'interdiffusion augmentent exponentiellement avec la température, passant de 1.10^{-4} à $1{,}4.10^{-2}$µm².s^{-1} pour la lame de microscope et de 1.10^{-4} à 5.10^{-3}µm².s^{-1} pour le verre Planilux. Cette croissance montre ainsi l'augmentation de la facilité de déplacement des ions au sein de la matrice vitreuse. Deux comportements bien distincts apparaissent. À partir de 450°C, une différence d'évolution nait entre les temps courts et les temps longs de traitement. L'augmentation de la température amplifie ce phénomène et en particulier à 500°C où les coefficients d'inter-diffusion aux longs temps d'échange ne sont plus égaux. L'augmentation de la température, en s'approchant de la température de transition vitreuse, modifie la diffusion des ions K^+ au sein du verre, probablement, en modifiant et en réorganisant sa structure. La Figure 6-9 montre, ainsi, un changement de comportement dans le phénomène de diffusion entre les courts et longs temps d'immersion des verres dans les sels fondus qui s'accentue avec l'augmentation de la température.

Au cours du chapitre sur l'échange ionique, il a été vu que le coefficient de diffusion suit une loi d'Arrhenius en fonction de la température (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). La Figure 6-10 représente pour chaque temps l'évolution du logarithme du coefficient de diffusion en fonction de l'inverse de la température, exprimée en Kelvin. Pour chaque temps d'échange, le logarithme du coefficient de diffusion suit une évolution linéaire. Entre les courts et les longs temps de traitement, les courbes suivent la même pente mais sont décalées montrant un changement de diffusion des ions au sein de la matrice vitreuse. À partir de ces courbes, il est possible de remonter à l'énergie d'activation, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour permettre le déplacement des ions au sein de la matrice vitreuse. Elle est calculée à partir de la tendance linéaire, qui se dégage sur le graphique

représentant log(D) vs $\frac{1}{RT}$, ainsi que D_0, le coefficient d'autodiffusion. L'équation d'interpolation des résultats suit la loi d'Arrhenius (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Quel que soit le temps d'immersion et le verre, l'énergie d'activation est de 1.8±0.5eV.

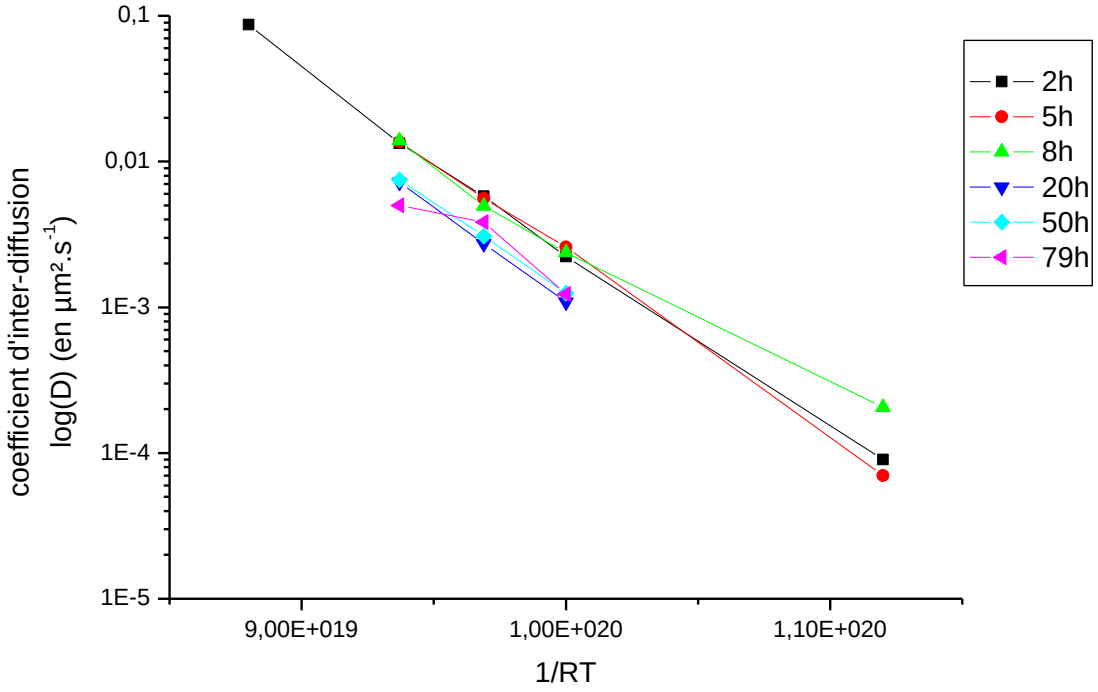


Figure 6-10 Évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température selon la loi d'Arrhenius pour la lame de microscope

Le fait que l'énergie soit constante montre que le temps d'immersion et la composition n'influent pas sur les possibilités que les ions Na^+ et K^+ puissent s'échanger. C'est la mise en contact des sels avec le verre qui crée un gradient de potentiel chimique qui permet cet échange. En revanche, le temps agit sur D_0, le facteur d'auto-diffusion. Ce dernier décroit avec l'augmentation du temps d'immersion. Ainsi l'immersion longue ne favorise pas l'autodiffusion et les ions ne peuvent pas se diffuser plus profondément dans la matrice vitreuse (Figure 6-11).

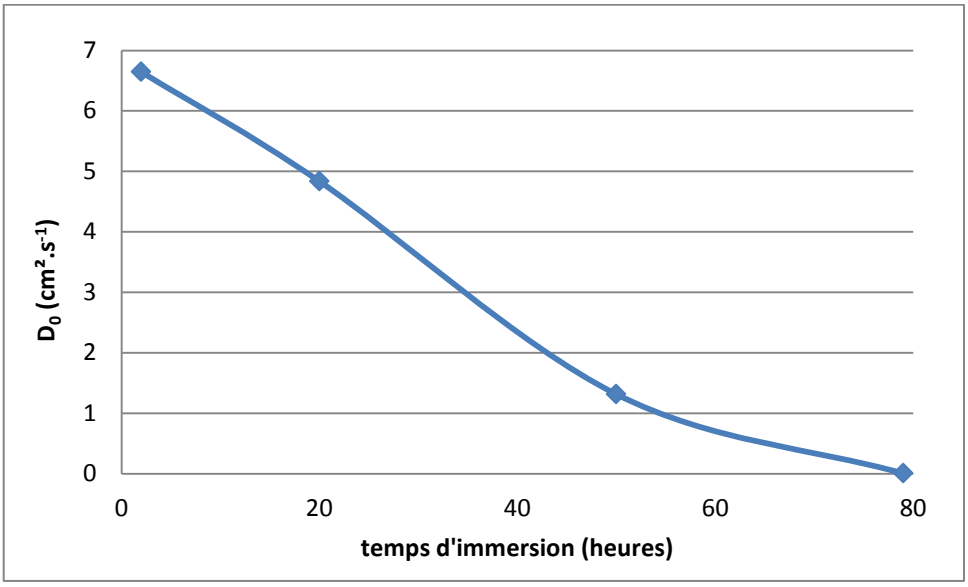


Figure 6-11 Évolution du coefficient d'auto-diffusion en fonction du temps de traitement

Les coefficients d'inter-diffusion sont liés aux coefficients de diffusion (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) eux-mêmes liés aux coefficients d'auto diffusion, suivant la loi d'Arrhenius (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) et à la mobilité (Eq 6-3)

$$D_i = f_i \frac{kT}{e} \mu_i$$

Eq 6-3

D_i	Le coefficient de diffusion de l'espèce i
f_i	Un facteur correctif
μ_i	La mobilité de l'espèce i
T	La température (en Kelvin)

La température est le principal facteur qui agit sur la diffusion des ions au sein de la matrice vitreuse, en augmentant leur mobilité.

La lame de microscope et le verre Planilux ont des compositions similaires, ce sont des verres silico-sodo-calciques. Les coefficients d'inter-diffusions suivent la même tendance que ce soit en fonction du temps ou de la température de traitement. Les valeurs pour le verre Planilux sont inférieures à celles de la lame de microscope d'un facteur 10. La diffusion des ions dans les verres

Planilux est bien plus difficile que dans la lame de microscope. La différence des coefficients d'inter-diffusion entre les deux verres montre bien que les ions Na^+ et K^+, qui migrent, ne sont pas les seuls paramètres qui agissent sur la diffusion. Le temps, la température et la composition verrière influent sur le procédé d'échange ionique. Le taux de formateurs, identique dans les deux verres, n'influe pas sur la diffusion des ions K^+. L'alumine est également présent, mais en faible quantité. Cette faible quantité ne permet pas de justifier l'influence de cet élément sur l'amélioration de la mobilité et la diffusion des ions au sein du verre. En revanche, les alcalino-terreux ainsi que les alcalins influent sur le processus de diffusion. La taille des cations divalents ($Ca^{2+} = 100pm\ et\ Mg^{2+} = 72pm$) est le principal élément qui réduit la mobilité des ions. Les échanges au potassium ou à l'argent, pour les guides d'ondes, sont les principaux échanges étudiés. Day (81) a montré que le remplacement des ions Na^+ par d'autres ions entrainait une diminution de la diffusion des ions au sein du verre. Cette diminution s'accentue avec l'augmentation de la taille de l'alcalin " étranger ". De plus, cette diminution est liée à l'effet d'alcalin mixte. En entrant dans le verre, les ions K^+ modifient la composition, où sur une fine section les concentrations alcalines évoluent. Dans son article, Day cite de nombreuses références qui font état de cette perte majeur d'un facteur 10^2 à 10^4 avec l'ajout d'un second alcalin. Les recherches ont montré que l'ajout d'un second alcalin réduit la diffusion de l'ion original. Cette réduction de mobilité est également due à la taille de l'ion étranger. Ainsi sur chaque section de verre, on a une diminution de la concentration de K_2O et une augmentation de celle de Na_2O (Figure 6-12).

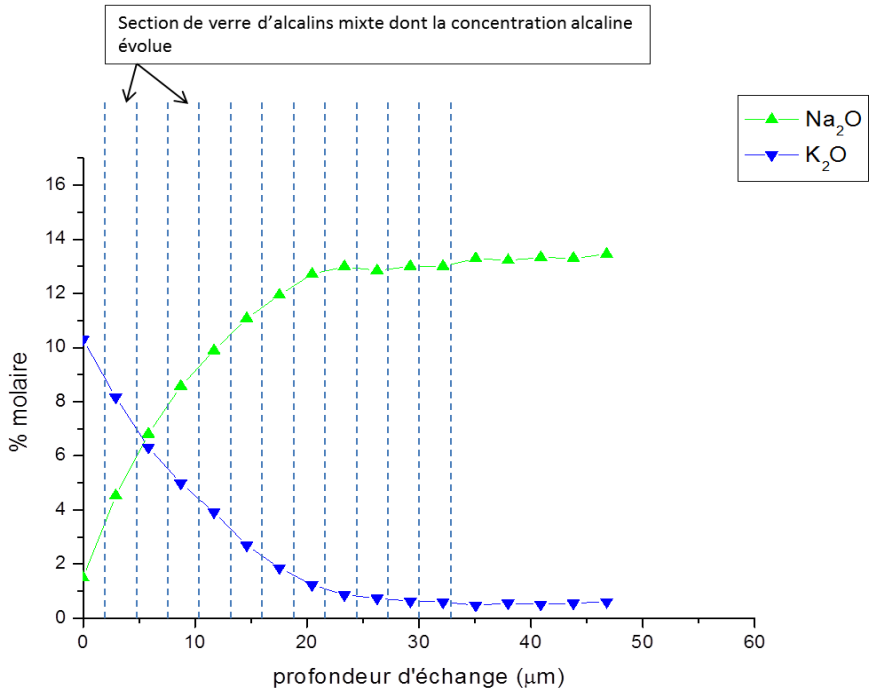


Figure 6-12 Discrétisation du verre échangé en verre silico-calcique d'alcalin mixte

Par conséquent, on a une augmentation de la différence de concentration entre l'espèce sortante et entrante. Ainsi avec l'augmentation du temps d'immersion on a une augmentation de cette différence de concentrations ralentissant la diffusion des ions K^+ et entrainant la diminution des coefficients d'inter-diffusion avec l'augmentation du temps d'immersion.

Dans ce paragraphe, il a été étudié l'évolution des coefficients de diffusion des ions K^+ au sein du verre avec l'augmentation des conditions d'immersion (temps et température). L'augmentation temporelle réduit la diffusion des ions alors que l'augmentation de la température entraine une augmentation de la diffusion de manière exponentielle. Le prochain paragraphe mettra en évidence l'impact des conditions d'immersions sur la profondeur d'échange.

6.3 Les profondeurs d'échange

Pour que le verre soit renforcé mécaniquement, de manière significative, il est nécessaire que les ions K^+ pénètrent le verre sur une épaisseur d'au moins une centaine de microns. L'introduction de ces ions va créer une compression à la surface du verre alors que son cœur sera en tension. Cette

zone de compression va permettre de limiter et de bloquer la prolifération des fissures présentes à la surface du verre. Ainsi le verre verra sa résistance mécanique augmentée entre un verre classique et en verre trempé chimiquement. L'action des conditions expérimentales, temps et température, agit sur cette épaisseur d'échange en permettant d'avoir une zone d'échange plus ou moins importante.

6.3.1 L'influence du temps d'échange

Le temps agit sur la profondeur de pénétration des ions K^+ au sein de la matrice vitreuse. La profondeur de pénétration des ions suit une évolution en racine carrée en fonction du temps de trempe (Figure 6-13 et Figure 6-14). Dans un premier temps, la profondeur d'échange augmente rapidement puis elle tend à se stabiliser. Elle atteint une valeur limite. Les ions ne peuvent plus entrer profondément au cœur du verre. Cette limitation de la profondeur d'échange est liée au phénomène de charge d'espace qui crée un champ électrique interne. Ce dernier bloque la diffusion et empêche les ions de pénétrer le cœur du verre.

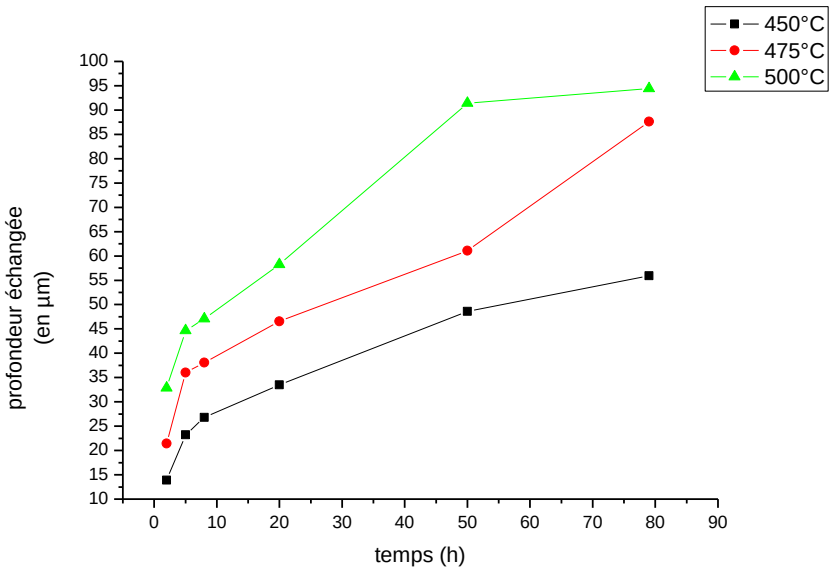


Figure 6-13 Évolution de la profondeur de pénétration en fonction du temps de traitement de la lame de microscope

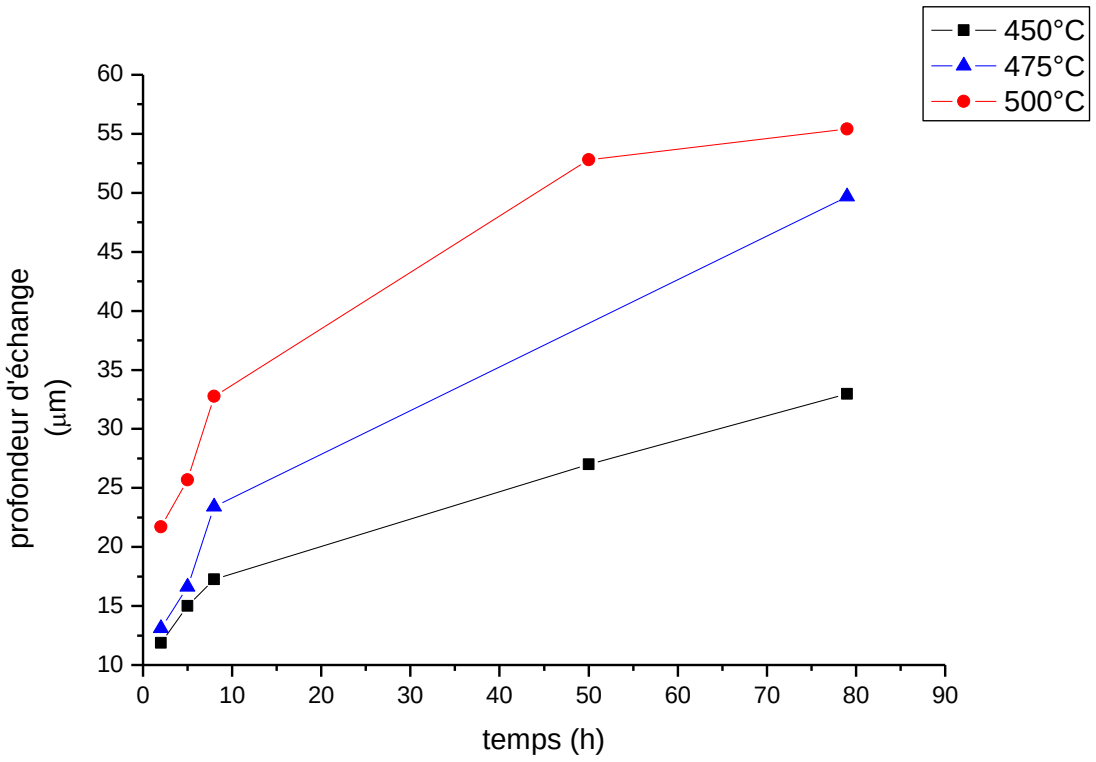


Figure 6-14 Évolution de la profondeur de pénétration en fonction du temps de traitement pour le verre Planilux

Le but de l'échange ionique au potassium est de créer un renforcement mécanique du verre en réalisant une importante zone de compression à sa surface, d'au moins 100µm. Pour optimiser les échanges, il est nécessaire de suivre la progression de la profondeur d'échange. Les différentes études sur l'échange ionique, et ce quel que soit l'ion inséré, ont montré que la profondeur d'échange est proportionnelle à la racine carrée du temps et du coefficient de diffusion. F. Catan (123) utilise $e = 2\sqrt{Dt}$ pour déterminer les coefficients de diffusion des ions argents lors de ses échanges sur différents verres silico-sodo-calcique. Dans des échanges au potassium, des auteurs comme Lavers (60) ou Ribierro-Brennand (131) déterminent la profondeur d'échange à $\frac{1}{e}$ de la concentration normalisée de K_2O. Ils utilisent ce critère comme critère d'évaluation de la profondeur du guide d'onde. Le dernier montre que le rapport quadratique des temps d'échanges est égal au rapport quadratique des profondeurs d'échange correspondantes. Pour Lavers, la profondeur de pénétration à cette concentration (à $\frac{1}{e}$) suit la loi $e = 1{,}28\sqrt{Dt}$ dans le cas d'un échange simple d'ion monovalent. D'autres, comme Sinton (132), présentent une évolution de la profondeur d'échange suivant l'équation Eq 6-4.

$$e = 2\sqrt{2Dt}$$

Eq 6-4

Dans tous les cas, la profondeur de pénétration est proportionnelle à la racine carrée du temps et du coefficient de diffusion. La Figure 6-15 présente l'évolution expérimentale et théorique (utilisant Eq 6-4) de la profondeur d'échange en fonction de temps d'immersion, pour la lame de microscope. Pour les températures de 450°C et 475°C, le profil théorique suit bien le profil expérimental des profondeurs d'échanges. À 500°C, les profils expérimentaux et théoriques ne se suivent plus. Une différence de profondeur nait à partir de 8h de traitement, certainement, à cause des incertitudes obtenues sur les coefficients de diffusions pour les immersions longues et proches du domaine de transition vitreuse. La connaissance des coefficients de diffusion selon le temps d'immersion permet de prévoir la profondeur de pénétration des ions K^+ au sein de la matrice vitreuse.

Le processus d'échange ionique au potassium est un processus très long par rapport aux échanges ioniques à l'argent où une minute suffit pour modifier les propriétés optiques du verre. La trempe chimique a besoin d'une immersion longue de plusieurs jours afin d'obtenir une petite modification de sa résistance mécanique avec une couche de compression de 100µm.

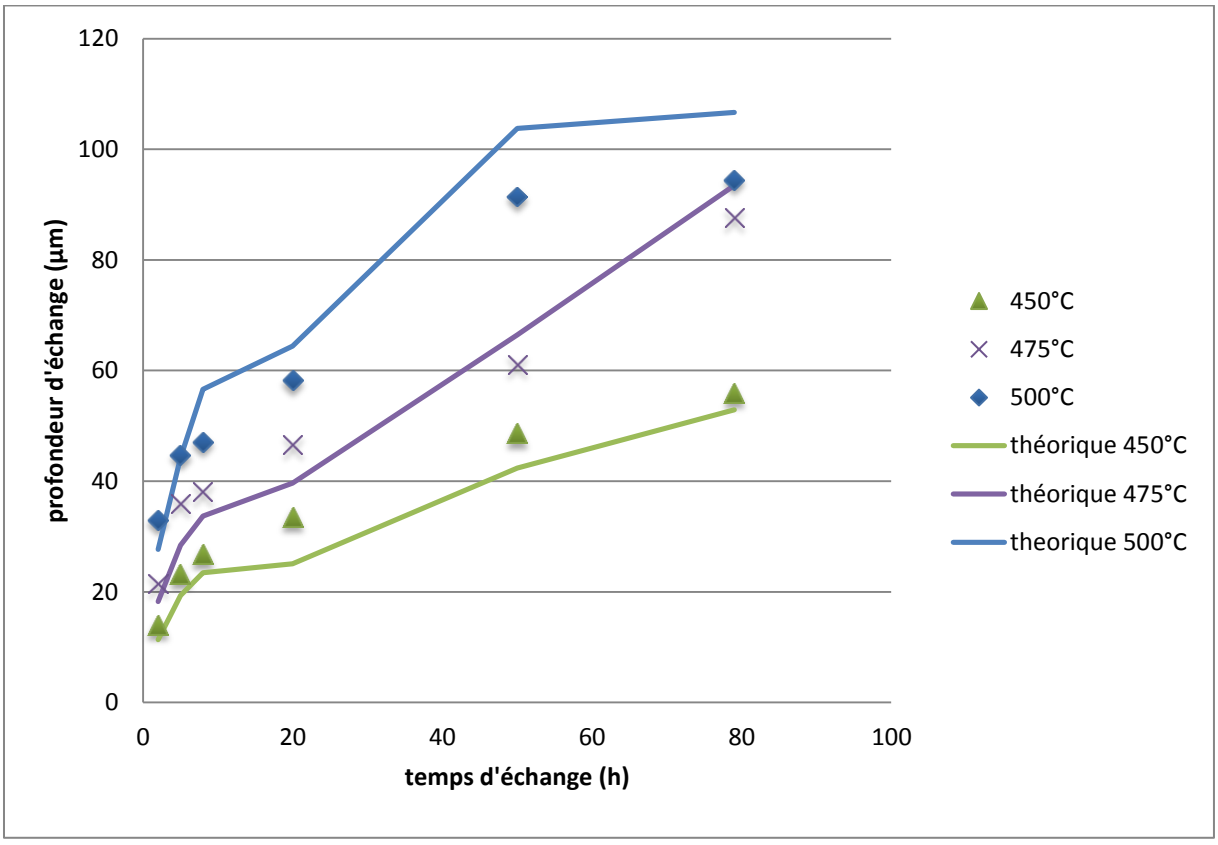


Figure 6-15 Comparaison de profondeur d'échange expérimentale et théorique (utilisant Eq 6-4)

La prolongation du temps d'immersion bloque la pénétration des ions au cœur du matériau. Le paragraphe suivant traitera de l'influence de la température sur la profondeur de pénétration des ions K^+ au sein de matrice vitreuse.

6.3.2 L'influence de la température d'échange

Les Figure 6-16 et Figure 6-17 représentent l'évolution de la profondeur de pénétration des ions K^+ au sein de la matrice vitreuse en fonction de la température d'immersion pour les deux verres silico-sodo-calciques utilisés.

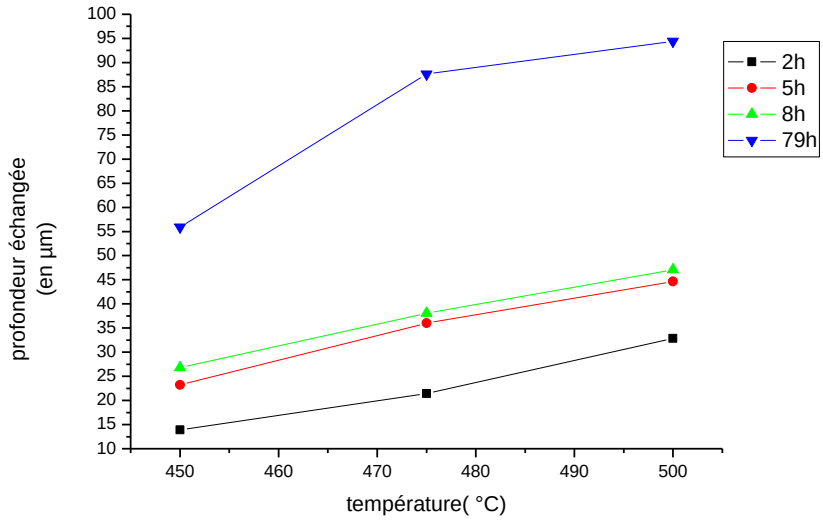


Figure 6-16 Influence de la température sur la profondeur de pénétration des ions sur la lame de microscope

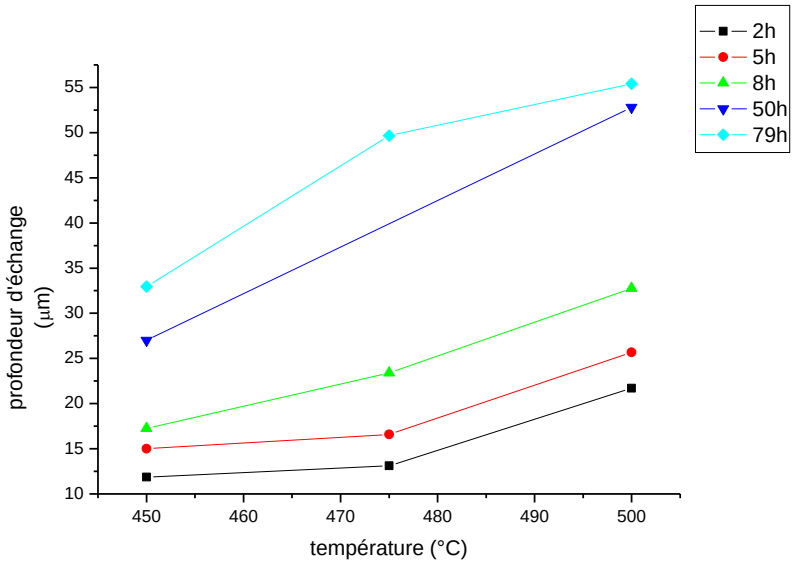


Figure 6-17 Influence de la température sur la profondeur de pénétration des ions dans le verre Planilux

En fonction de la température de traitement, les deux verres possèdent des comportements similaires. Quel que soit le temps d'immersion, la profondeur de pénétration semble croitre linéairement avec l'augmentation de la température du bain des sels fondus sauf pour les immersions longues. Ainsi pour les temps de traitement longs, l'élévation de la température n'implique pas nécessairement une augmentation de la profondeur d'échange. Lors d'une immersion longue, l'approche de la température de transition vitreuse bloque la diffusion des ions K^+ au sein du matériau.

Ainsi l'ajustement de la profondeur de pénétration des ions peut être contrôlé par le temps d'immersion et la température de traitement. Le troisième paramètre modifié par les conditions d'immersion est la concentration surfacique de K_2O.

6.4 Les taux en surface

Les profils de diffusion suivent l'évolution de la concentration en fonction de la distance dans le verre à partir de sa surface. La Figure 6-3 montre le profil de diffusion des ions alcalins au sein du matériau. Le sodium, qui sort du verre, ne disparaît pas entièrement. En surface, le verre conserve toujours 2%molaire de Na_2O quel que soit les conditions expérimentales employées.

6.4.1 Influence du temps d'immersion

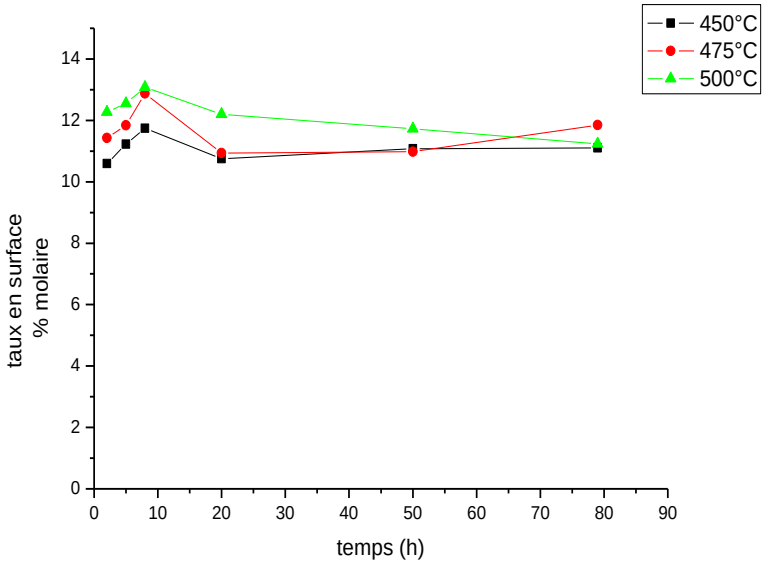


Figure 6-18 Évolution de la concentration surfacique de K_2O en fonction du temps d'immersion du verre pour la lame de microscope

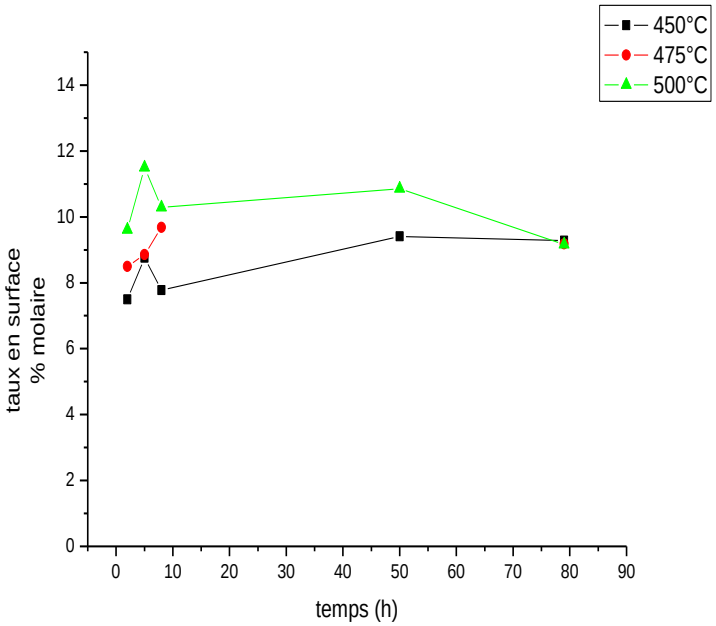


Figure 6-19 Évolution de la concentration surfacique de K_2O en fonction du temps d'immersion du verre pour le verre Planilux

Pour les échanges courts, la concentration de surface augmente avec le temps d'immersion quel que soit le verre commercial utilisé. Aux longs temps de traitement, la concentration surfacique de potassium est constante. Le verre se sature en potassium. Il n'y a plus de sites laissés vacants par les ions Na^+ où les ions K^+ peuvent venir s'échanger. Dans leur travail, Lavers et ses collaborateurs (60) ont étudié la concentration surfacique. Ils ont montré qu'indépendamment des conditions expérimentales, la concentration surfacique était constante.

Le temps d'immersion autorise la pénétration de 12% molaire en surface. Le prochain paragraphe mettra en évidence l'action de la température sur la concentration surfacique de K_2O introduite lors du procédé d'échange ionique.

6.4.2 Influence de la température de traitement

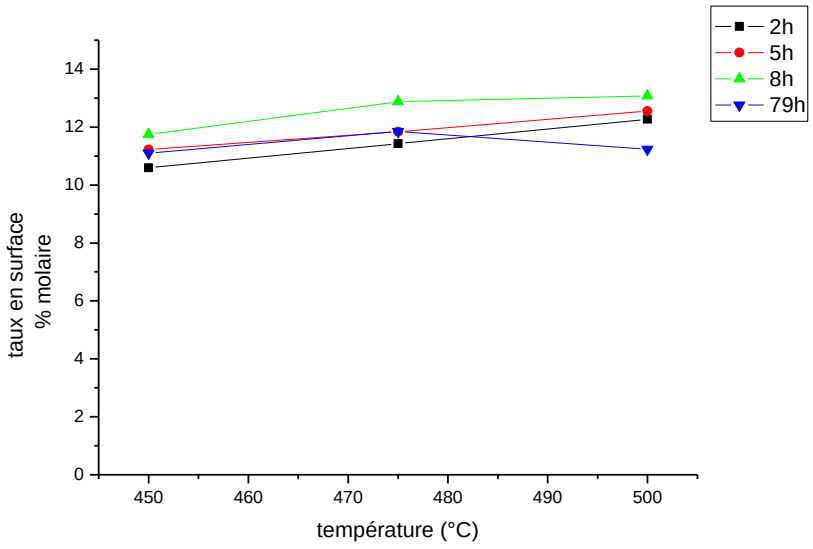


Figure 6-20 Évolution de la concentration surfacique de K_2O en fonction de la température d'échange pour la lame de microscope

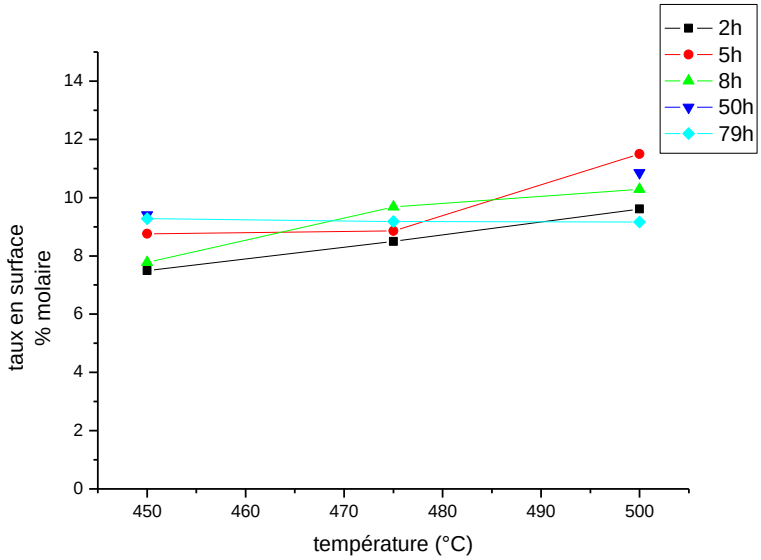


Figure 6-21 Évolution de la concentration surfacique de K_2O en fonction de la température d'échange pour le verre Planilux.

Pour les deux verres commerciaux utilisés, la concentration surfacique de potassium semble évoluer linéairement avec la température d'échange pour les faibles temps de traitement. Pour les longs temps de traitement et à haute température, la surface du verre se sature en potassium.

L'échange ionique permet de remplacer un ion du verre par un ion compris dans les sels fondus. Cette technique ne permet pas de remplacer la totalité du sodium du verre. Il y a un phénomène de saturation de la concentration en surface, ne modifiant pas le profil de diffusion en un profil couche mince (cf. Annexe C.1).

Pour les verres commerciaux, le taux surfacique est globalement constant en fonction de la température ou du temps de traitement. L'immersion du verre dans les sels fondus induit un changement en surface qui est indépendant du temps ou de la température. Les verres n'échangent jamais la totalité de leur élément mobile (le sodium) avec l'élément contenu dans le bain (le potassium).

	% molaire			Taux d'échange (%)
	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	
Lame de microscope	1.2	14.3	11	77
Planilux	0.46	12.7	9.41	74
Verre binaire	0	20	15	75
Verre ternaire	15	25	18	72

Tableau 6-1 Taux de substitution de Na_2O par K_2O des différents verres échangés à 450°C pendant 50h

Le Tableau 6-1 regroupe pour les quatre verres échangés à 450°C pendant 50h le taux initial de sodium avant échange et le taux de K_2O après traitement. Le taux moyen de substitution, en surface, est de 75%±5% quel que soit le temps, la température de traitement ou le verre employé. Le changement des ions Na^+ par les ions K^+, plus gros, entraine une modification volumique du matériau pouvant ainsi bloquer la prolifération des fissures et la casse du matériau. La profondeur d'échange ne peut pas être négligée. Elle agit sur le renforcement mécanique. Le maximum de substitution ionique, à l'interface verre-source, dépend de l'équilibre thermodynamique de l'échange entre les ions du bain et ceux du verre.

Il vient d'être vu qu'en surface, le verre autorise une substitution de Na_2O par K_2O de l'ordre de 75%. La suite évoquera le taux de substitution sur la profondeur d'échange.

6.5 Les taux de substitution sur la profondeur échangée

Pour les lames de microscopes et les verres Planilux, il a été déterminé le taux de substitution de Na_2O par K_2O sur la profondeur échangée. Sur l'ensemble des verres commerciaux échangés dans différentes conditions de trempe, le taux maximal de substitution est de 35% sur la profondeur échangée.

L'accroissement du temps (Figure 6-22) entraine une augmentation du taux de remplacement par rapport à la profondeur échangée, excepté pour les verres à 500°C au-delà de 50h d'immersion, où le taux diminue. Par conséquent, pour les trois températures d'immersion, l'augmentation du temps d'immersion permet d'augmenter la quantité de potassium au sein du verre.

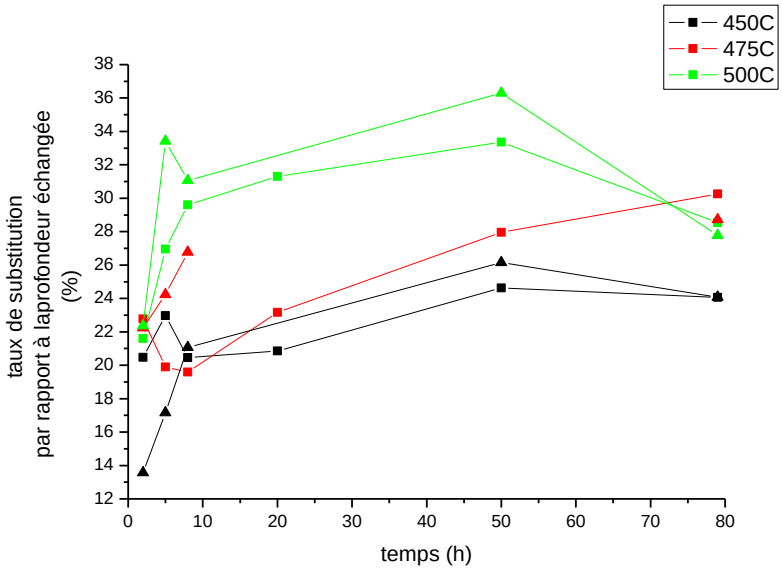


Figure 6-22 Comparaison des taux de substitution pour les verres commerciaux pour les 3 températures de trempe
Légende : ▪ lame de microscope Δ verre Planilux

Pour un traitement au-delà de 50h d'immersion à 500°C, le taux de substitution diminue. La quantité de substitution de sodium par du potassium diminue sur la profondeur d'échange, bien que les ions K^+ continuent de pénétrer et de se diffuser profondément dans la structure silicatée du verre. L'immersion longue à une température proche de la transition vitreuse modifie la diffusion des ions K^+ au sein du verre en modifiant probablement la structure avec un possible réarrangement dans ces verres silico-sodo-calciques.

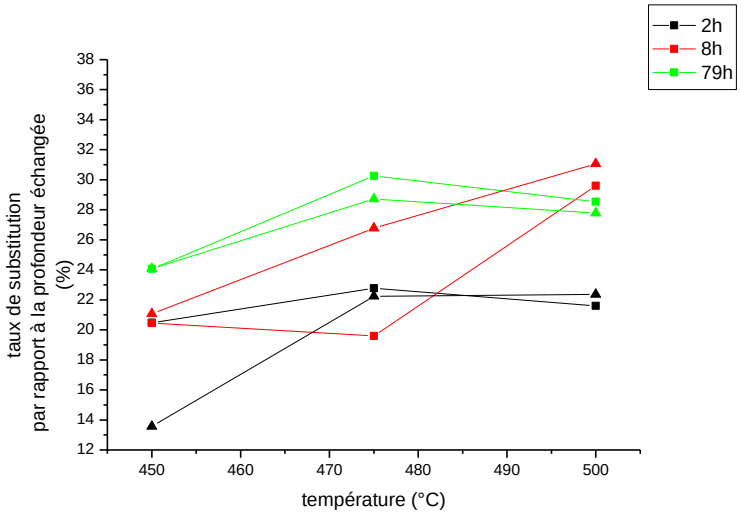


Figure 6-23 Comparaison des taux de substitution pour les verres commerciaux pour les différents temps de trempe
Légende : ▪ lame de microscope Δ verre Planilux

La Figure 6-23 présente le taux de substitution sur la profondeur d'échange. Il croit avec l'élévation de la température d'immersion, pour les deux verres commerciaux utilisés. L'action thermique est également présente dans le remplacement des ions Na^+ par les ions K^+.

Entre les deux verres commerciaux, le taux de substitution est supérieur pour la lame de microscope par rapport au verre Planilux. De plus, l'évolution de ce paramètre, par rapport à la température ou au temps de traitement, est similaire. Ces observations rejoignent celles établies pour les autres paramètres d'échange (coefficients de diffusion, profondeur de pénétration, concentration surfacique de K_2O). Les lames de microscope ont la possibilité de substituer davantage de sodium pour du potassium que les verres Planilux. Le procédé d'échange ionique est une technique qui présente la même évolution entre les deux verres silico-sodo-calciques utilisés soumis aux mêmes conditions d'immersion. Mais le changement de composition freine ou amplifie la diffusion des ions au sein de la matrice vitreuse, en jouant sur les paramètres de diffusion.

Il est impossible de regarder chaque paramètre de manière individuelle. Il faut les regarder dans leur ensemble. Les coefficients d'inter-diffusion sont liés à la concentration (Eq 6-2) mais aussi à la profondeur d'échange (Eq 6-4). Ils sont influencés par les conditions expérimentales. Les coefficients d'inter-diffusion décroissent avec les temps d'immersion mais de manière discontinue. Cette discontinuité révèle la complexité du phénomène de diffusion des ions au sein de la matrice vitreuse. La décroissance reflète le caractère de réduction de la diffusion avec l'augmentation du temps d'immersion. Les profondeurs d'échange croissent de manière linéaire en fonction de la racine carrée du temps d'immersion et du coefficient d'inter-diffusion. Le but de l'échange ionique au potassium est d'obtenir une importante épaisseur de compression mais les coefficients de diffusion sont extrêmement faibles. Par conséquent, pour obtenir cette importante zone de compression il est nécessaire d'immerger le verre plusieurs jours.

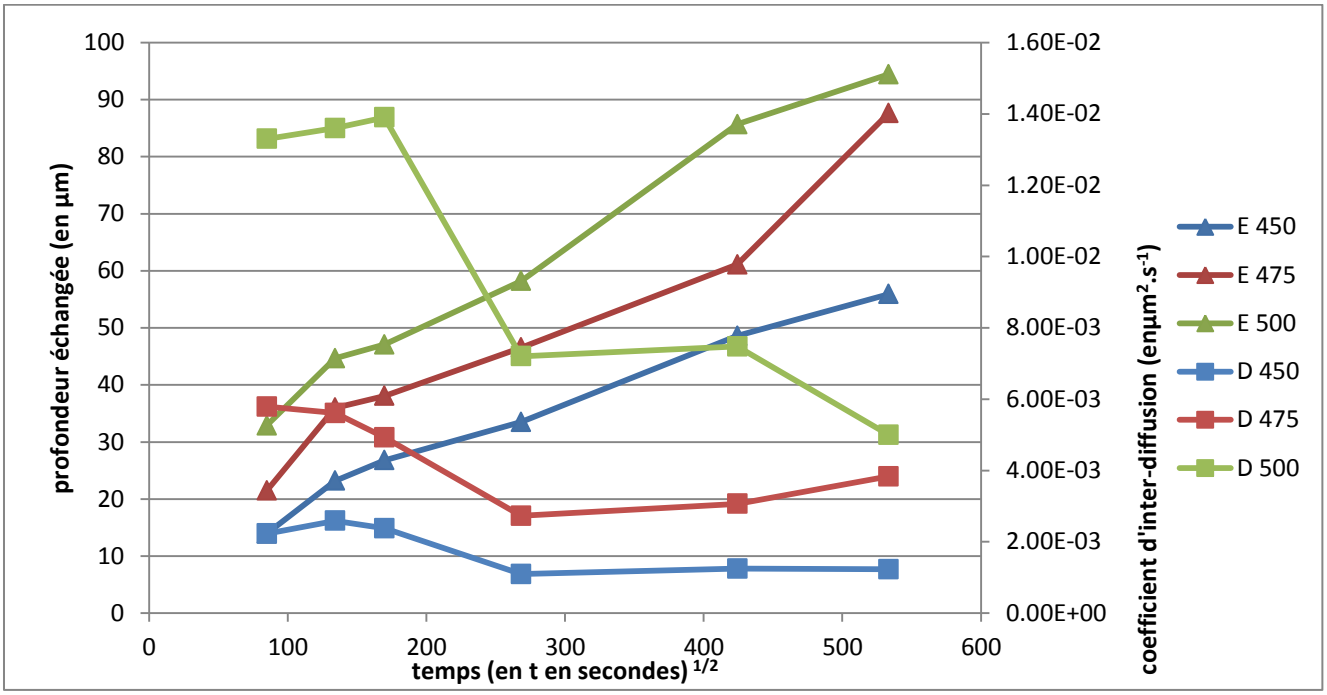


Figure 6-24 Comparaison des coefficients d'inter-diffusion (D) et les profondeurs échangées (E) en fonction de la racine carrée du temps, exprimé en secondes.

La Figure 6-24 compare l'évolution des coefficients de diffusion et les profondeurs d'échanges en fonction du temps d'immersion. Il n'existe aucune corrélation entre ces deux évolutions. La profondeur d'échange croit linéairement avec l'évolution du temps, exprimé en racine carré du temps. Les coefficients de diffusion chutent après 8h de traitement. Cette chute n'est pas visible sur la profondeur d'échange. Cette dernière continue à croitre sans changement de pente. L'augmentation du temps d'immersion permet aux ions K^+ de continuer à pénétrer au sein de la matrice vitreuse même si leur vitesse de propagation chute.

Les coefficients de diffusion sont des paramètres liés à la température (Eq 6-3) L'augmentation de la température permet une augmentation de l'échange avec une augmentation de la concentration de K_2O au sein du verre, ainsi que la profondeur d'échange. L'évolution des concentrations alcalines en fonction de la position par rapport à la surface agit sur la diffusion créant des zones d'espaces de charges, à cause des différences de mobilité qui existent entre les ions alcalins, Na^+ et K^+. Initialement, le verre ne contient pas (pour le verre Planilux) ou peu (pour la lame de microscope) de potassium, les ions Na^+ ont une mobilité supérieure à celle des ions potassium.

Cette différence de mobilité crée un champ électrique interne, qui réduit la diffusion des ions au sein du verre, mais tend à se réduire lors de l'immersion des verres dans les sels fondus, du fait de l'augmentation de la concentration de K_2O dans le verre. Cette différence de mobilité est visible sur le profil de concentration en fonction de la position à partir de la surface de la somme des deux oxydes alcalins (Figure 6-3). Dans un premier temps, le profil de concentration alcalin est croissant. Il montre un déplacement plus rapide des ions Na^+ que des ions K^+. Dans un deuxième temps, le profil de concentration est constant. Cette constance montre la réduction de la différence de mobilité des ions alcalins, avec un échange globale entre un ion Na^+ qui sort pour un pour K^+ qui entre.

La diffusion est également un paramètre lié à la composition du verre. La présence d'ion mobile (le sodium) et d'alcalino-terreux jouent sur le processus de diffusion des ions au sein de la matrice vitreuse. Les comparaisons des verres Planilux et lame de microscope donnent un coefficient de diffusion 10 fois supérieure pour le second verre. La différence de composition, en particulier l'augmentation du taux d'alcalino-terreux, passant de 10 à 15%molaire entre la lame et le verre Planilux, impacte le processus de diffusion des ions en réduisant leur propagation. La profondeur d'échange est également soumise à cette différence de composition. Elle est réduite pour le verre Planilux par rapport à la lame de microscope. La comparaison des verres dans les mêmes conditions d'échanges montre que la composition joue un rôle majeur dans le processus de propagation des ions au sein de la matrice vitreuse. Les travaux de C Annequin (133) et d'O. Véron (69) traitent d'un échange à l'argent dont les coefficients varie respectivement entre 10^{-15} et 10^{-13} et entre 10^{-14} et $10^{-13} m^2.s^{-1}$. Ces différences de coefficients de diffusion montrent que les ions échangés ne sont pas les seuls responsables mais que la composition, dans le premier cas des verres au bore, des borosilicatés et des silicates, tous couplés à du sodium et de l'argent ou du potassium, et dans le deuxième cas des verres silico-sodo-calciques (les mêmes qui sont utilisés dans ce travail), influe le processus de diffusion. Dans la première étude, la présence de bore, un formateur de réseau, réduit la diffusion et empêche la propagation des ions dans une structure, que cet élément rigidifie et qui limite son adaptation au passage des ions. Varshneya (96) a réalisé différents échanges au potassium en temps et température sur des verres au bore. La Figure 6-25 présente les résultats des coefficients de diffusion. Entre les deux verres " extrêmes ", BS1 ($60\%B_2O_3$-$20\%SiO_2$-$20\%Na_2O$) et BS4($15\%B_2O_3$-$65\%SiO_2$-$20\%Na_2O$), les coefficients de diffusion suivent une évolution totalement différente selon la composition locale. Le coefficient varie clairement en fonction de la composition du verre, de la température du bain et de la composition locale. Ces deux verres ont une inversion de tendance entre les deux plus basses températures et les deux plus hautes.

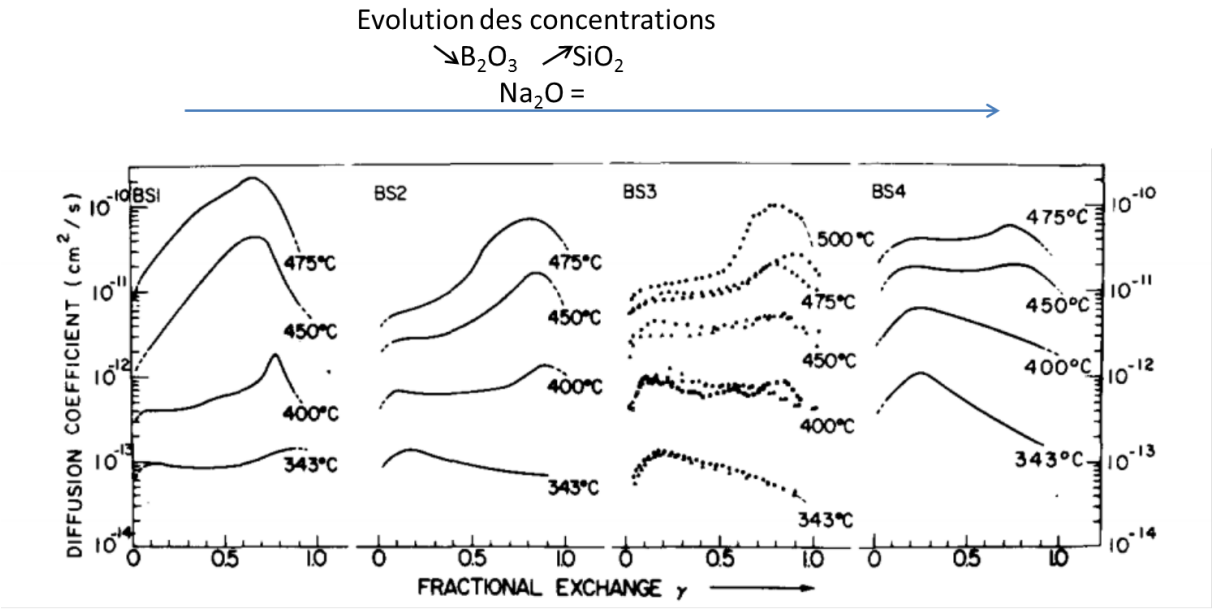


Figure 6-25 Évolution des coefficients de diffusion en fonction de la température du temps et de la composition de verre au Bore. (96)

Ici, les verres commerciaux utilisés ont le même taux de formateurs (70%molaire de silice). Cette concentration n'influe pas sur le principe de diffusion des ions K^+ dans ces verres. C'est la concentration alcaline et, principalement, alcalino-terreuse qui agit sur la réduction de la diffusion des ions au sein de la matrice vitreuse. L'échange ionique est réalisable uniquement si le verre contient une espèce mobile, généralement les ions Na^+. Dans les verres dépourvus d'alcalins, le procédé d'échange ionique ne sera pas réalisable. Le taux d'alcalin est, et par conséquent, non négligeable dans le processus d'échange ionique, car plus il y a de sodium et plus il y aura de sites disponibles en même temps qu'une adaptation de la structure, en se déformant, au passage des ions. R. Gy (105) évoque l'emploi de larges cations divalents. Ces cations sont au détriment de la mobilité et de la diffusion des ions alcalins au sein de la matrice vitreuse. L'emploi de ces cations divalents est utile à la conception du verre. Par contre, lors de l'échange, ils réduisent la diffusivité des espèces mobiles. Plus ces cations seront de grandes tailles moins les ions Na^+ pourront migrer. Ce phénomène est dû aux effets de charges de l'intensité de champ du cation sur la polarisation de l'ion O^-. Mg^{2+} polarise moins O^- que Ca^{2+}, à cause de la taille inférieure de l'ion magnésium par rapport à celle du cation calcium. Cette polarisation réduit celle sur Na^+. La force d'attraction entre Na^+ et O^- est, donc, réduite. Ainsi Na^+ est plus mobile que lorsqu'il est lié à Ca^{2+}. De même, Terai et Hayami (95) étudient la diffusion des ions dans les verres. Ils ont montré que les coefficients de diffusion de Na^+ décroissaient exponentiellement avec l'augmentation de la concentration d'oxydes de calcium dans

le verre. L'augmentation de la concentration des ions divalents Mg^{2+} et Ca^{2+} agissent sur l'autodiffusion des ions Na^{+}. Il en est de même sur la diffusion des ions K^{+}. Ainsi l'augmentation de la concentration des alcalino-terreux agit sur l'inter-diffusion des ions K^{+} et Na^{+}. Le verre Planilux subit un échange moins important que la lame de microscope avec une diminution des coefficients d'autodiffusion et par suite des coefficients d'inter-diffusion. Les verres expérimentaux sont abrogés de ces cations divalents. Leur composition simplifiée agit sur la diffusion en favorisant la mobilité des ions et la pénétration des ions K^{+} au sein de la matrice vitreuse.

6.6 Conclusion

			Lame	Planilux	Verre binaire	Verre Ternaire
Composition %molaire	Formateur	Silice	72	71	80	60
		Alumine	1.20	0.46	0	15
		total	*73.20*	*71.46*	*80*	*75*
	Modificateurs	Alcalin	15.50	12.69	20	25
		Alcalino-terreux	10.70	15.28	0	0
		total	*26.20*	*27.97*	*20*	*25*
Résultats : A 450°C pendant 50h	Profondeurs échangées	µm	50	20	350	250
	Coefficients de diffusion	$\mu m^2.s^{-1}$	$1.25.10^{-3}$	$4.05.10^{-4}$		
	Taux substitution surfacique	%	77	74	75	72

Tableau 6-2 Résultats récapitulatifs

Dans ce chapitre, il a été mis en évidence, la caractérisation cinétique du procédé de diffusion des ions K^+ au sein des différents verres, commerciaux (silico-sodo-calciques) et synthétisés (binaire et ternaire), utilisés dans ce travail. Les analyses EDS au MEB permettent de suivre l'évolution de la concentration des éléments à partir de la surface du verre. Le premier constat est que, pour l'ensemble des échanges réalisés, les ions K^+ issus du bain viennent remplacer les ions Na^+ du verre. Tous les autres cations ne sont pas affectés par cette substitution. Elle est possible grâce à la création d'un potentiel de concentration qui nait lors de la mise en contact des verres avec les sels fondus. Le deuxième constat est que la diffusion des ions K^+ est régie par les équations de Fick, dont la solution mathématique au problème d'une source constante est une fonction erreur complémentaire. Cette dernière s'exprime en fonction de la distance à la surface et l'inverse du coefficient de diffusion des ions qui s'échange et du temps d'immersion. Toutefois, à travers les différents échanges réalisés l'augmentation du temps et de la température, en s'approchant de la température de transition vitreuse, le phénomène de diffusion n'est plus entièrement validé par ce profil (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). L'approche de la température de transition vitreuse

sur de longs échanges peut modifier la structure et modifier la diffusion des ions au sein du réseau silicaté du verre. La correspondance de ces profils théoriques et expérimentaux permet de mettre en évidence l'influence des conditions d'immersion sur les coefficients de diffusion, les profondeurs échangées et le taux de K_2O présent à la surface du verre. Les conditions d'immersion, temps et température, sont les principaux facteurs agissant sur le phénomène de diffusion. Les coefficients de diffusion, de l'ordre de 10^{-3}-$10^{-2}\mu m^2.s^{-1}$, décroissent avec l'augmentation du temps d'immersion. En particulier, après 8h de traitement, ce coefficient chute. Cette chute est d'un facteur 10 pour une immersion à 500°C. Cette diminution est le signe d'un changement de diffusion entre les courts et longs temps d'immersion. De plus, elle révèle le caractère complexe de la diffusion des ions au sein de la matrice vitreuse. Ce paramètre montre la plus ou moins grande facilité que les ions ont à se déplacer au sein du verre. Ainsi l'augmentation du temps réduit leur facilité de déplacement. Ces ions créent un champ électrique interne qui réduit leur mobilité au sein de la matrice vitreuse. L'évolution thermique de ce paramètre suit une loi d'Arrhénuis. Il croit exponentiellement avec la température. L'évolution thermique des coefficients de diffusion donne l'énergie d'activation nécessaire pour permettre la substitution des ions Na^+ par les ions K^+. Elle est indépendante du temps et de la composition. Le procédé d'échange ionique au potassium est un procédé visant à renforcer mécaniquement le verre, en créant une zone de compression à la surface du matériau alors que son cœur reste en tension. Cette zone de compression permet de bloquer la prolifération des fissures. L'évolution temporelle montre une croissance en racine carrée, en fonction du temps et du coefficient de diffusion, atteignant difficilement la centaine de microns, et ceci dans les conditions extrêmes (79h à 500°C). L'augmentation de la température entraine une évolution linéaire de la profondeur d'échange. Le seul paramètre, qui n'est pas affecté par les conditions d'immersion, est le taux de substitution surfacique. Le verre autorise 75% de son sodium à être remplacé par du potassium. Le temps et la température sont des paramètres influents dans le procédé d'échange ionique, mais la composition des verres reste le paramètre le plus important. Dans les mêmes conditions d'immersion, la diffusion et la quantité d'ions K^+ introduites au sein de la lame de microscope est supérieure à celle du verre Planilux. Les coefficients de diffusion sont 10 fois supérieurs dans le cas de la lame de microscope par rapport au verre Planilux. La profondeur d'échange est divisée par 2 entre ces deux verres. Cette différence vient de la concentration en modificateurs de réseau (alcalin et alcalino-terreux). La lame contient plus de sodium que le verre Planilux. Elle autorise plus de substitution que son confrère. L'alumine est un élément qui favorise la mobilité des ions, par une force d'attraction moins importante sur l'oxygène que la silice. La casse de ces liaisons est donc plus facile. L'impact de cet élément est négligeable car seulement présent en faible quantité dans les deux verres commerciaux. En revanche, les cations divalents alcalino-terreux

(Ca^{2+} et Mg^{2+}) possèdent une différence de 5% molaire (10% pour la lame de microscope et 15% Planilux). Ces cations, et en particulier le calcium, réduit la diffusion, la mobilité des ions K^+ au sein de la matrice vitreuse en créant un effet de charge, à cause de sa taille, qui polarise davantage l'oxygène que les cations Mg^{2+}. Les verres synthétisés s'abrogent des tous ces éléments " parasites ", mais nécessaires à la fabrication en masse des verres commerciaux. Ils permettent de réduire la température de fusion et facilitent la mise en forme de ces verres. La composition des verres synthétisés se résume au même formateur, la silice, et au même modificateur alcalin mobile, le sodium. Le verre ternaire va contenir, en plus, de ces deux éléments de l'alumine. Elle vient se placer en tant que formateur de réseau. Ce verre ternaire contient, ainsi, 75% molaire de formateurs contre 80% pour le verre binaire. Ces verres synthétisés ont une diffusion bien plus importante que les verres commerciaux dans les mêmes conditions de trempe. La simplification de la composition permet d'obtenir une différence d'au moins 200µm de profondeur d'échange. Ces verres synthétisés contiennent plus de sodium que les verres commerciaux (20% binaire, 25% ternaire, 12% commerciaux). Ils autorisent plus d'ions K^+ à intégrer le verre. Malgré la plus grande concentration en sodium dans le verre ternaire que dans le verre binaire, la quantité de potassium introduite dans le verre est inférieure. La présence d'alumine au sein de la structure ne favorise pas la diffusion mais elle complexifie la structure et réduit la diffusion des ions K^+.

Il vient d'être vu que les ions K^+ pénétraient et se diffusaient au sein de la structure silicatée du verre. Comment la structure du verre s'adapte-t-elle à la pénétration de cet ion K^+ venant remplacer les ions Na^+, de rayons ioniques plus petits ? Le chapitre suivant traitera de l'évolution structurale des verres après avoir subi ce procédé d'échange ionique dans différentes conditions d'immersion de temps et de température.

7 La caractérisation structurale du verre

Introduction

La trempe chimique est une technique d'échange ionique où les ions K^+, de plus gros rayons ioniques, contenus dans un bain de sels fondus, viennent remplacer les ions Na^+, contenus dans le verre. Dans cette partie, il sera question d'étudier comment la structure silicatée des verres évolue avec la pénétration des ions K^+ dans les différentes conditions d'immersions employées au cours de ce travail. La structure se dépolymérisera-t-elle ou s'adaptera-t-elle à l'introduction et au passage des ions au de la matrice vitreuse ?

Les études infrarouges réalisées ici sur l'ensemble des verres commerciaux, lame de microscope et Planilux, dont les concentrations sont exposées dans le Tableau 0-1 page 144, permettent de mettre en évidence l'état de la polymérisation du réseau ainsi que la place occupée par les ions K^+ au sein de la matrice vitreuse. Ces études structurales n'ont pas été réalisées sur les verres expérimentaux par manque d'échantillons (casse après ou pendant la trempe).

Je détaillerai ici la caractérisation structurale à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, avec dans un premier temps l'évolution des conditions d'immersion sur les spectres bruts puis pour le verre Planilux, l'évolution de la structure à l'aide du modèle de réflectivité.

7.1 Caractérisation infrarouge de la structure du verre après échange

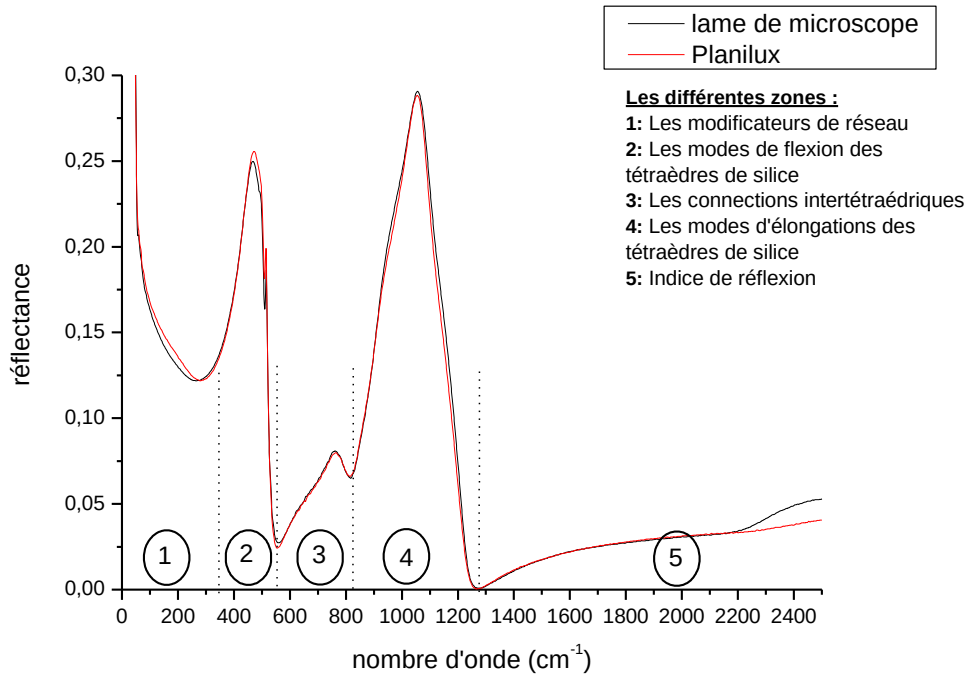


Figure 7-1 Spectres de réflexion de la lame de microscope et Planilux non échangé

Les trempes chimiques ont été réalisées sur des verres silico-sodo-calciques de type lame de microscope et Planilux. La Figure 7-1 montre les spectres de réflectance de ces deux verres avant l'immersion dans les sels fondus. Les deux verres présentent des spectres de réflectance très proches. Les principales différences sont visibles au niveau des bas nombres d'onde et sur le pic des modes d'élongation de tétraèdres de silice à 1056cm^{-1}. Pour rappel, aux bas nombres d'onde (jusqu'à 400cm^{-1}, zone ①) le spectre illustre la présence des modificateurs de réseau. Les deux verres possèdent un taux de modificateurs (alcalin et alcalino–terreux) très proche. Le verre Planilux en contient 22,4% alors que la lame de microscope en contient 21,9%. Cette faible différence est suffisante pour apporter des modifications aux spectres de réflectance. Cette présence de modificateurs agit sur le pic centré à 1050cm^{-1}, zone ④, en créant une structure plus ou moins polymérisée composée d'entités Q^n. La proximité des spectres de réflectance montre que les verres silico-sodo-calciques ont une structure équivalente avant le procédé d'échange ionique.

Le procédé de trempe chimique permet de faire entrer un nouvel élément au sein du verre en remplaçant l'espèce mobile que le matériau contient. La plus ou moins grande quantité d'ions K^+

qui pénètre la structure du verre est liée aux conditions d'immersion (temps et température) des verres dans les sels fondus et à la structure du verre elle-même. Cette quantité d'ions K^+ entrée modifie la structure silicatée en modifiant la réponse infrarouge du verre.

Dans la suite de ce chapitre, les résultats seront présentés selon les conditions d'immersions. Je traiterai de l'influence du temps et de la température d'immersion des verres dans les sels fondus, indépendamment l'un de l'autre, sur l'ensemble des spectres infrarouge de la lame de microscope. Ensuite, une comparaison des deux verres silico-sodo-calciques utilisés (lame de microscope et Planilux) sera établie.

Tout d'abord, il sera question de l'influence du temps sur l'évolution des spectres de réflexion des verres échangés dans un bain de KNO_3 pur.

Influence du temps d'immersion

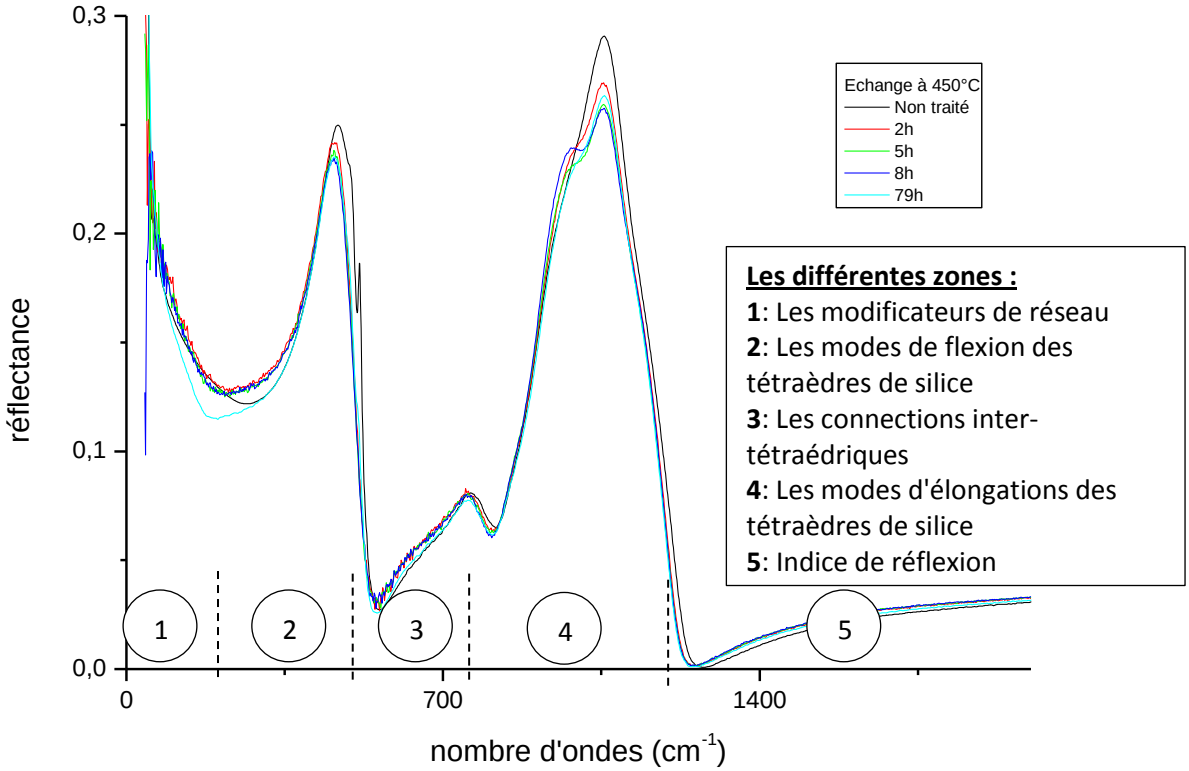


Figure 7-2 Spectres infrarouge pour la lame de microscope échangée à 450°C pour les 4 temps d'immersion

La Figure 7-2 présente l'évolution de la lame de microscope échangée à 450°C pour les quatre temps d'immersion. La zone ③, la zone des connexions inter-tétraédrique, ne présente pas de modification. Le temps d'immersion influe peu sur ces connexions. Les modes des flexions, la zone ②, ne présente qu'une diminution de l'intensité de la réponse du matériau. En revanche, les zones ① et ④ présentent le plus de modifications liées à l'échange ionique et à l'introduction des ions K^+ au sein de la matrice vitreuse.

Zone des modificateurs

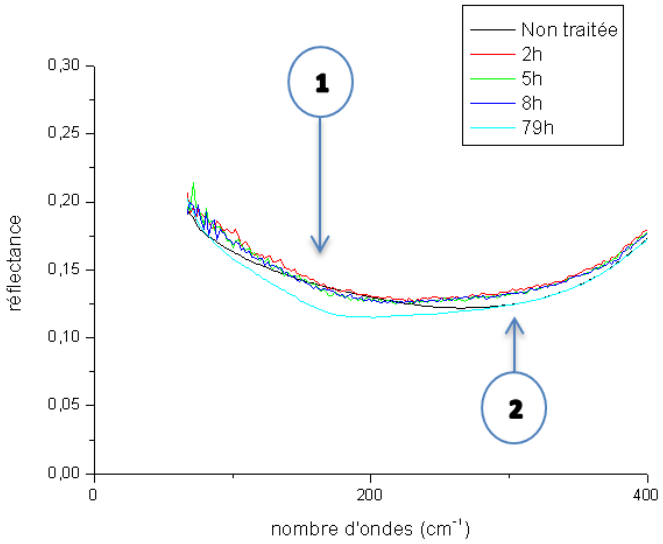


Figure 7-3 Zoom sur la zone des bas nombres d'onde des spectres infrarouge pour la lame de microscope échangée à 450°C pour les 4 temps d'immersion

Aux faibles nombres d'onde (zone ①) (cf. Figure 7-3 zoom des bas nombres d'onde), on observe l'évolution de la réponse infrarouge des verres échangés au KNO_3 à 450°C en fonction du temps d'immersion. Deux tendances se dégagent en fonction du temps de trempe. Des changements au niveau des modificateurs de réseau ont lieu entre les courts et les longs temps de trempe par rapport au verre non traité. Aux très bas nombres d'onde (<200cm^{-1}), la réponse infrarouge des verres échangés aux courts temps d'immersion suit la réponse du verre non traité. Entre 200 et 400cm^{-1}, les verres échangés en deçà de 8heures connaissent un accroissement de l'intensité de la réponse infrarouge. Par contre, une seconde tendance se dessine pour le verre immergé pendant 79h. En dessous de 250cm^{-1}, le verre échangé subit une baisse de l'intensité de la réponse infrarouge du matériau, avec un minima à 196cm^{-1}. Au-delà de 250cm^{-1}, la réponse infrarouge du verre échangé

est identique à celle du verre non traité. Par conséquent, au niveau des bas nombres d'onde, un changement de comportement se dessine entre les verres immergés à des temps courts et ceux immergés à des temps longs.

Zone des modes d'élongation des tétraèdres de silice

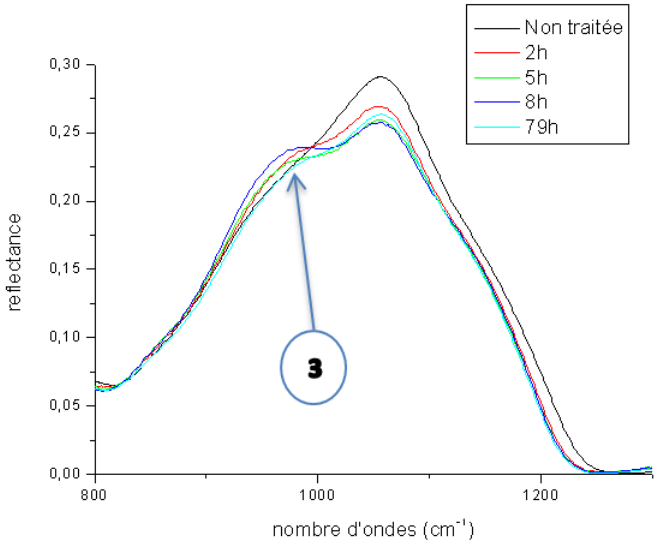


Figure 7-4 Zoom sur la zone des modes d'élongation des tétraèdres de silice des spectres infrarouge pour la lame de microscope échangée à 450°C pour les 4 temps d'immersion

La Figure 7-4 présente un zoom du pic centré à 1050cm^{-1}. Il représente les modes d'élongation des tétraèdres de silice (zone④). Ce massif présente une diminution de l'intensité de sa réflectance avec la création d'un épaulement (flèche numéro 3) qui s'accroit avec l'augmentation du temps de trempe. L'accroissement de cet épaulement est le signe de la création d'oxygènes non pontant (NBO). Ainsi la structure silicatée se déconnecte partiellement avec l'introduction des ions K^+ au sein de la matrice vitreuse.

Il vient d'être vu l'influence du temps d'immersion sur les spectres de réflectance des verres échangés. Dans la suite de ce paragraphe, il sera traité de l'influence de la température d'immersion sur les spectres de réflectance des verres échangés.

Influence de la température d'immersion

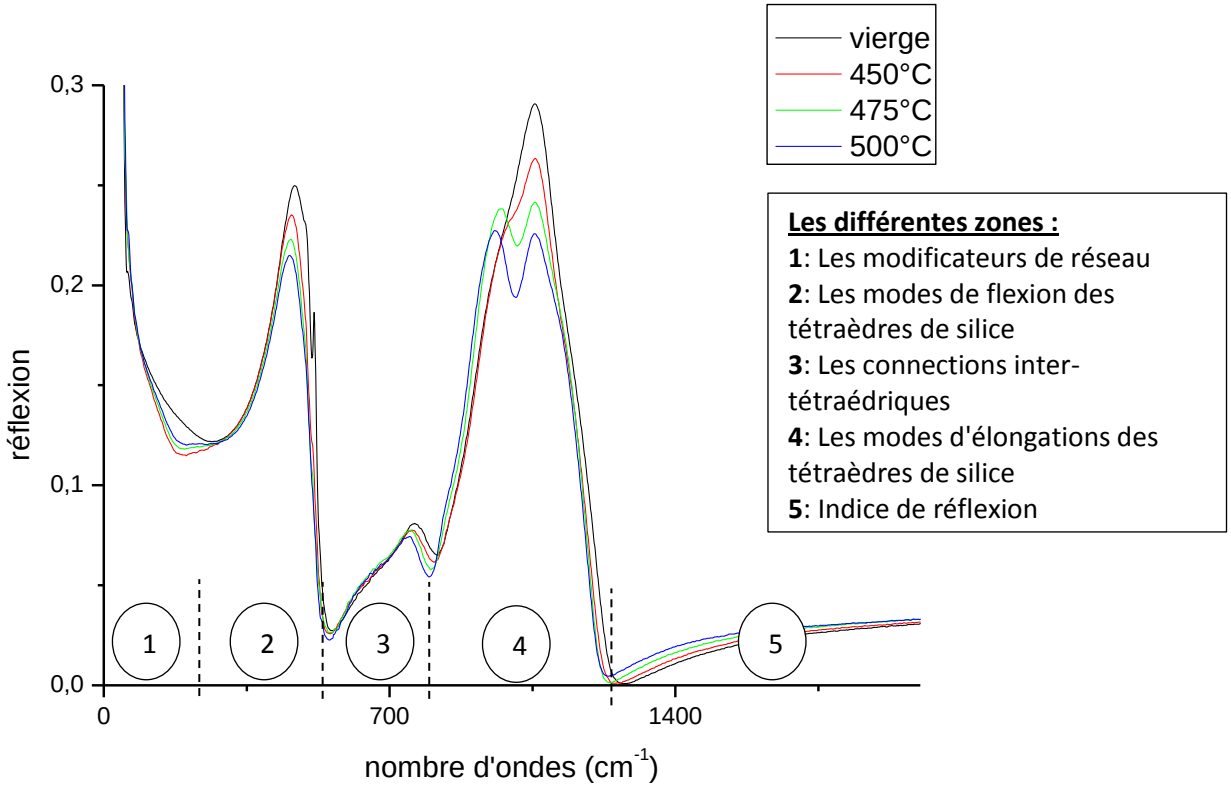


Figure 7-5 Spectres infrarouge pour la lame de microscope échangée pendant 79h aux trois températures

Le paramètre température des échanges modifie également la structure silicatée (Figure 7-5).

Zone des modificateurs

Pour un temps d'immersion long (79h), la zone des modificateurs (zone①) est marquée par un creusement du spectre (cf. Figure 7-6 flèche n°4) à 188cm^{-1}, par rapport au verre non traité. Il y a donc une modification structurale des liaisons M—O (où M est un modificateur de réseau) lors de l'échange ionique et l'introduction des ions K^+.

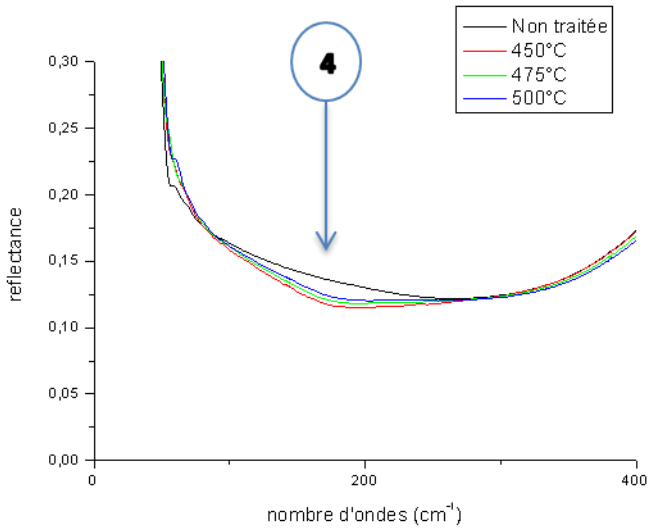


Figure 7-6 Zoom sur la zone des modificateurs de réseau des spectres infrarouge pour la lame de microscope échangée pendant 79h aux différentes températures de trempe

Zone des modes d'élongation des tétraèdres de silice

L'augmentation de la température donne lieu, sur les modes d'élongation (zone ④) (cf. Figure 7-7 pour un zoom de cette zone), à une diminution de la réflectance (flèche n°5) à 1050cm^{-1} avec une amplification de la création du double pic à 960cm^{-1} (flèche n°6). En 1987, Gervais (122) expose le fait de la présence d'un double pic, qui nécessite une discussion spécifique. La présence de ce double pic serait due à la présence de liaison Si—OH (134) ainsi qu'à la présence de NBO vibrant librement à la surface du matériau (135). De plus, l'association de la modification de la distance cation—oxygène modifie l'environnement de la structure silicatée du verre créant des NBO pouvant vibrer librement à la surface du verre.

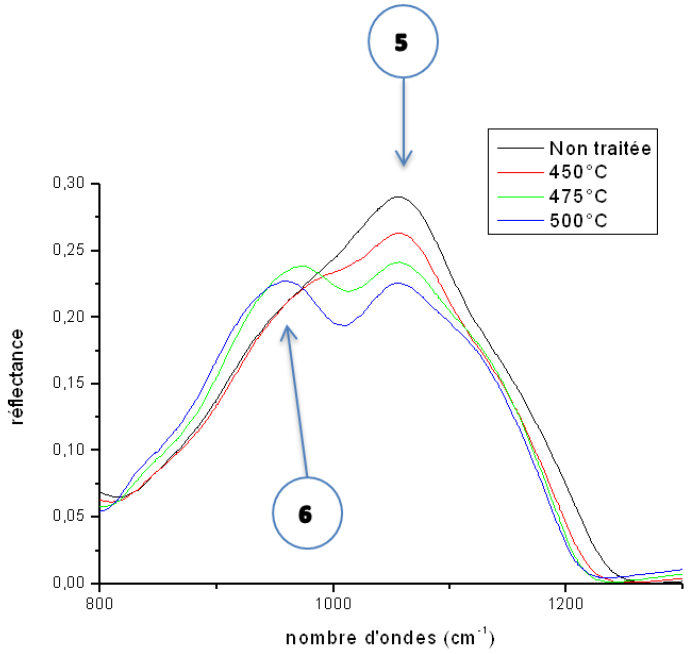


Figure 7-7 Zoom sur la zone des modes d'élongation des tétraèdres de silice des spectres infrarouge pour la lame de microscope échangée pendant 79h aux différentes températures de trempe

De manière générale, le point caractéristique des spectres, le point de Christiansen (cf. Figure 7-8) se déplace avec les conditions d'immersion. Ce point est un point placé à 1260cm^{-1} et qui est de réflectance nulle. L'augmentation des conditions d'immersion (augmentation du temps ou de la température) le translate vers les bas nombres d'onde par rapport aux verres non traités. Néanmoins, les immersions longues (79h) à 475°C et 500°C, températures s'approchant de la température de transition vitreuse, modifient sa position. Ce point n'est plus placé à une intensité de réflectance nulle. Les échanges ioniques longs au potassium à des températures s'approchant de la température de transition vitreuse des verres silico-sodo-calcique entraine une distorsion de la réponse infrarouge. Cette modification montre un changement de la structure ainsi qu'une polarisabilité élevée du matériau avec une modification du profil d'indice de réflexion. L'élévation de ce point reste un mystère dans le cas de l'échange ionique au potassium. Cette technique doit apporter une amélioration de la résistance mécanique du matériau mais sans modifier ses propriétés optiques. Par conséquent, ce changement implique un changement notoire de la structure à l'approche de la température de transition vitreuse sur les longs temps de traitement conduisant à une probable réorganisation structurale.

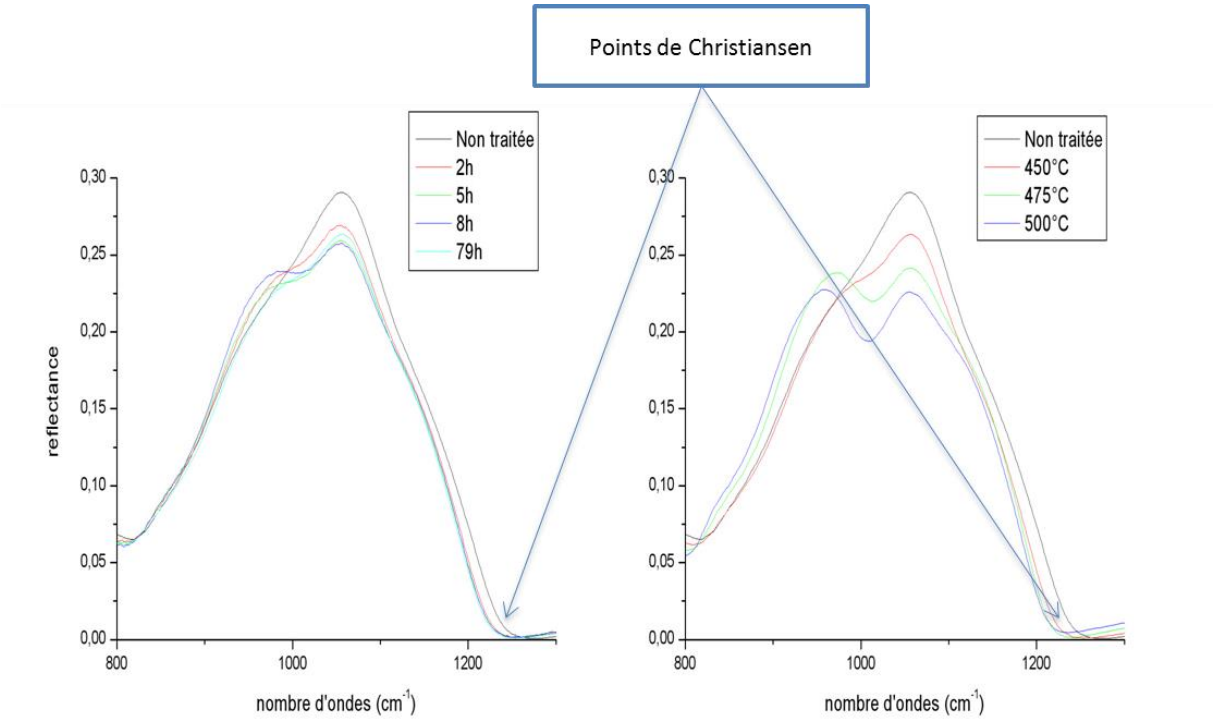


Figure 7-8 Représentation de l'évolution des points de Christiansen pour la lame de microscope immergée dans un bain de KNO3 sous différentes condition d'échanges. À gauche évolution du temps à 450°c et à droite évolution de la température à 79h.

7.1.1 Comparaison des deux verres commerciaux

Initialement les deux verres silico-sodo-calciques commerciaux utilisés (lame de microscope et Planilux) ont quasiment la même signature spectrale (Figure 7-1). Dans les mêmes conditions d'échange, le verre Planilux autorise une moins grande quantité de potassium à venir pénétrer au sein de la structure du verre à cause de la concentration d'alcalino-terreux. Cette concentration est plus importante dans le cas du verre Planilux et elle bloque la diffusion des ions au sein de la structure silicatée, à cause d'un effet de charges dû à leur taille. Les conditions d'immersion agissent sur la quantité de potassium insérée dans le verre et modifient la signature spectrale du matériau.

Influence du temps d'immersion

La Figure 7-9 présente pour les deux verres l'influence du temps pour un échange à 450°C.

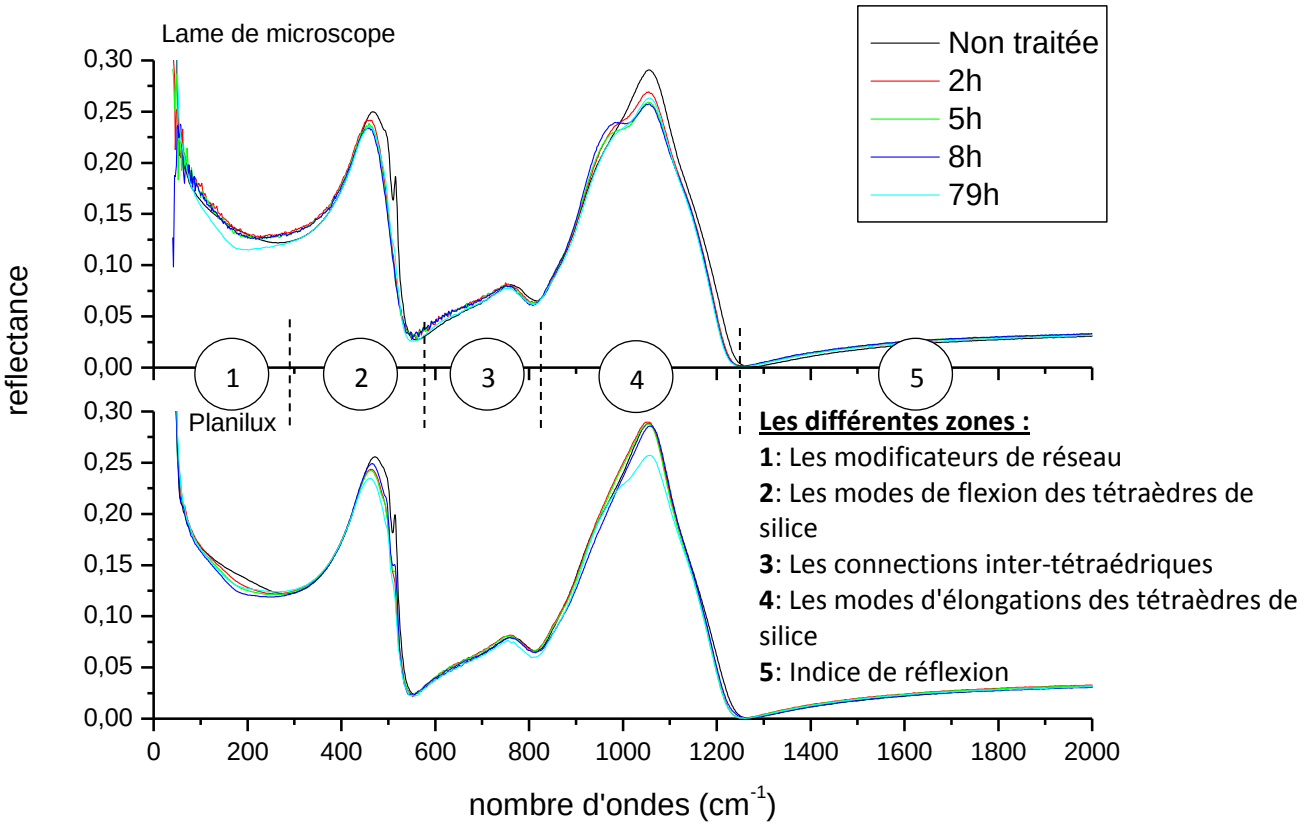


Figure 7-9 Comparaison des spectres des verres commerciaux échangés à 450°C

Dans la zone ① des modificateurs de réseau (les bas nombres d'onde) les deux verres n'ont pas la même tendance. Dans le cas de la lame de microscope, l'évolution du spectre de réflectance est désordonnée (2 profils distincts, un pour les courts temps d'immersion et le second pour une immersion longue) alors que pour le verre Planilux les spectres connaissent une diminution de leur intensité avec l'augmentation du temps. Entre les deux verres, l'évolution des spectres se fait à deux points distincts. Dans le cas de la lame, les spectres connaissent une diminution de l'intensité vers 300cm^{-1}, alors que dans le cas du verre Planilux, il connaît une baisse de son intensité à 188cm^{-1}, et ceci par rapport aux verres non traités. Les deux verres commerciaux ne connaissent pas la même évolution de leurs modificateurs de réseau en fonction du temps d'immersion.

Dans la zone des modes d'élongation des tétraèdres (la zone ④ autour de 1050cm^{-1}), la lame de microscope donne lieu à un épaulement à 980cm^{-1} dès les premiers échanges (2h à 450°C) qui s'accroit avec le temps d'immersion. À 450°C, le verre Planilux ne se voit que très faiblement modifié aux faibles temps d'immersion. A 79h, l'intensité du spectre baisse et l'épaulement à 980cm^{-}

[1] devient visible. Les verres commerciaux, Planilux et lame de microscope, ne réagissent pas de la même façon à l'augmentation du temps de trempe. La lame de microscope crée plus rapidement des NBO que le verre Planilux.

L'augmentation du temps d'immersion modifie la quantité d'ions K^+ introduite au sein des verres et les spectres de réflectance. La température joue également un rôle dans le procédé d'échange ionique. Le paragraphe suivant parlera de l'influence de la température sur les spectres de réflectance des deux verres commerciaux utilisés.

Influence de la température d'immersion

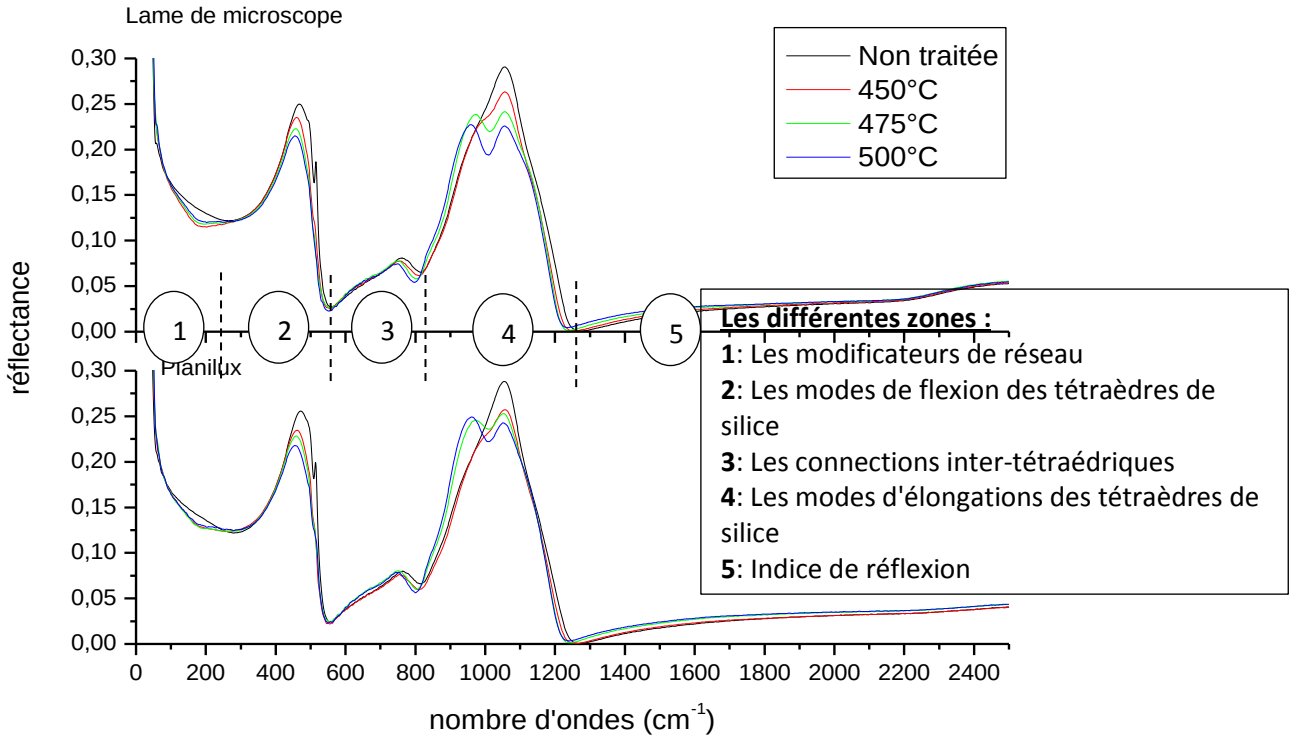


Figure 7-10 Comparaison des spectres des verres commerciaux échangés pendant 79h.

Entre ces deux verres, l'action de la température (Figure 7-10) modifie la réponse infrarouge du matériau.

Dans la zone des modificateurs de réseau, aux bas nombres d'onde (zone ①), le point d'intensité minimum décroit de 1.10^{-2} entre la lame vierge et les lames échangées, pour le Planilux, le point d'intensité minimale est placé à 188cm^{-1} et décroit de $8{,}2.10^{-3}$. La différence entre les deux verres est liée à la concentration de K_2O introduite dans la matrice vitreuse.

À 1050cm^{-1} (zone ④ liée aux vibrations d'élongation des tétraèdres de silice), l'évolution de la température montre l'évolution du double pic. L'augmentation de la température entraine une croissance plus rapide de ce double pic dans le cas de la lame de microscope que pour le verre Planilux. La lame de microscope crée ainsi davantage de NBO que le verre Planilux.

Par conséquent, il est clair que l'échange ionique au potassium modifie en surface la structure silicatée du verre. Les conditions d'immersion, temps et température, agissent sur la quantité de potassium entrant dans la structure du verre et modifient son organisation structurale. L'augmentation du temps de trempe entraine deux comportements différents entre les deux verres silico-sodo-calciques utilisés. Le verre Planilux subit une baisse de son intensité alors que la lame de microscope a une tendance différente selon les échanges longs et les échanges courts au niveau des modificateurs de réseau, aux bas nombres d'onde, liée à la différence de quantité d'ions échangés entre ces verres. Au niveau des modes d'élongation, les verres ont une augmentation du nombre de NBO avec la création d'un double pic à 950cm^{-1}, qui est bien plus tardif dans le cas du verre Planilux. La température de trempe modifie de manière identique la réponse infrarouge des verres silico-sodo-calcique échangés. L'intensité de la réponse diminue aux bas nombres d'onde, ainsi que pour les modes d'élongation des tétraèdres de silice avec amplification du second pic. La structure silicatée des verres silico-sodo-calciques évolue, ainsi, avec l'échange contrairement à ce que peuvent laisser penser certains auteurs, comme (105) qui affirment qu'aucune modification structurale du verre n'est visible après une trempe chimique.

7.1.2 Impact du type d'ion échangé sur la structure silicatée dans les mêmes conditions d'échange

La majorité des échanges ioniques servent à créer des guides d'onde. Ce sont des échanges à l'argent qui sont réalisés, dont le rayon ionique est $R_{Ag^+} = 115pm$. Les échanges ioniques peuvent être réalisés avec d'autres cations, tels que Cu^{2+} ($R_{Cu^{2+}} = 73pm$), Au^{3+} ($R_{Au^{3+}} = 85pm$), Co^{2+} ($R_{Co^{2+}} = 65pm$), … Les procédés d'échanges ioniques sont alors adaptés à chaque cation à

introduire dans les verres. La mobilité rapide des deux premiers permet l'utilisation d'un échange purement thermique, pour les deux autres un échange assisté d'un champ électrique est préférable.

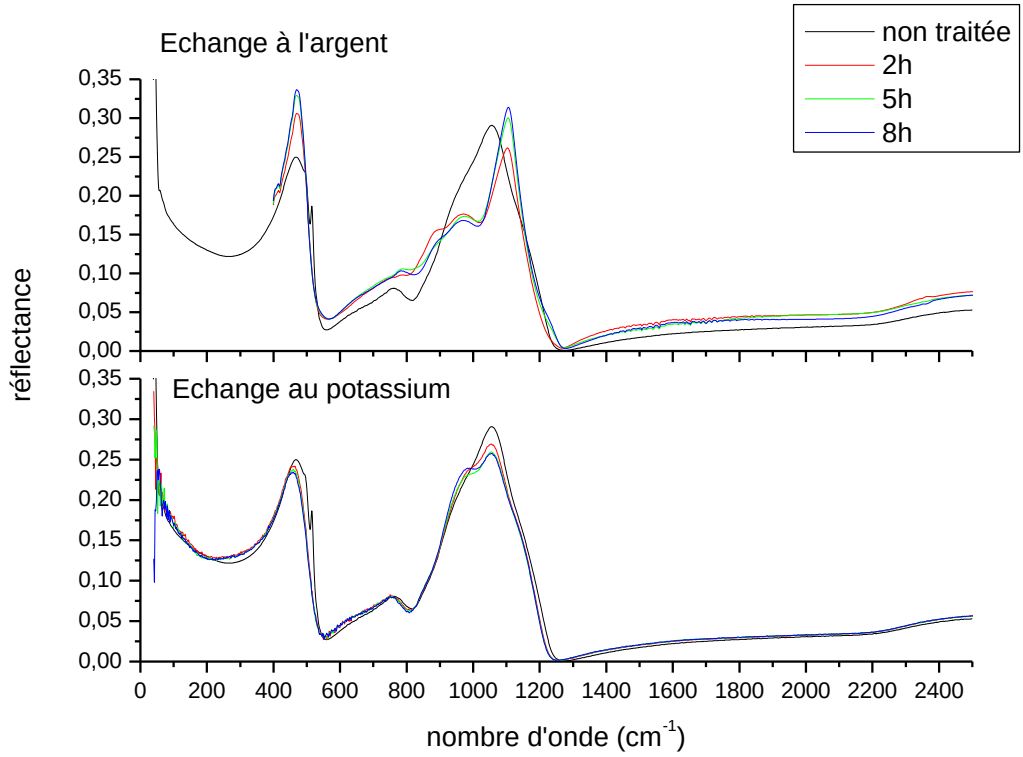


Figure 7-11 Comparaison des spectres de réflectances des verres " lame de microscope " échangées à l'argent et au potassium dans les mêmes conditions expérimentales, à 450°C pendant 2, 5 et 8h.

La figure ci-dessus montre les spectres des réflectances, dans le moyen infrarouge, de la lame de microscope échangée à 450°C pendant 2, 5 et 8h dans un bain d'$AgNO_3$ pur et dans un bain de KNO_3 pur dans les mêmes conditions. Les échanges à l'argent sont des échanges bien plus rapides que ceux au potassium (69). Dans les mêmes conditions expérimentales, le taux d'Ag_2O est bien supérieur à ceux de K_2O. Cette différence de concentration modifie clairement la signature infrarouge du verre. Le pic d'élongation des tétraèdres de silice se déplace de 50cm^{-1} vers les hauts nombres d'onde avec une diminution de la largeur du pic. De plus, un second pic est observé à 970cm^{-1} dont son maximum de réflexion est de 17%. Un autre épaulement se dessine dans cette zone. Ces modifications du spectre montrent une importante dépolymérisation du réseau silicaté dans ces conditions d'échanges à l'argent. Les verres échangés dans ces conditions à l'argent modifient leurs connexions inter-tétraédriques par l'évolution des spectres par rapport au verre non traité, sur l'intervalle 550 à 820 cm^{-1}. Entre les échanges à l'argent et au potassium, dans les mêmes

conditions expérimentales, les verres changent complètement de signature infrarouge. La quantité d'ions entrants est la principale cause de ces changements structuraux des verres silico-sodo-calciques. Dans des échanges au cuivre sur des verres silico-sodo-calciques Suszynska et al (136) observent les spectres IR en réflexion du verre vierge et des verres échangés à différents temps. Il note également des modifications structurales du verre lors de l'introduction des ions Cu^{2+} par ce procédé d'échange ionique. Il observe des épaulements du spectre au niveau des modes d'élongation des tétraèdres de silice avec une réduction de la largeur du massif. (Figure 7-12)

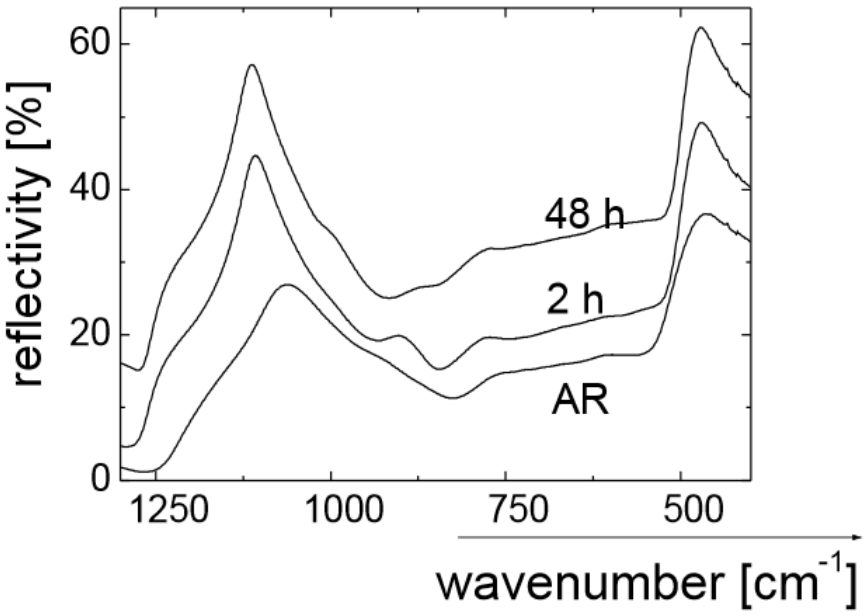


Figure 7-12 Spectre de réflectance dans le cas d'échanges au cuivre sur des verres silico-sodo-calciques (136)

Quel que soit les ions utilisés, la structure des verres silico-sodo-calcique change avec le remplacement d'un ion mobile, généralement l'ion sodium, du verre par un autre issu d'un bain de sels fondus. Ces modifications deviennent de plus en plus importantes avec l'augmentation du taux de substitution lié aux conditions d'échanges.

7.2 Profondeur sondée

Selon les molécules et les fréquences mesurées, le faisceau infrarouge pénètre plus ou moins profondément la matière. Cette profondeur sondée est déterminée à partir de l'inverse du coefficient d'absorption $K(\omega)$. La profondeur sondée s'écrit :

$$\mu(\omega) = \frac{1}{K(\omega)} = \frac{1}{4\pi k(\omega)\omega}$$

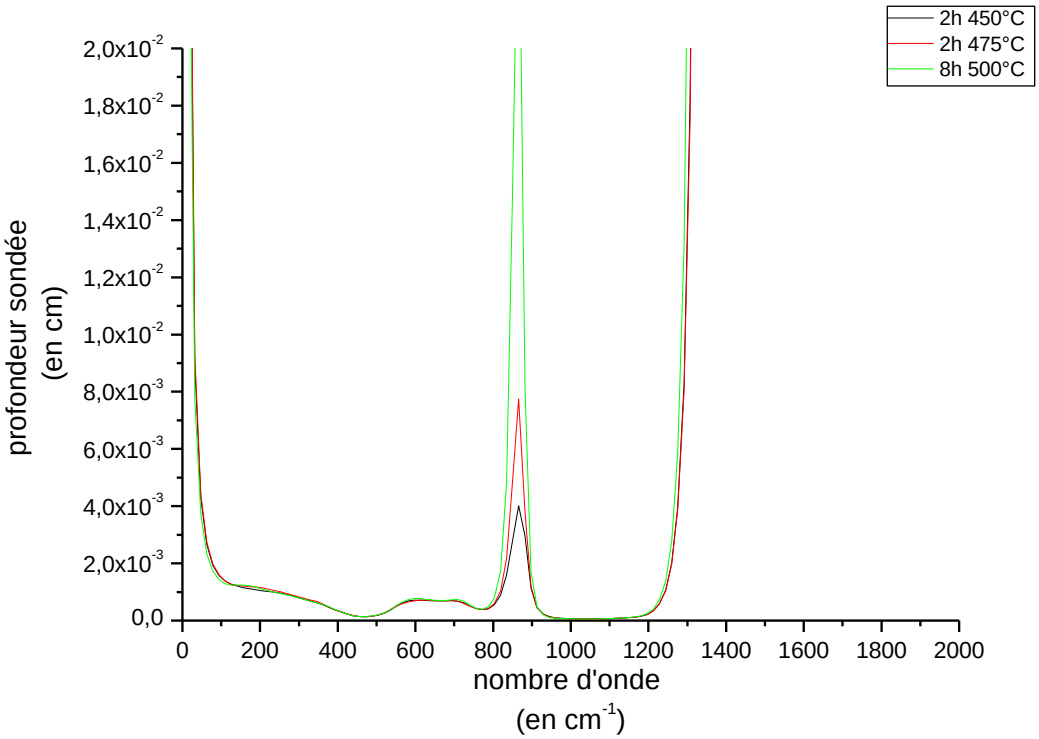


Figure 7-13 Profondeur sondée pour différents temps et différentes températures d'échange pour le verre Planilux

La Figure 7-13 présente différents profils de profondeurs sondées pour le verre Planilux échangés dans différentes conditions. Les profondeurs sondées en IR sont indépendantes des conditions d'immersion des verres dans les sels fondus, excepté autour de 860cm^{-1} où la profondeur croit avec les conditions d'immersion. Dans la zone des modificateurs, aux bas nombres d'onde, la profondeur sondée est comprise entre 7 et 20µm. En revanche, sur le massif d'élongation des tétraèdres de silice, entre 970 et 1250cm^{-1}, la profondeur sondée est extrêmement faible. Elle est de 0,5µm sur tout ce domaine. Cette profondeur est très largement inférieure aux épaisseurs de pénétrations des ions K^+ au sein du verre, comprises entre 10 et 100 µm dans nos conditions d'échanges, alors que sur les modificateurs, elle est égale ou inférieure à la profondeur d'échange. Par conséquent, sur les modes d'élongation des tétraèdres, la profondeur analysée est de l'extrême surface et ne révèle pas le comportement du verre dans son intégralité, contrairement aux bas nombres d'onde où la profondeur sondée couvre la profondeur d'échange.

7.3 Modélisation des spectres

Dans le paragraphe 4.2.5, nous avons établi le modèle permettant de reconstruire le spectre de réflectance du verre à partir des formules de Fresnel en incidence normale à l'aide d'une fonction diélectrique. Cette dernière est la plus à même de représenter la structure désordonnée du verre. La reconstruction du spectre de réflectance utilise cette fonction diélectrique qui est une somme de contributions gaussiennes. Ici seule la modélisation des spectres infrarouges sera réalisée pour les verres Planilux échangés sous les différentes conditions d'immersion. Dans le cas des verres non traités, la reconstruction du spectre se fait à l'aide de 15 contributions gaussiennes. La contribution de ces composantes gaussiennes causales à la dispersion du verre sont évaluées à l'aide des relations de Kramers-Krönig. Lors de l'immersion des verres dans les sels fondus de KNO_3, deux nouveaux modes peuvent apparaître.

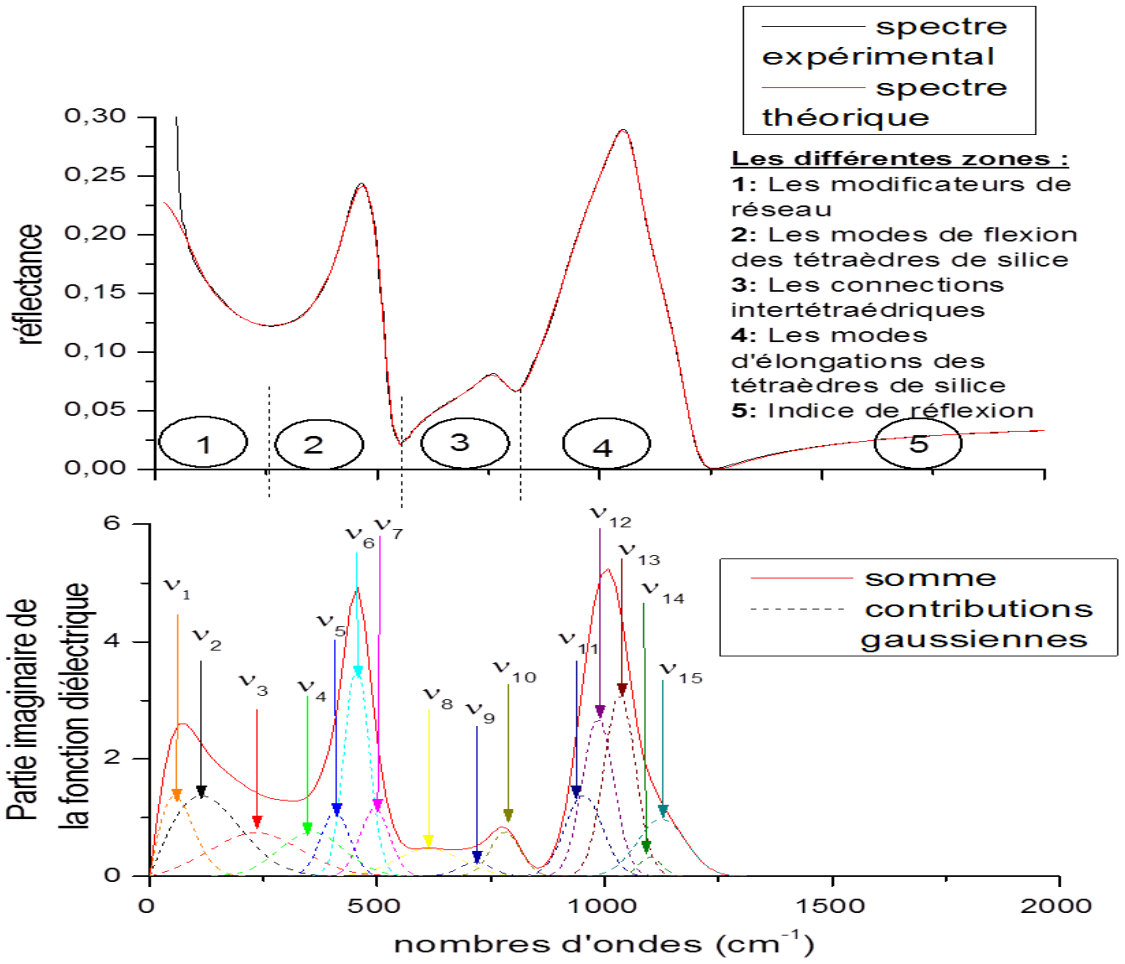
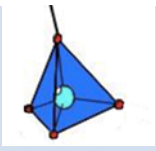


Figure 7-14 En haut : Spectre expérimental et théorique du verre Planilux échangé 2h à 450°C

En bas : la partie imaginaire de la fonction diélectrique avec la somme et les contributions gaussiennes des différents modes utilisés.

	Nombre d'onde cm^{-1}	Liaisons
ν_1	50	K—O
ν_2	150	Na—O
ν_3	250	Ca—O
ν_{sup}	880	Q^1 

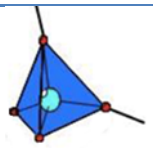
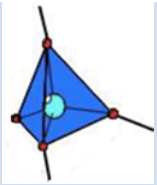
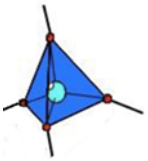
ν_{11}	960	Q^2	
ν_{12}	1000	Q^3	
ν_{13}	1030	Q^4	

Tableau 7-1 Tableau des modes principaux ν_n avec les liaisons associées

La Figure 7-14 représente les spectres de réflectance expérimentale et théorique déterminé à partir de ce modèle (en haut). La partie inférieure de la figure présente la partie imaginaire de la fonction diélectrique avec les contributions gaussiennes utilisées. La partie imaginaire de la fonction diélectrique est la réponse infrarouge du matériau. Elle s'écrit selon l'équation (Eq 7-1)

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_j g_j(\omega)$$

Eq 7-1

L'ajustement des spectres expérimentaux à l'aide de ce modèle en utilisant la méthode des moindres carrés permet de remonter à la valeur du χ^2. Une faible valeur de cette grandeur rend compte d'une bonne qualité du modèle d'ajustement des verres échangés et non échangés. Dans ce travail, seule l'étude aux bas nombres d'onde (zone ①) et dans la zone des modes d'élongation des tétraèdres de silice (zone ④) sera présentée, les autres zones ne présentent pas de modification des spectres expérimentaux avec les différentes conditions d'échanges. La Figure 7-14 contient une représentation schématique des liaisons ou des modes auxquels la contribution est reliée. Chaque contribution gaussienne est caractérisée par :

- sa position,
- son amplitude,
- sa largeur à mi-hauteur

Ces paramètres sont des paramètres fixés. Ils permettent de déterminer l'aire de chaque contribution. Elle représente la présence plus ou moins importante de la liaison, du mode auquel elle est associée. L'étude des spectres permet de comprendre comment la structure répond aux changements d'ions et permet également de comprendre comment les ions K^+ migrent et diffusent au sein de la matrice vitreuse.

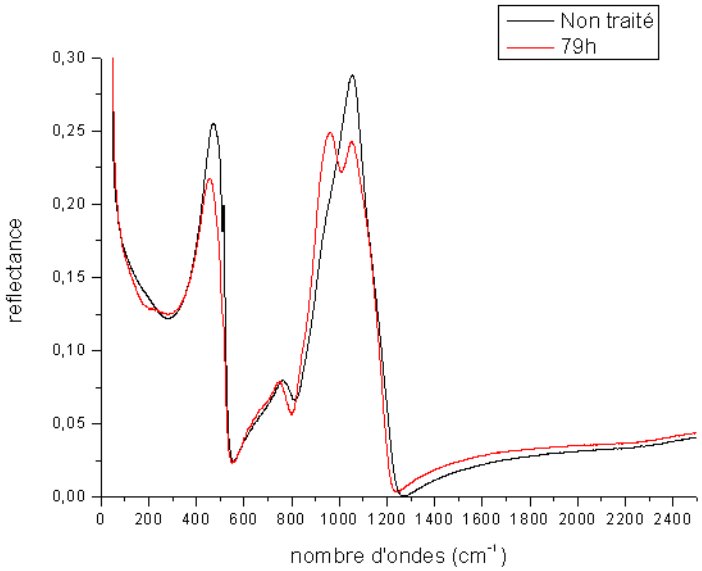


Figure 7-15 Spectres expérimentaux du verre Planilux non traité et 79h à 500°C

Le spectre expérimental du verre Planilux échangé à 500°C pendant 79h (Figure 7-15) montre d'importantes modifications (double pic et élévation du point de Christiansen). La reconstruction du spectre de ce verre à l'aide du modèle utilisé est impossible. Il n'y a pas de reconstruction fidèle du spectre expérimental ($\chi^2 \approx 0$). La divergence de ce modèle est principalement observable à 850cm^{-1} et à 1265cm^{-1}. À ces deux points, l'ajustement est impossible. Ainsi dans ces conditions d'immersion, le modèle ne correspond plus. Cette modification est probablement due à une réorganisation structurale lors d'une immersion longue (79h) à une température proche de la transition vitreuse (500°C). Un modèle à variation d'indice de réfraction est envisageable. Par conséquent, les résultats qui suivront ne présenteront pas les résultats de ce verre.

La suite des résultats se décomposera en deux parties. La première traitera de la zone des modificateurs de réseau et la seconde des modes d'élongation des tétraèdres de silice. Dans ces deux parties il sera mis en évidence l'influence du temps et de la température sur la position des contributions, de leurs largeurs à mi-hauteur ainsi que l'évolution de la quantité de présence des modes auxquelles elles sont associées.

7.3.1 Etude de la zone des modificateurs de réseau.

Dans la zone des bas nombres d'onde (zone ①, inférieure à 400cm^{-1}), le spectre de réflectance est reconstruit à l'aide de 3 contributions gaussiennes dans le cas des verres échangés (Figure 7-16) et seulement 2 dans le cas du verre vierge.

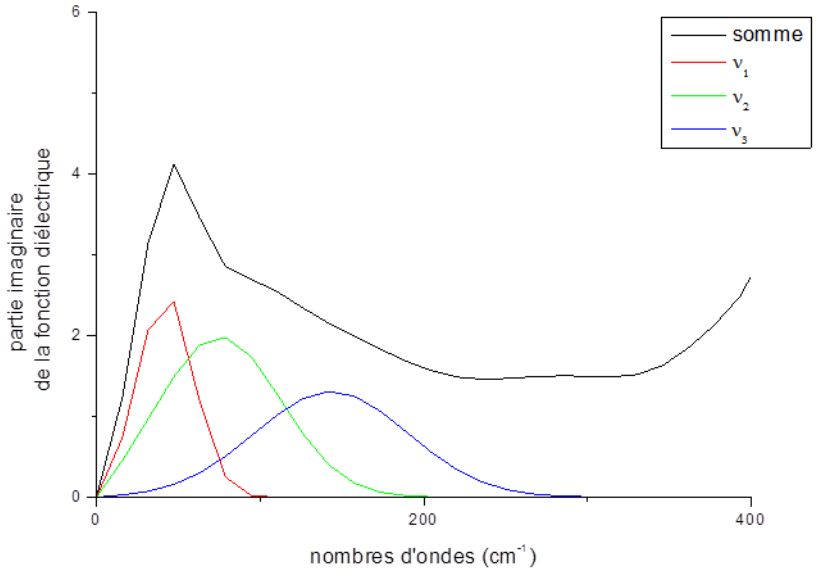


Figure 7-16 Reconstruction du spectre de réflectance dans la zone des modificateurs de réseau

Ces contributions représentent les liaisons M—O du verre où M est un modificateur de réseau (M=K, Na ou Ca). Le magnésium, également considéré comme un modificateur de réseau, n'est pas représenté par une contribution gaussienne. La présence du magnésium est représentée sur le spectre par un élargissement de celui-ci entre 30 et 700cm^{-1} (34). L'immersion des verres dans les sels fondus affecte ses contributions. L'augmentation du temps ou de la température agit sur la concentration des ions K^+ et Na^+ en augmentant celle du premier et diminuant celle du second à partir de la surface du verre. De précédentes études (33) (137) (138) ont permis de mettre en évidence le positionnement des contributions gaussiennes en fonction des liaisons qu'elles représentent. Le calcium est un élément qui vibre à 250cm^{-1} (138). Le potassium est un élément

lourd. Son mode de vibration est visible à faibles nombres d'onde et il croit avec l'augmentation de la concentration jusqu'à l'apparition d'un second site à partir de 20% dans le système binaire (SiO_2—K_2O). Dans l'article (137), pour une quantité équivalente à la nôtre, soit 15%, les liaisons K—O vibrent entre 0 et 200cm^{-1}. Les liaisons Na—O vibrent à des nombres d'onde supérieure à celui des liaisons K—O à cause de leur masse plus faible. La masse réduite associée aux liaisons Na—O est plus faible que celles des liaisons K—O (33). Ainsi les trois premières contributions sont associées aux liaisons K—O, Na—O et Ca—O, par ordre croissant de leurs nombres d'onde.

ν	Liaison	Position (cm^{-1})
ν_1	K—O	50
ν_2	Na—O	150
ν_3	Ca—O	250

Tableau 7-2 Tableau récapitulatif des liaisons aux bas nombres d'onde

L'augmentation des conditions d'immersion, temps et température, agit sur l'évolution de ces contributions en modifiant ces paramètres (amplitude, position et largeur à mi-hauteur) et par conséquent les aires.

7.3.1.1 Evolution du nombre d'onde des contributions gaussiennes

Le nombre d'onde des modes est le premier paramètre à évoluer selon les conditions d'immersion. Le nombre d'onde représente la position de l'intensité maximale de la contribution gaussienne.

7.3.1.1.1 Influence du temps d'immersion

La Figure 7-17 présente l'évolution des nombres d'onde des gaussiennes associés aux modificateurs de réseau en fonction du temps de traitement.

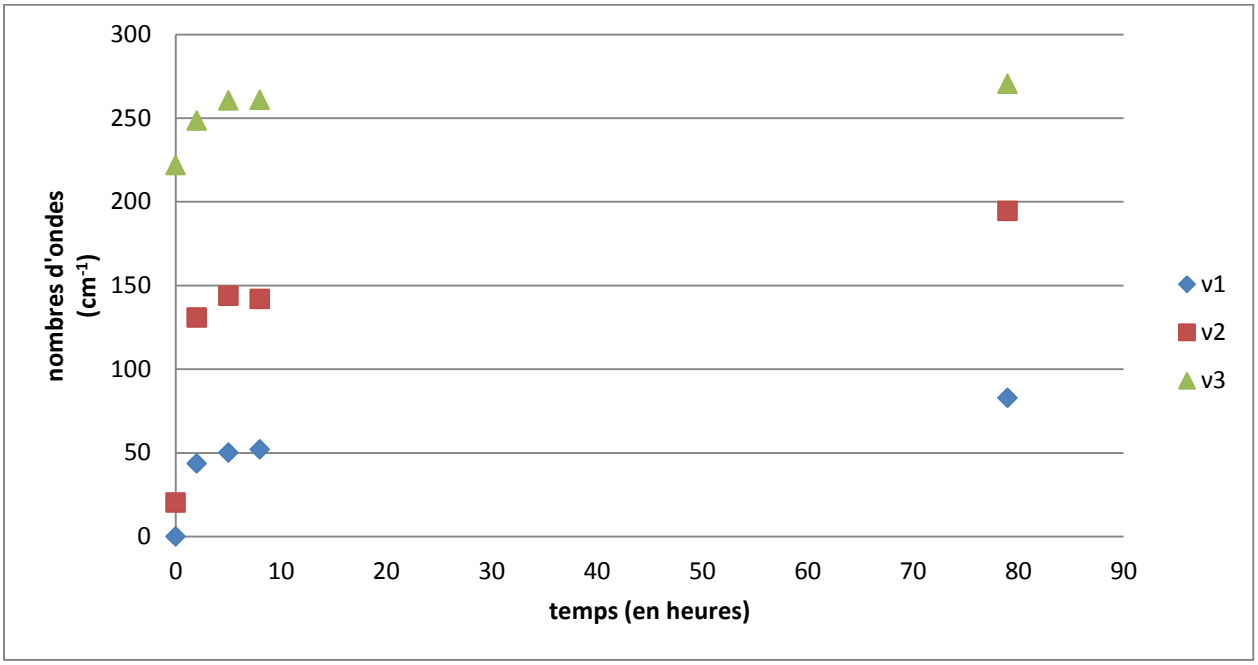


Figure 7-17 Évolution en fonction du temps des nombres d'onde des contributions représentant les modificateurs de réseau

L'augmentation du temps de trempe, entraine un déplacement vers les hauts nombres d'onde des différentes contributions gaussiennes présentes dans la zone des bas nombres d'onde associées aux modificateurs de réseau. Entre le verre non traité et le verre échangé 2h, la contribution ν_2 se translate de 100cm^{-1}. L'introduction des ions K^+ contraint les liaisons Na—O à vibrer à plus hauts nombres d'onde. Pour les immersions courtes, en dessous de 8 heures de traitement, les modes ne se déplacent que très légèrement (moins de 10cm^{-1}). Entre 8 et 79h, ces modes se déplacent jusqu'à 50cm^{-1} vers les hauts nombres d'onde.

L'augmentation du temps d'immersion rigidifie la structure avec l'augmentation de la quantité de K^+ introduite dans le verre. Le prochain paragraphe mettra en évidence l'impact de la température sur l'évolution du positionnement des contributions gaussiennes aux bas nombres d'onde.

7.3.1.1.2 Influence de la température d'immersion

La Figure 7-18 présente l'évolution des nombres d'onde avec l'augmentation de la température d'immersion.

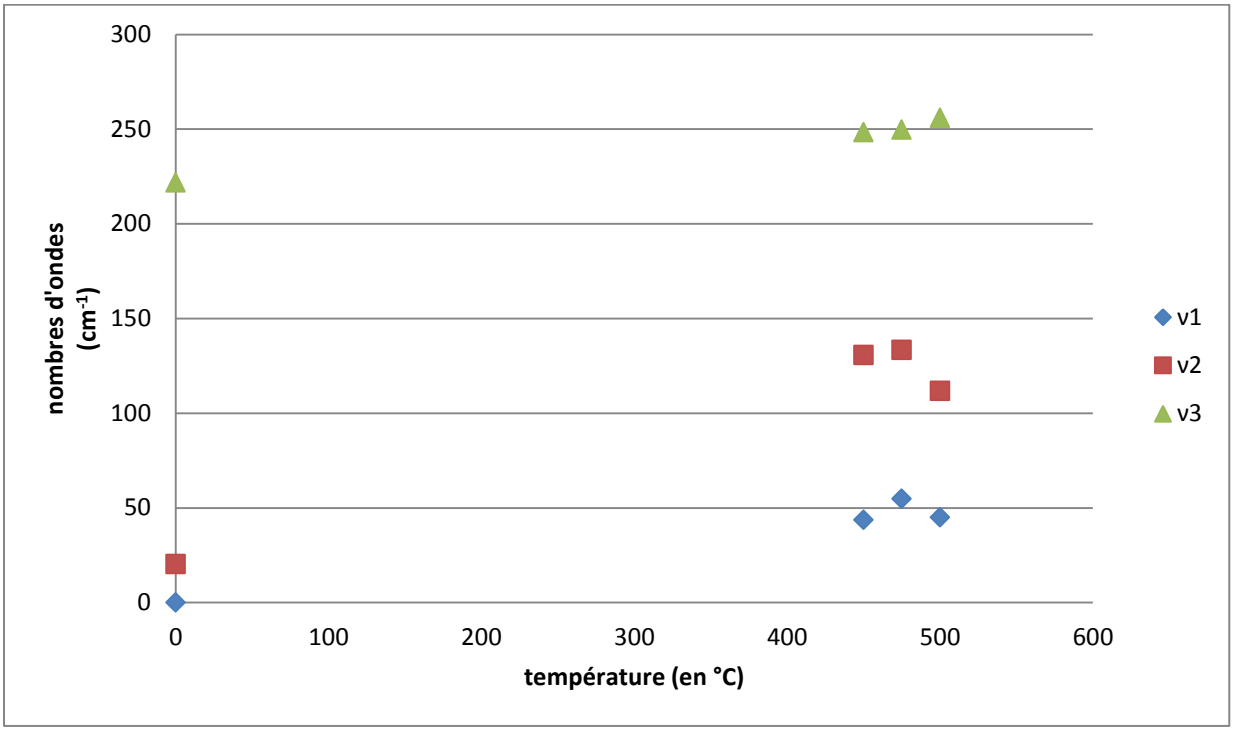


Figure 7-18 Évolution en fonction de la température des nombres d'onde des contributions représentant les modificateurs de réseau pour les verres Planilux échangés 2h

Contrairement à l'évolution temporelle, l'augmentation de la température de traitement ne fait pas varier le nombre d'onde de chaque contribution. Le déplacement des modes vers les hauts nombres d'onde existe à partir du moment où le verre est immergé. À l'état initial, le verre ne contient pas de potassium. Les liaisons K—O sont donc inexistantes. Lors de l'immersion dans les sels fondus, les ions K^+ pénètrent au sein de la structure et créent des liaisons K—O. Leur création contraint les liaisons Na—O et Ca—O à vibrer à plus hauts nombres d'onde. Mais la température, pour un même temps de traitement ne contraint pas davantage la structure et ne fait pas vibrer les liaisons à plus hauts nombres d'onde.

Le procédé d'échange ionique permet l'introduction des ions K^+ au sein du verre. Les nombres d'onde de vibration des différents modes associés aux liaisons M—O (M est un modificateur de réseau K, Na ou Ca) évoluent selon les conditions d'immersion. La trempe du verre dans les sels fondus entraine un déplacement vers les hauts nombres d'onde. Mais la température de trempe ne modifie pas davantage la rigidité du réseau. A 450°C, l'augmentation du temps de trempe entraine une rigidification de la structure. Cette dernière s'accentue avec une immersion longue avec un déplacement de 50cm^{-1} vers les hauts nombres d'onde.

7.3.1.2 Les largeurs à mi-hauteur

Le deuxième paramètre important est l'évolution des largeurs à mi-hauteur. Ce paramètre est lié au désordre existant au sein de la structure.

7.3.1.2.1 Influence du temps d'immersion

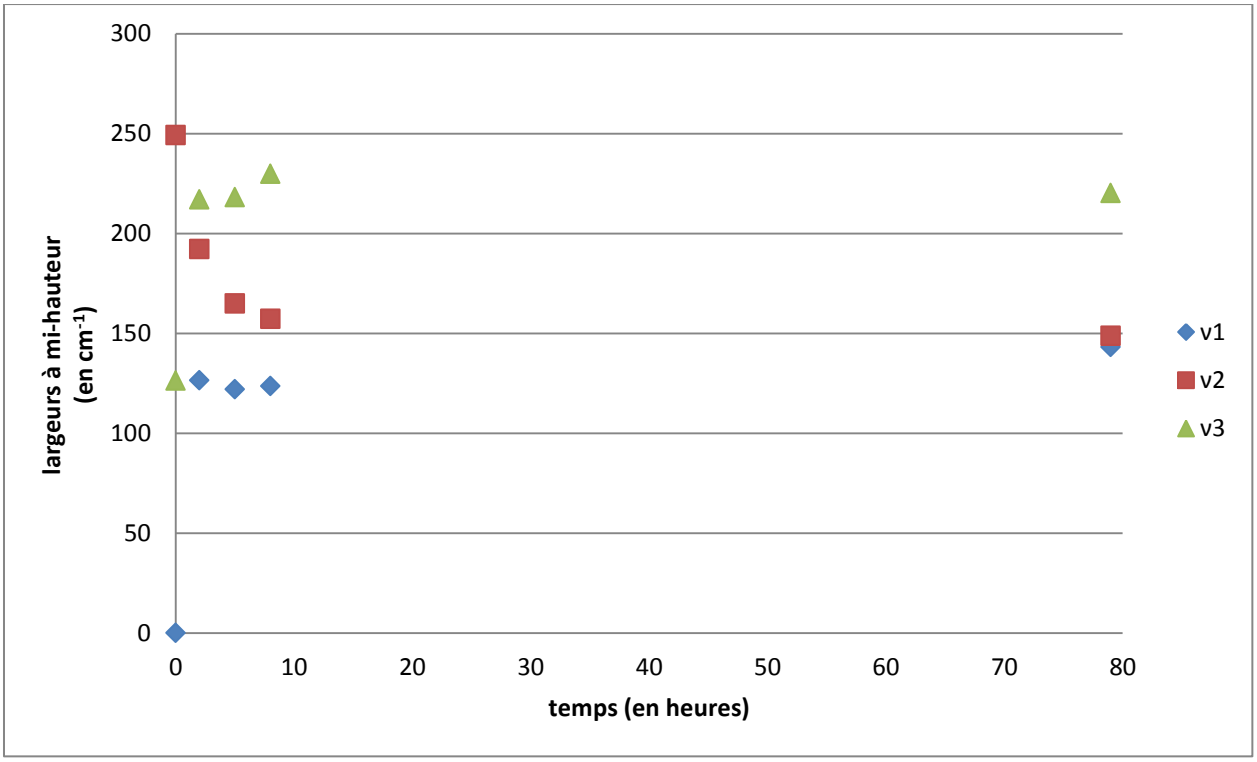


Figure 7-19 Évolution en fonction du temps des largeurs à mi-hauteurs des contributions représentant les modificateurs de réseau pour les verres Planilux échangés à 450°C

L'évolution du temps d'échange (Figure 7-19) entraine une décroissance des largeurs à mi-hauteurs des liaisons Na—O. Les autres contributions restent constantes.

Le temps n'entraine pas de désordre aux bas nombres d'onde, mais quelle est l'influence de la température sur ce paramètre ?

7.3.1.2.2 Influence de la température d'immersion

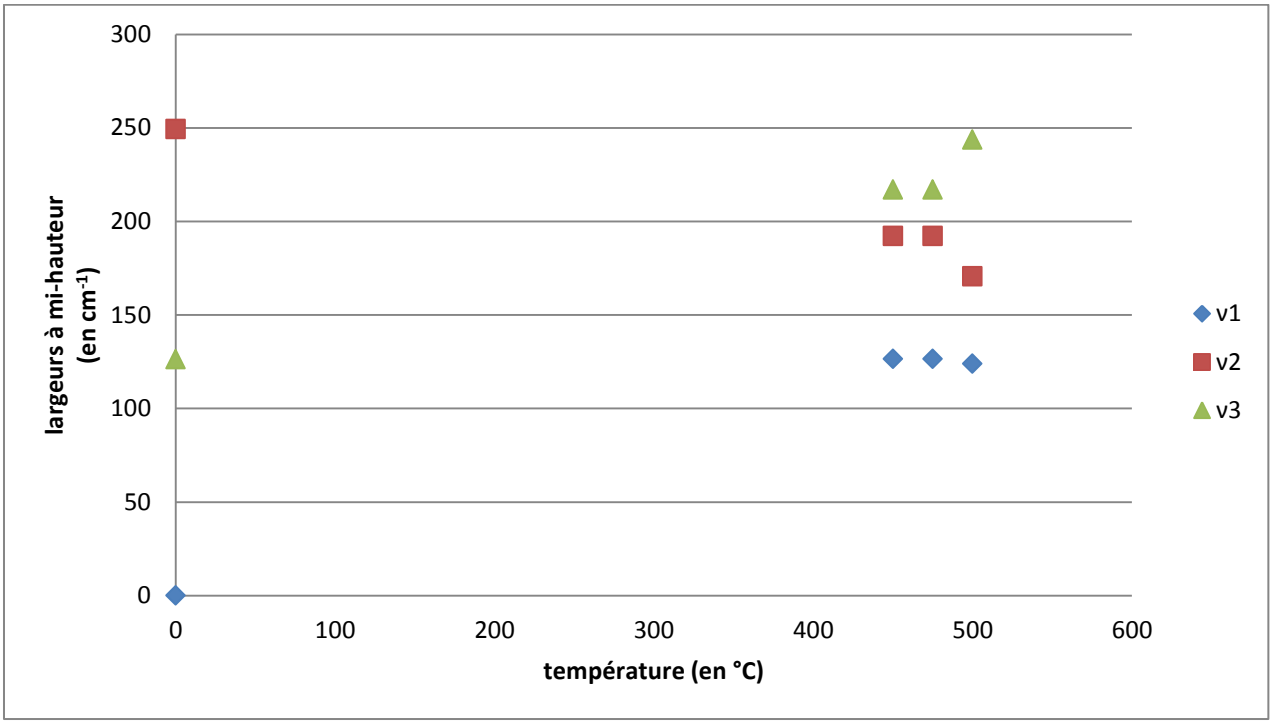


Figure 7-20 Évolution en fonction de la température des largeurs à mi-hauteurs des contributions représentant les modificateurs de réseau pour les verres Planilux échangés 8h

L'augmentation de la température (Figure 7-20) entraine une évolution des largeurs à mi-hauteurs. Les liaisons Na—O ont des largeurs à mi-hauteurs qui diminuent avec l'élévation de la température de trempe. Le mode ν_3 augmente avec la température mais le mode ν_1 reste constant. Ainsi la structure se modifie et se réorganise avec l'augmentation de la température en s'approchant de la transition vitreuse du verre.

L'augmentation de la température entraine une désorganisation des premiers modes, les modes ν_1, ν_2 et ν_3, respectivement, associés aux liaisons K—O, Na—O et Ca—O. Ceci est contraire à l'évolution lors de l'augmentation du temps de trempe où la structure ne se désorganise pas lors de l'introduction du potassium au sein du verre, puisque les largeurs à mi hauteurs des différents modes restent constantes. L'échange ionique est un procédé qui substitue les ions Na^+ par des ions K^+. Le calcul des aires de chaque contribution représente la quantité de présence de chaque mode auxquelles elles sont associées. La section suivante mettra en évidence l'évolution de la quantité de présence de chaque mode.

7.3.1.3 Évolutions des aires

Le troisième paramètre est l'aire des contributions gaussiennes. Elle est déterminée par les trois paramètres fixés de chaque mode et représente la quantité de présence des liaisons à laquelle elle est associée.

7.3.1.3.1 Influence du temps d'immersion

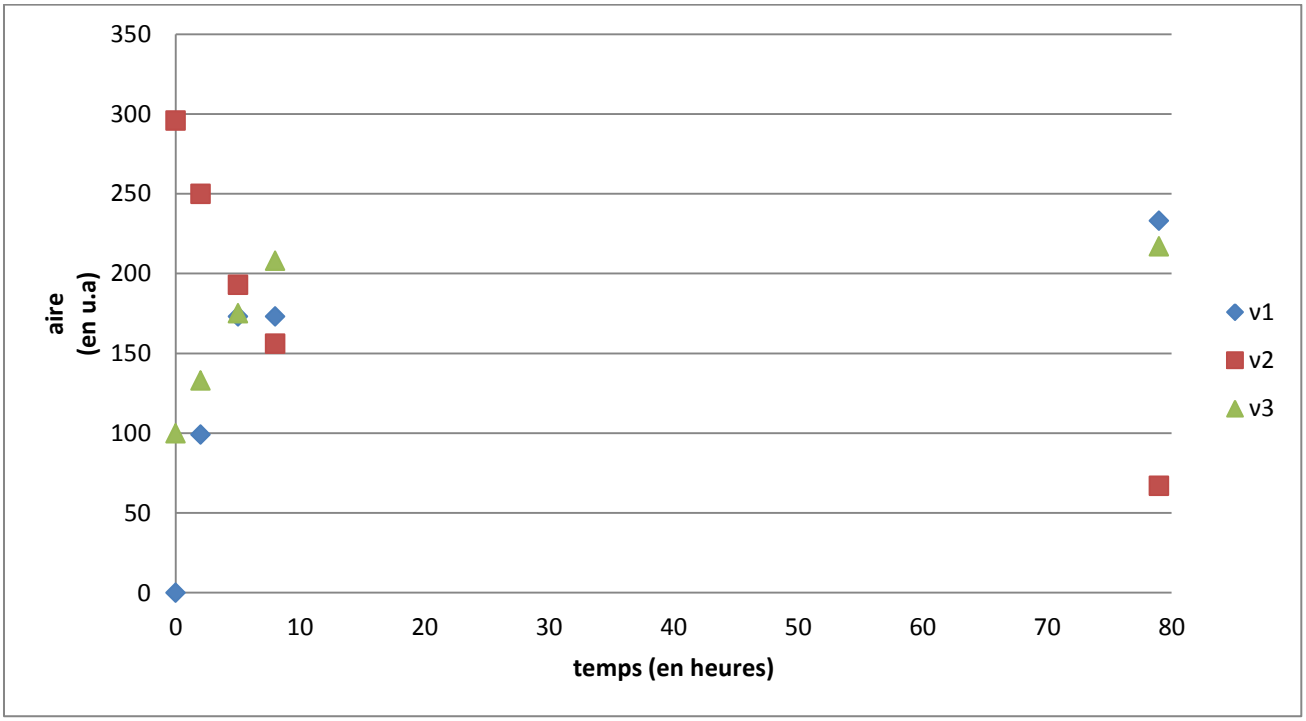


Figure 7-21 Évolution en fonction du temps de la quantité de présence des contributions représentant les modificateurs de réseau pour les verres Planilux échangés à 450°C

L'augmentation du temps d'immersion permet d'augmenter le taux de potassium au sein du verre, passant de 13% à 30% sur la profondeur d'échange, et de le faire pénétrer au plus profond du verre jusqu'à 55µm dans les conditions d'immersion extrêmes. La Figure 7-21 montre l'évolution de la quantité de présence des liaisons associées à chaque contribution. Le mode $\nu_1$est associé aux liaisons K—O. Ce mode croit rapidement avec l'augmentation du temps, passant de 0 à 100u.a en 2h de traitement et atteignant 233u.a au terme des 79h d'échange. Le mode ν_2, attribué aux liaisons Na—O, décroit avec l'éjection des ions Na^+ qui sont remplacés par les ions K^+ issus du bain. Ces liaisons décroissent de 50u.a en 2h jusqu'à atteindre 67u.a au terme des 79h de traitement. L'évolution aux temps courts d'immersion jusqu'à 8h est rapide. Entre 8 et 79h, la substitution des

ions Na^+ par des ions K^+ se ralentissent. Il y a une réduction de la capacité d'échange. Pour 450 et 475°C, la quantité de présence de ces éléments tend à se stabiliser. Le troisième mode, ν_3, associé aux liaisons Ca—O, connaît une croissance de 100u.a entre le verre non traité et le verre immergé pendant 79h. Les études EDS au MEB, donnant le profil de concentration des éléments à partir de la surface du verre, révèlent un profil de concentration constant de CaO. Cet élément ne participe pas à la trempe chimique. Par conséquent, la quantité de présence de ce mode ne devrait pas évoluer avec les conditions d'immersion. Au vu des largeurs à mi-hauteur de ce mode, il est possible qu'il soit associé aux liaisons K—O, avec une prédominance de liaisons Ca—O. La présence des liaisons K—O dans ce mode indiquerait la présence de deux sites distincts où les ions K^+ viendraient se loger dans la structure du verre.

Après avoir étudié l'influence du temps sur l'évolution de la présence de modes, le paragraphe suivant évoquera l'influence de la température d'immersion sur ce paramètre.

7.3.1.3.2 Influence de la température d'immersion

La Figure 7-22 montre l'évolution de la quantité de présence des éléments en fonction de la température d'immersion.

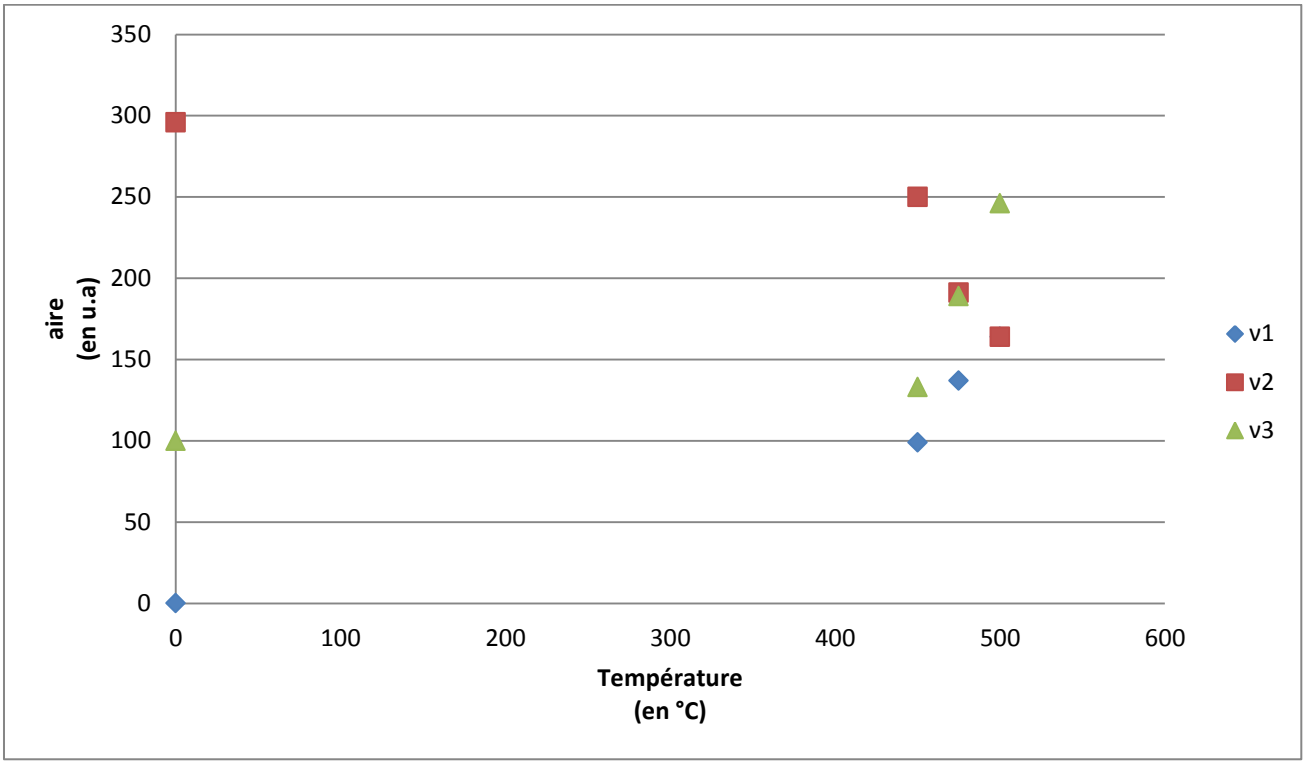


Figure 7-22 Évolution en fonction de la température de la quantité de présence des contributions représentant les modificateurs de réseau pour les verres Planilux échangés 2h

Les modes ν_1 et ν_3 croissent alors que le mode ν_2 décroit avec l'augmentation de la température. Ces évolutions sont liées au remplacement des ions Na^+ du verre par les ions K^+ du bain.

Dans le cas du verre Planilux, les profils de concentration ont montré une profondeur de pénétration comprise entre 11 et 55µm. La profondeur sondée, sur ce domaine spectrale est comprise entre 7 et 20µm. Par conséquent, l'étude infrarouge montre l'évolution des quantités sur l'ensemble de la profondeur échangée. Ainsi, les études infrarouges montrent l'évolution structurale d'un verre silico-calcique d'alcalin mixte (Na-K).

Dans sa thèse, F Catan (123) a étudié la diffusion des ions Ag^+ au sein de la matrice vitreuse d'un verre silico-sodo-calcique. Il explique le principe de diffusion où dans un premier temps, les ions Ag^+ viennent prendre la place des ions Na^+, qui ont laissé leur site vacant, en passant à travers les canaux riches en modificateurs de réseau. Ainsi le verre forme des complexes Ag—O—Na et avec le temps les ions Ag^+ viennent remplacer les autres Na^+ et forment des liaisons Ag—O—Ag. Dans le cas de l'échange ionique au potassium, la substitution des ions Na^+ par les ions K^+ se fait également à travers les canaux riches en modificateurs de réseau. Les ions K^+ viennent prendre la place des ions Na^+, qui ont laissé leurs sites vacants. Ces résultats viennent corroborer ceux de (139). Les ions K^+ viennent se lier au NBO pour atteindre une configuration plus stable, la configuration K_2O. Cette

configuration n'est probablement pas atteinte instantanément. L'absence de données à faible temps (quelques minutes) ne permet pas de justifier entièrement la cinétique de remplacement des ions Na^+ par les ions K^+. Il est probable que la cinétique de diffusion se fasse comme la représentation schématique de la Figure 7-23. La structure composée uniquement de tétraèdres connectés, à la base, se déconnecte avec l'introduction des ions Na^+. L'échange ionique au potassium vient introduire ces ions K^+ et remplacer les ions Na^+. Ainsi, deux NBO sont alors connectés à deux cations de nature différente. L'introduction supplémentaire entraine la substitution d'ions Na^+ par des ions K^+ et donne une configuration plus stable à la structure, K_2O

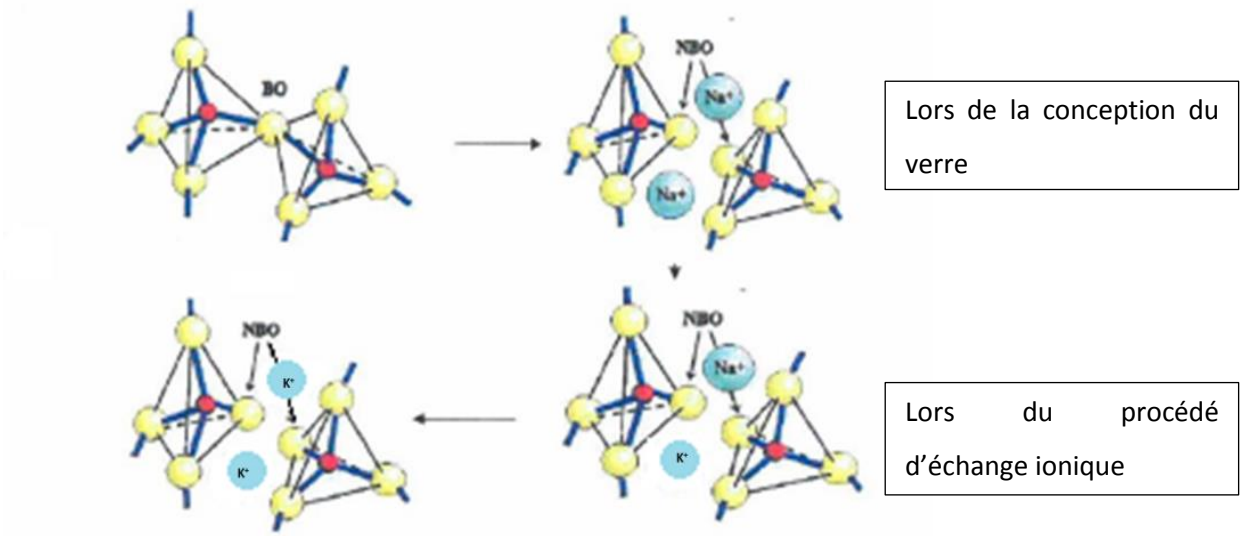


Figure 7-23 Les différentes étapes de permutations lors de l'échange ionique au potassium

Lors de l'échange, les concentrations sont telles que sur la zone échangée, le verre ne peut plus être considéré comme un verre silico-sodo-calcique mais comme un verre silico-calcique d'alcalin mixte, dont les concentrations évoluent continument sur cette épaisseur. Dans les verres d'alcalins mixtes, la théorie de la diffusion des espèces au sein du matériau à travers les chemins de percolations n'est pas suffisante pour expliquer les effets d'alcalin mixtes. Ces alcalins mixtes ont une interaction effective ou apparente qui cause une réorganisation locale de leur environnement (139). L'échange ionique est un procédé qui est généralement un procédé de saut de sites en sites laissés vacants par les ions Na^+, qui sont expulsés du verre. Dans le cas de l'échange alcalin-alcalin, il n'est pas évident que le site laissé vacant soit accepté par un ion de même nature (140). Park a montré

qu'il y avait une décroissance du nombre de possibilités que les sites occupés par un ion soient occupés par un ion de même nature. Les analyses EDS au MEB montrent une réduction de l'échange avec une diminution du taux de potassium et une saturation de la quantité de sodium sortant du verre. Cette réduction va dans le sens de la réduction du nombre de possibilités. Les ions K^+ doivent aller chercher profondément des sites laissés vacant par les ions Na^+ et casser des liaisons Si—O—Si en créant une dépolymérisation du réseau. Cette dépolymérisation crée de nouveaux sites pour loger les ions K^+. De plus il existe une barrière d'énergie des sites qui agit comme une barrière de diffusion des ions alcalins bloquant leur propagation au sein de la matrice vitreuse. Par conséquent la diffusion des alcalins ne se ferait pas uniquement au travers des chemins de percolations mais par la casse des liaisons Si—O—Si de manière plus aléatoire créant de nouveaux sites pour les cations K^+. Ainsi les sites contenant un ion K^+ ne peuvent venir être remplacés par un autre ion K^+. De plus, les liaisons Na—O, $d_{Na-O} = 2{,}32\text{Å}$ (141), sont plus petites que les liaisons K—O, $d_{K-O} = 2{,}79\text{Å}$ (140). Ce changement modifie l'environnement des sites, ainsi que la polarisabilité et les charges ioniques des éléments migrants.

Il vient d'être mis en évidence que l'introduction des ions K^+ à la place des ions Na^+ modifiait le spectre infrarouge ainsi son modèle. L'introduction des ions K^+ entraine une rigidification de la structure avec l'augmentation du temps ou de la température de trempe. Ces conditions d'immersion permettent d'augmenter les quantités de potassium au sein du verre, tel qu'il a été vu lors de la caractérisation cinétique de l'échange. L'évolution de la quantité de potassium et du sodium est également visible avec l'évolution des aires des contributions gaussiennes auxquelles elles sont associées. Puisque les ions entrent au sein de la matrice vitreuse et qu'ils sont plus gros que les ions Na^+, comment la structure réagit à cette substitution ? La suite de ce chapitre présentera l'évolution des modes d'élongation symétrique et antisymétrique des tétraèdres de silice et de leurs entités Q^n, en fonction des conditions d'immersions.

7.3.2 Etude de la zone d'élongation des tétraèdres de silice.

7.3.2.1 Evolution du nombre d'onde des contributions gaussiennes

7.3.2.1.1 Influence du temps d'immersion

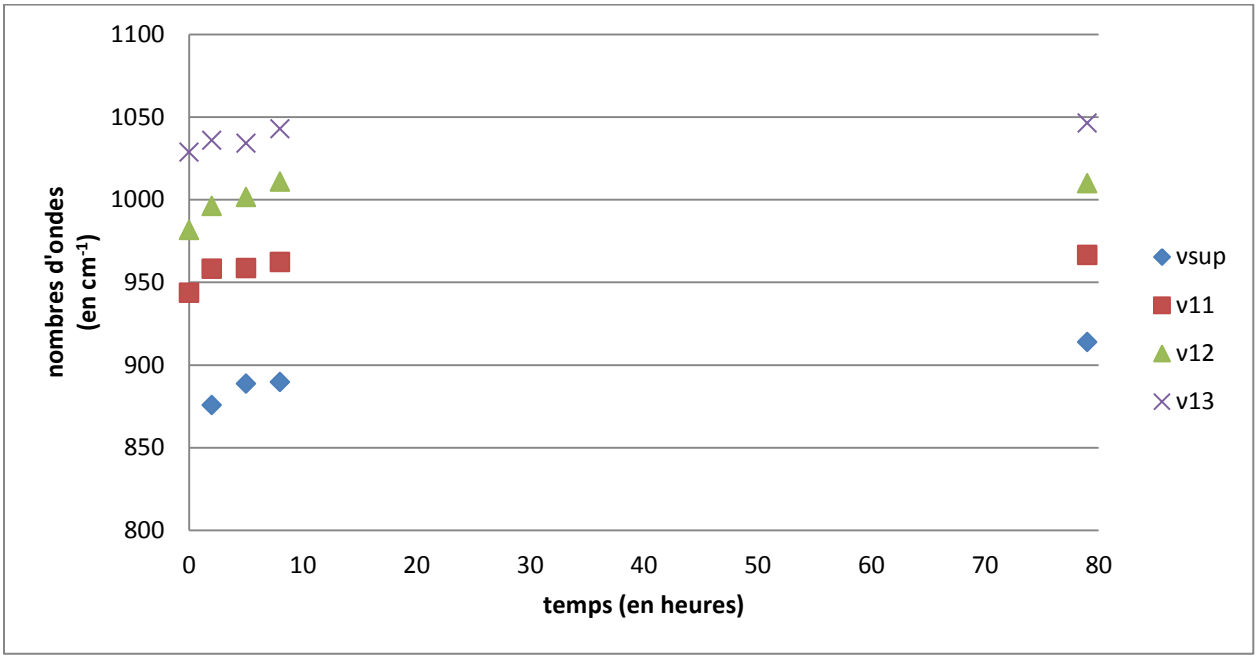


Figure 7-24 Évolution des nombres d'onde des modes Q^n en fonction du temps d'immersion des verres pour les verres Planilux échangés à 450°C

L'augmentation du temps d'immersion des verres dans les sels fondus de KNO_3 entraine une augmentation du nombre d'onde de la gaussienne. Cette augmentation est liée à une rigidification de la structure silicatée. L'étude cinétique du procédé d'échange a montré une augmentation de la quantité de K_2O au sein du verre, qui tend à se stabiliser avec l'augmentation du temps de trempe. Cette rigidification de la structure du verre défavorise l'adaptation et la déformation de la structure au passage des ions K^+. Ainsi, l'augmentation du temps bloque la pénétration des ions au sein du verre. Qu'en est-il de l'influence de la température sur le positionnement de ces modes ?

7.3.2.1.2 Influence de la température d'immersion

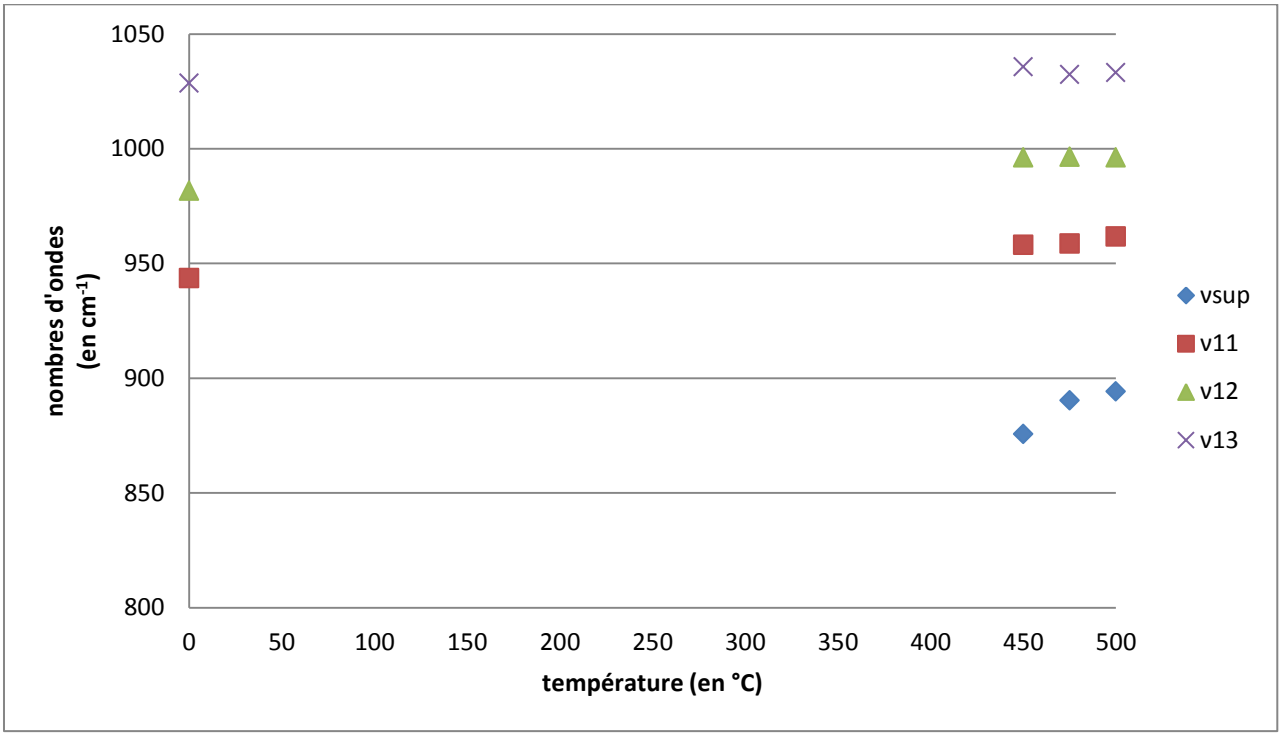


Figure 7-25 Évolution des nombres d'onde des modes Q^n en fonction de la température d'immersion pour les verres Planilux échangés 2h

L'augmentation de la température d'immersion n'entraine pas en revanche de déplacement vers les hauts nombres d'onde des contributions gaussiennes associées aux modes Q^n (Figure 7-25). La température ne modifie donc pas la rigidité de la structure, en particulier au courts temps d'échange. À 79h, la Figure 7-26 présente l'évolution du nombre d'onde des modes Q^n.

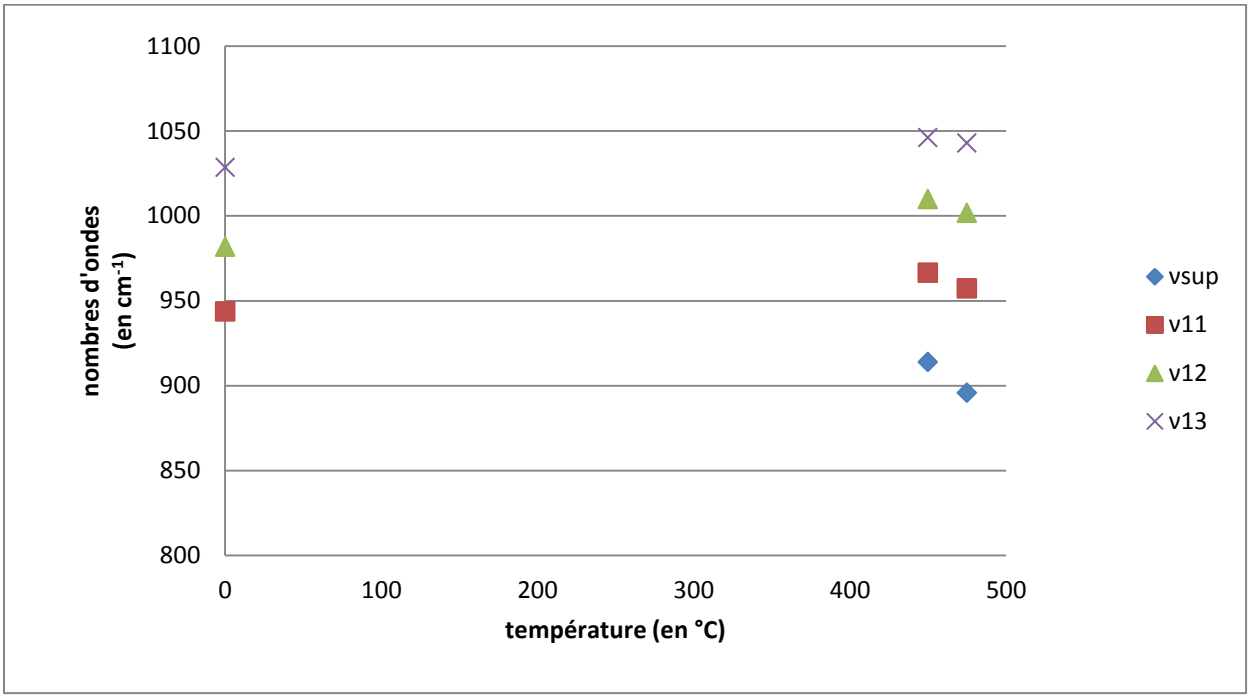


Figure 7-26 Évolution des nombres d'onde des modes Q^n en fonction de la température d'immersion des verres échangés pendant 79h de traitement

Les modes Q^n présentent un déplacement vers les bas nombres d'onde, soit une diminution de la rigidité. En s'approchant de la température de transition vitreuse, le verre pourrait avoir une structure qui s'adapterait au déplacement et à la substitution des ions Na^+ par les ions K^+, plus gros. Cette substitution ainsi que l'adaptation du réseau silicaté au passage des ions peut aller jusqu'à une modification de l'architecture du réseau. Les ions K^+ viennent se loger dans le verre dans des sites laissés vacants par les ions Na^+, qui sont éjectés. Les ions K^+ et Na^+ sont liés aux NBO des entités Q^n non entièrement connectées. La substitution des ions Na^+ par les ions K^+ modifie l'environnement du site, car les ions K^+ sont plus gros mais également parce que les liaisons K—O sont plus grandes que les liaisons Na—O. Ce changement de sites modifie la position des entités Q^n selon la liaison de l'oxygène non pontant avec les ions K^+ ou Na^+. Dans l'étude de la structure silicatée avec l'étude des entités Q^n, il faut intégrer la possibilité d'avoir des modes liés à des ions K^+ ou à des ions Na^+. Ce changement modifie la position de la contribution à cause de la modification de l'environnement avec le remplacement des ions alcalins.

Le temps d'immersion agit donc sur le réseau en le rigidifiant et en bloquant la propagation des ions K^+ au sein de la matrice vitreuse. La température ne modifie pas la rigidité du réseau aux courts temps de traitement. Les échanges longs peuvent entrainer un ramollissement de la structure

accordant une déformation du réseau et acceptant la diffusion des ions K^+. Ce ramollissement de la structure agit –il sur la modification de l'état de l'ordre de la structure silicatée et de ces modes Q^n ?

7.3.2.2 Les largeurs à mi-hauteurs

Les largeurs à mi hauteurs mettent en évidence le désordre au sein de la structure silicatée.

7.3.2.2.1 Influence du temps d'immersion

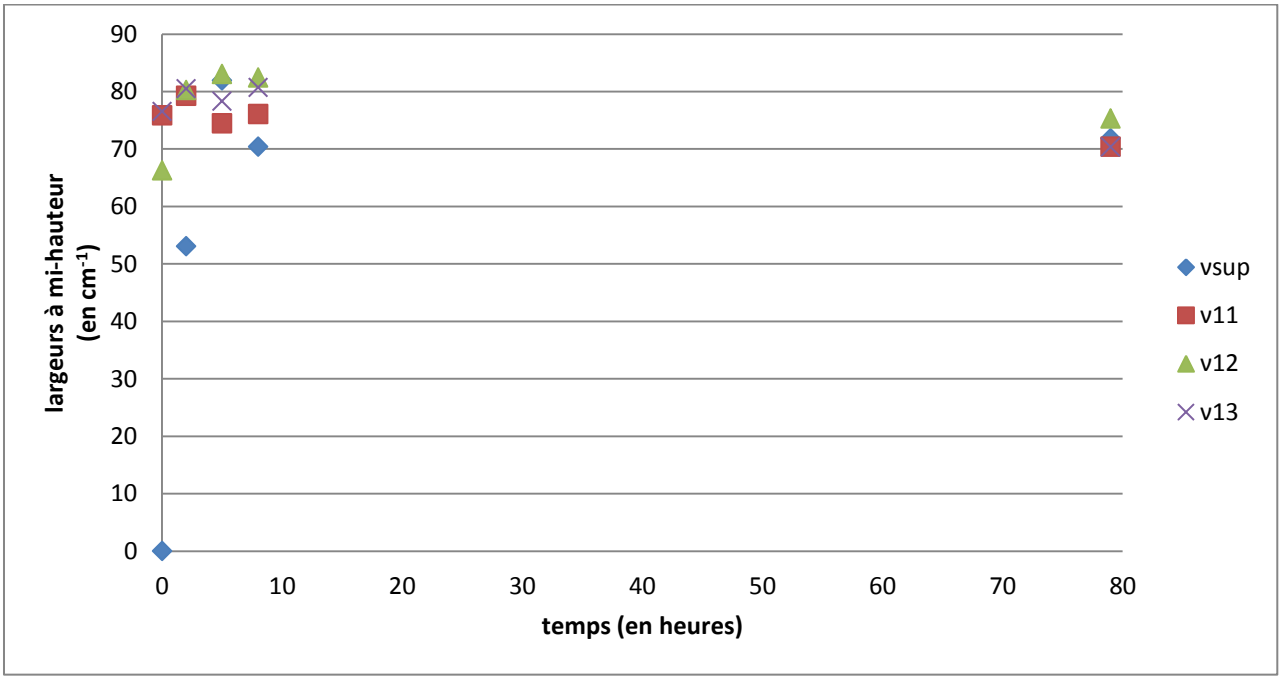


Figure 7-27 Évolution des largeurs des différents modes Q^n en fonction du temps d'immersion des verres échangés à 450°C

L'évolution du temps d'immersion (Figure 7-27) ne modifie pas la largeur à mi-hauteur des différents modes Q^n. Ces modes liés au désordre dynamique connaissent une diminution de leur largeur à mi-hauteur. Par conséquent, l'augmentation du temps d'immersion ne modifie pas le désordre structural des modes Q^n. L'échange se fait dans un réseau statique. Toutefois le verre échangé à 79 heures connaît une baisse de la largeur à mi-hauteur des entités Q^n, le réseau silicaté se réorganise légèrement au passage des ions K^+.

Après avoir présenté l'influence du temps sur l'évolution des largeurs à mi-hauteur des différents modes Q^n, le prochain paragraphe soulignera l'influence de la température sur ce paramètre.

7.3.2.2.2 Influence de la température d'immersion

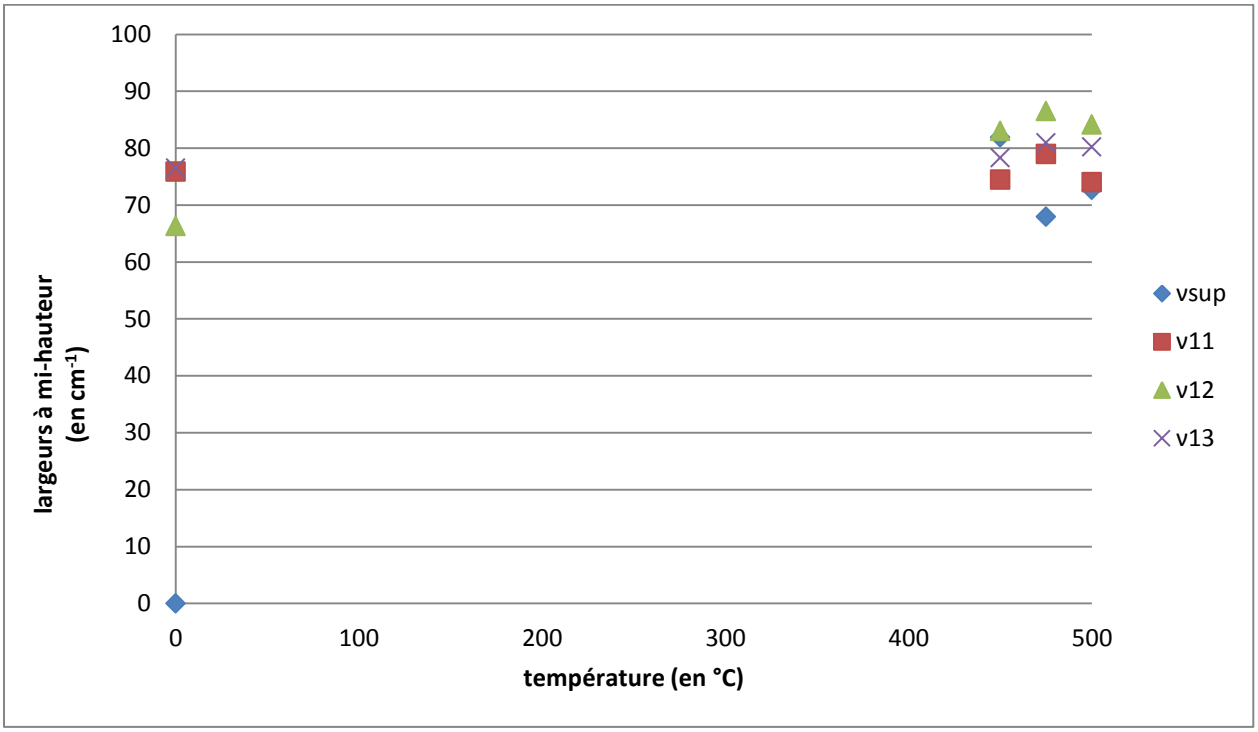


Figure 7-28 Évolution des largeurs des différents modes Q^n en fonction de la température d'immersion des verres échangés pendant 5h

L'augmentation de la température, Figure 7-28, n'impacte pas les largeurs à mi-hauteur de ces bandes. Elles restent, de manière générale constante, avec l'élévation de la température. Jusqu'à huit heures de traitement, l'augmentation de la température jusqu'à la température de transition vitreuse, ne laisse pas la structure s'organiser ou se désorganiser au passage des ions K^+ au sein du verre.

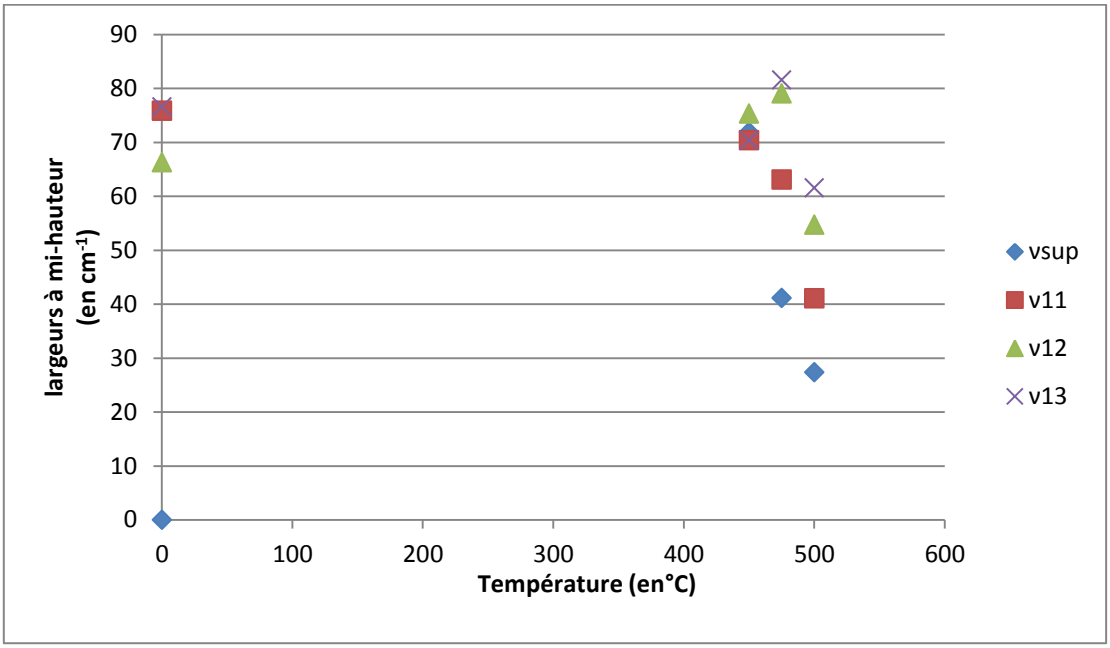


Figure 7-29 Évolution des largeurs des différents modes Q^n en fonction de la température d'immersion des verres échangés pendant 79h

À 79 heures (Figure 7-29), l'augmentation de la température entraîne une diminution des largeurs à mi-hauteur des contributions. Les modes Q^n s'organiseraient au passage des ions K^+ avec l'augmentation de la température jusqu'à une température proche du domaine de transition vitreuse.

L'évolution des largeurs à mi-hauteur montre, donc, que l'échange ne modifie pas l'ordre établi au sein de la structure, excepté à 79 heures où le verre aurait tendance à s'organiser en s'approchant de la température de transition vitreuse. L'échange ionique modifie la structure en la rigidifiant et en s'organisant, mais l'introduction des ions K^+ cause-t-elle un changement de polymérisation de la structure avec une modification de la quantité de présence des modes Q^n ?

7.3.2.3 Les aires

L'intérêt est de comprendre comment la structure silicatée et, en particulier les modes Q^n, réagissent au passage des ions K^+, plus gros que les ions Na^+ qu'ils viennent remplacer. Les verres silico-sodo-calcique, tels que le verre Planilux, sont composés d'entité Q^2 Q^3 et Q^4 et l'étude de la quantité de chaque mode permet de mettre en évidence l'état de la structure silicatée avec une mise

en évidence de la tendance à la polymérisation ou à la dépolymérisation au passage des ions selon les conditions d'immersion thermiques et temporelles des verres dans les sels fondus.

7.3.2.3.1 Influence du temps d'immersion

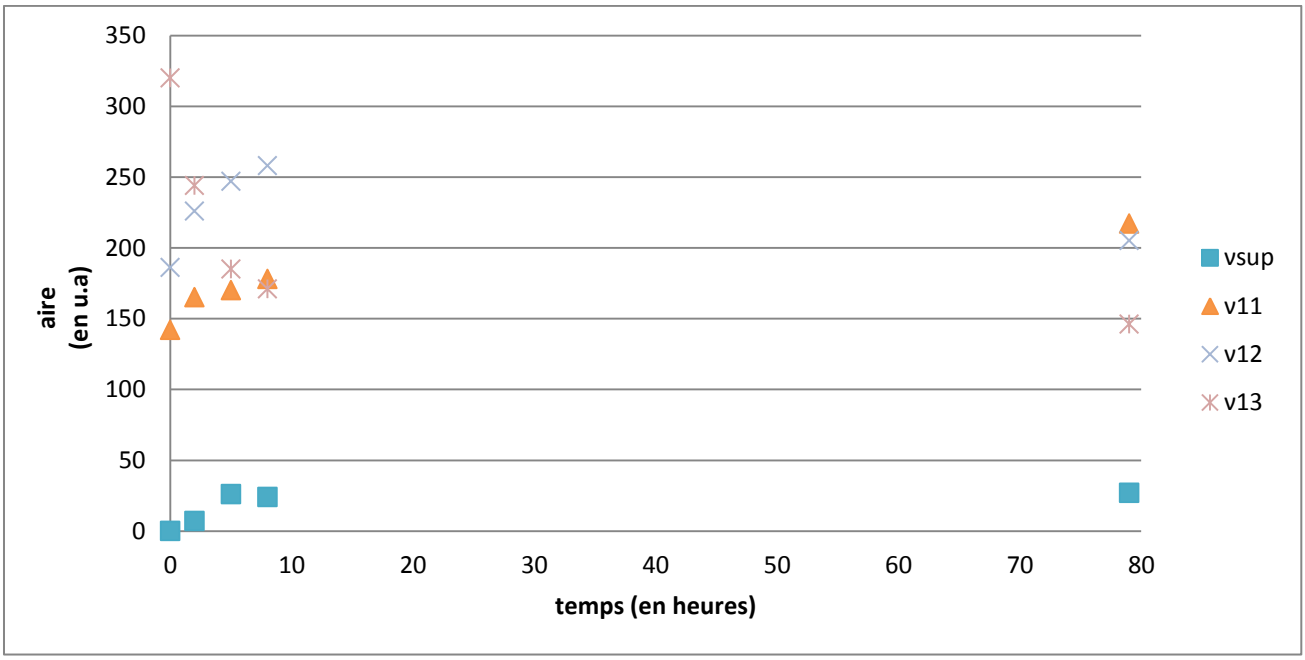


Figure 7-30 Évolution de la quantité de présences des différents modes Q^n en fonction du temps d'immersion des verres échangés à 450°C

La Figure 7-30 présente l'évolution des Q^n en fonction du temps d'échange à 450°C. Les entités Q^4 décroissent alors que les entités Q^3-Q^2 et Q^1 croissent. La décroissance de Q^4 est effective jusqu'à huit heures. Au-delà, on assiste à une décroissance des modes Q^3. La technique d'échange ionique permet de faire entrer des ions K^+ en éjectant des ions Na^+. L'évolution des modes Q^n montre une dépolymérisation de la structure silicatée. L'introduction d'ions K^+ vient casser les liaisons Si—O—Si. Le nombre de tétraèdres de silice SiO_4, entièrement connectés et représentés par les entités Q^4, diminue. Cette diminution crée des entités Q^n moins polymérisés et des NBO. Les ions K^+ peuvent venir se lier à ces derniers pour respecter la neutralité électrique du matériau. L'introduction des ions K^+ entraîne une dépolymérisation du réseau avec la création d'entités Q^3-Q^2 et Q^1. Au-delà de 8 heures de traitement, le nombre de Q^4 se réduit ou plus faiblement. La pénétration des ions K^+ vient casser les tétraèdres Q^3 en les déconnectant au profit des modes Q^2 et Q^1, deux modes les plus dépolymérisés. Cette évolution s'accentue avec l'augmentation de la température. En effet, après 20 heures d'immersion à 500°C, le nombre de Q^4 cesse de chuter et le nombre de Q^3 décroit au profit des modes Q^2 et Q^1, (Figure 7-31).

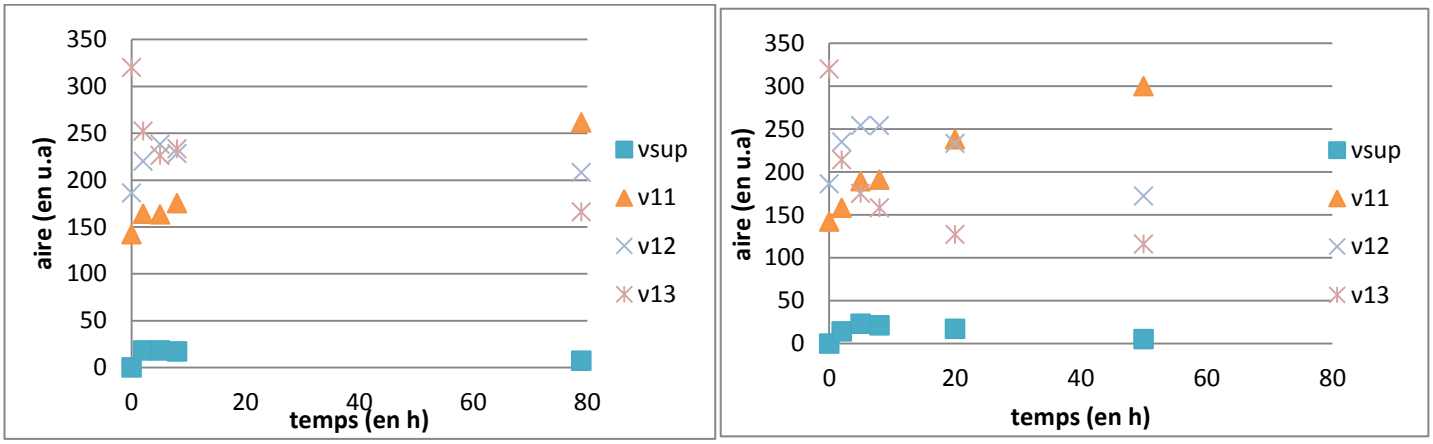


Figure 7-31 Évolution de la quantité de présences des différents modes Qn en fonction du temps d'immersion des verres pour 475 (à droite) et 500°C (à gauche).

Le temps entraine une augmentation de la quantité d'ion potassium au sein du verre. Cette quantité cause une dépolymérisation de la structure avec la perte d'entité Q^4 puis Q^3 au profit des entités les moins polymérisées. Est-ce que la température a le même effet sur la structure que le temps ?

7.3.2.3.2 Influence de la température de trempe

L'augmentation de la température d'immersion (Figure 7-32) entraîne une diminution des Q^4 au profit des modes Q^3. Les modes Q^2 et Q^1 n'évoluent pas avec la température d'échange. L'introduction des ions K^+ dépolymérise le verre mais l'augmentation de la température au cours du temps ne modifie que très légèrement la structure. Le verre vient perdre des unités Q^4 pour des entités Q^3 sans créer d'autres unités moins connectés (les entités Q^2 et Q^1).

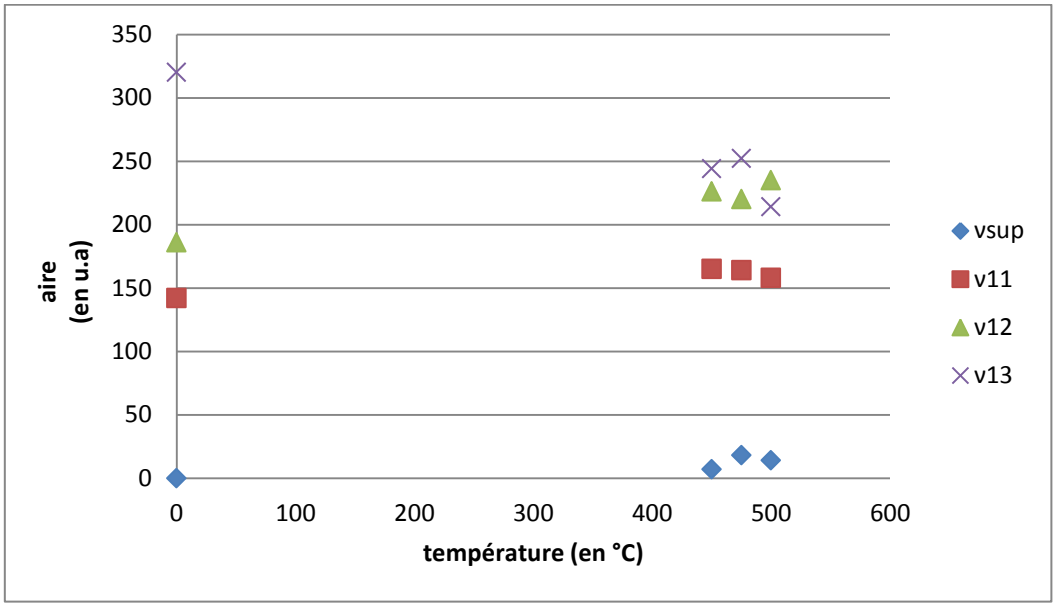


Figure 7-32 Évolution de la quantité de présences des différents modes Q^n en fonction de la température d'immersion des verres échangés 2h

La dépolymérisation vient du fait qu'il doit y avoir des ions K^+ au sein de la structure qui n'ont pas intégré de sites laissés vacants par le départ des ions Na^+. L'électro-neutralité du matériau fait que la structure, en terme de tétraèdre de silice SiO_4, doit se dépolymériser et créer des NBO. Les investigations EDS MEB ont montré un taux d'alcalin non constant. Le profil de concentration s'accroit avec la profondeur d'échange sur les premiers microns puis se stabilise. Cette croissance est le signe de la présence d'un excès de charges positives apportées par les ions alcalins (K^+ ou Na^+) qui doivent être compensées afin de préserver l'électro-neutralité du matériau.

À 500°C, l'échange se déroule à une température proche de la température de transition vitreuse. Les échanges longs entraînent une réorganisation structurale du verre.

7.4 Conclusion

Lors du procédé d'échange ionique, les ions K^+ viennent remplacer les ions Na^+. La spectroscopie IR est une technique de caractérisation structurale du matériau à sa surface. Elle permet de mettre en évidence les modifications structurales, qui se produisent lors de l'immersion des verres dans différentes conditions d'échange. Elle permet, également, de comprendre les principes de diffusion des ions au sein de la matrice vitreuse. La substitution des ions Na^+ par les ions K^+ modifie la réponse optique du matériau. Les verres silico-sodo-calciques ont initialement une

structure équivalente. Néanmoins, la diffusion des ions au sein de ces verres ne se fait pas de manière équivalente. L'étude des spectres de réflectance montre que les conditions d'immersion, temps et température, modifient la structure du verre. Aux bas nombres d'onde, l'introduction d'ion K^+ abaisse l'intensité de la réflectance du spectre. L'augmentation du temps d'immersion entraine un changement de comportement entre les courts et les longs temps d'immersion. La température crée un abaissement de l'intensité de réflectance des spectres. Mais les changements les plus visibles ont lieu au niveau du massif d'élongation (centré à 1100cm^{-1}). L'introduction des ions K^+, par le procédé d'échange ionique crée un double pic associé à la création d'oxygènes non pontants. L'étude de ces spectres a été réalisée à partir d'un modèle de réflectivité utilisant une fonction diélectrique. Cette fonction est une somme de contributions gaussiennes, où chacune de ces contributions représente une liaison, un mode du verre. L'étude de la structure utilise l'évolution des paramètres de ces gaussiennes. La position des gaussiennes est mis en évidence par le nombre d'onde à l'amplitude maximale de la contribution. Ce paramètre met en évidence l'état de rigidification de la structure. Le déplacement vers les hauts nombres d'onde montre que la structure se rigidifie. Elle bloque la déformation et l'adaptation de la structure au passage des ions K^+. Le deuxième paramètre, les largeurs à mi-hauteurs, reste constantes avec la pénétration des ions. La structure silicatée ne se réorganise pas au passage des ions alcalins. La structure silicatée d'un verre est faite d'entités Q^n (n allant de 0 à 4). Ces entités représentent les tétraèdres de silice avec leur état de polymérisation (4 pour les tétraèdres entièrement connectés et 0 pour ceux totalement déconnectés). Le calcul des aires des contributions gaussiennes montre la quantité de présence de chaque mode auquel elles sont associées. L'augmentation du temps d'immersion provoque une dépolymérisation du réseau avec la perte des entités Q^4 et Q^3 au profit des entités Q^2 et Q^1. En revanche, l'échange ionique cause cette dépolymérisation mais elle ne s'accentue pas avec l'augmentation de la température. Au niveau des bas nombres d'onde, liés aux modificateurs de réseau, les aires représentent la quantité de présence des liaisons M—O, où M=K, Na ou Ca. Le temps d'immersion accroit la quantité de potassium au sein du verre au détriment de celle des ions Na^+, qui sont éjectés du matériau lors du procédé d'échange ionique. La température d'échange a le même effet que le temps sur ces modes. Les modes $\nu_1 et\ \nu_2$ liés aux liaisons K—O et Na—O sont respectivement croissantes et décroissantes avec la substitution des ions Na^+ par les ions K^+. L'échange ionique modifie la structure silicaté des verres silico-sodo-calciques.

Conclusion

Dans cette partie, il a été mis en évidence la faisabilité du procédé d'échange ionique avec notre dispositif. Les ions K^+ issus du bain de sels fondus viennent s'introduire au sein du verre pour remplacer les ions Na^+, qu'il contient. Ces ions Na^+ sont alors éjectés du verre et introduit dans le bain de sels fondus. Les études de refroidissement des sels fondus ainsi que la DRX ont permis de caractériser leur état et de vérifier l'hypothèse faite sur le principe de diffusion. Lors de l'immersion, les ions K^+ issus du bain sont introduits dans le verre et viennent remplacer les ions Na^+. Ce bain est considéré comme un réservoir infini d'ions K^+. La quantité d'ions Na^+ qui va être introduite au sein des sels fondus est négligeable. La succession d'échange avec ce bain et l'introduction des ions Na^+ conservent l'hypothèse que le bain est un réservoir infini d'ions K^+ et que ces derniers suivent le même profil de diffusion, solution des équations de Fick, au sein de la structure silicatée des différents verres silico-sodique.

Dans un deuxième temps, il a été réalisé une caractérisation cinétique de ce procédé à l'aide d'une étude EDS au MEB. La composition du verre est le premier paramètre qui indique la faisabilité de l'échange. Un verre dépourvu d'ions mobiles, en général d'ions alcalins et dans notre cas d'ions Na^+, ne pourra pas supporter le procédé d'échange ionique. Les conditions d'immersions jouent un rôle important sur la faisabilité du procédé ainsi que dans la diffusion des ions K^+ au sein du verre. L'analyse EDS au MEB a permis de suivre les profils de concentration des ions échangés au sein du verre. Les ions K^+ suivent un profil de diffusion lié à la diffusion des ions à partir d'une source constante, infinie. La concordance des données expérimentales avec la fonction erreur complémentaire, solution de l'équation de Fick, permet de déterminer les paramètres de diffusion avec l'évolution des conditions d'immersions thermiques et temporelles des verres. Le coefficient de diffusion représente l'aptitude que les ions ont à se déplacer au sein de la matrice vitreuse. Les coefficients de diffusion diminuent avec l'augmentation du temps de trempe. Les immersions longues réduisent le déplacement des ions K^+ au sein de la matrice vitreuse en créant un champ électrique interne et en bloquant leur diffusion. En revanche, l'augmentation de la température entraine une augmentation suivant une loi arrhénienne de ce paramètre. Les ions K^+ ont ainsi une augmentation de leur mobilité. L'énergie d'activation, déterminée grâce à ce paramètre, est de 1.8eV. Il montre que les ions K^+ et Na^+ ont besoin de cette énergie pour permettre la substitution et qu'elle est indépendante du temps et de la composition silico-sodo-calcique du verre. Les conditions d'immersion agissent également sur la profondeur de pénétration des ions K^+. Les profondeurs d'échange suivent une loi en racine carrée en fonction du temps et du coefficient de diffusion. Avec

l'augmentation du temps, les ions K^+ ont de plus en plus de difficultés à pénétrer au sein de la structure silicatée des verres. La température entraine, en revanche, une évolution linéaire de la profondeur d'échange. La température d'immersion permet de faire pénétrer d'avantage d'ions K^+ dans le verre en facilitant leur déplacement et leur mobilité et en augmentant leur profondeur de pénétration au cœur du matériau. Le procédé d'échange ionique est un procédé qui ne substitue pas la totalité de son élément mobile. Seul 75% de son sodium peut être remplacé par du potassium. La composition joue également un rôle majeur dans le processus d'échange ionique au potassium. Les verres synthétisés contiennent 20 et 25% molaire de Na_2O. Ces verres autorisent davantage de substitution que les verres commerciaux, qui possèdent seulement 13% molaire de Na_2O. La composition générale des verres agit également sur la diffusion. La production de masse des verres commerciaux lame de microscope et Planilux nécessite un abaissement de la température de travail et de coulée. Pour cela, l'emploi de nombreux éléments est nécessaire. Ils apportent par la même occasion certaines propriétés à ces verres. La multitude d'éléments présents diminue la diffusion des ions K^+ au cœur du verre. Les verres synthétisés sont composés uniquement de SiO_2-Na_2O et SiO_2-Na_2O-Al_2O_3. Dans ces verres, les ions K^+ pénètrent bien plus au cœur des verres que dans les verres commerciaux, une différence de 200µm est visible. La présence de cations divalents Ca^{2+} et Mg^{2+} réduisent la mobilité des ions K^+ par la création d'un champ électrique interne.

La substitution des ions Na^+ par les ions K^+, plus gros, a amené la question de l'évolution de la structure avec ce changement d'ions. Afin de répondre à cette question, les verres commerciaux échangés et non échangés ont été étudiés à l'aide de la spectroscopie IR. Cette technique met en évidence l'évolution structurale des verres de manière surfacique. Cette technique montre d'importants changements structuraux sur la zone échangée. Le choix de l'ion à introduire cause, dans les mêmes conditions d'immersion, de fortes modifications structurales au niveau du pic des vibrations d'élongation des tétraèdres de silice. L'introduction d'ions K^+ crée un double pic responsable de la création de NBO alors que l'introduction d'ions Ag^+ cause une perte de la réponse optique du matériau et une modification de la structure avec des changements de connexions inter-tétraédriques et des motifs tétraédriques composants l'architecture du verre. Aux bas nombres d'onde, les spectres mettent en évidence les modificateurs de réseau. Ils mettent, principalement, en évidence l'évolution des liaisons Na—O et K—O. avec l'introduction des ions K^+ et l'éjections des ions Na^+, l'intensité de la réponse optique du matériau diminue. A 1100cm^{-1}, la substitution des ions entraine la création d'un double pic lié à la création de NBO, dès les premiers échanges (2h à 450°C). Les spectres montrent une translation du point de Christiansen avec une disparition de ce point pour les immersions longues (79h) dont la température s'approche de la température de transition vitreuse. Il indique une modification de la structure et un changement d'indice de réfraction. La

structure du verre peut être modélisée à l'aide des formules de Fresnel en incidence normale et d'une fonction diélectrique. Cette dernière exprime le caractère amorphe de la structure grâce à une somme de contributions gaussiennes. Chacune d'entre elles représente un mode, une liaison du verre. Mais à cause de la disparition de point de Christiansen, les spectres des verres échangés longtemps à une température proche de la température de transition vitreuse ne peuvent être modélisés. Le positionnement des gaussiennes représente la rigidité de la structure. Au passage des ions, les contributions se déplacent vers les hauts nombres d'onde. Ce déplacement signe une rigidification de la structure. Celle-ci s'adapte et se déforme moins au passage des ions bloquant ainsi la diffusion des ions K^+. Les largeurs à mi-hauteurs des contributions sont liées au désordre au sein du verre, qui ne change pas avec la pénétration des ions K^+. Les aires représentent la quantité de présence des modes auxquelles elles sont associées évoluent avec les conditions d'immersions. L'accroissement du temps d'immersion entraine une dépolymérisation de la structure silicatée. Le verre perd de ses unités Q^4 et Q^3 au profit des unités Q^2 et même Q^1. Avec l'augmentation du temps et l'introduction des ions K^+, le verre crée des NBO dont la charge est compensée par celles des ions K^+, afin de préserver l'électro-neutralité du matériau. L'augmentation de la température et l'introduction des ions K^+ entraine une dépolymérisation de la structure avec une perte des unités Q^4 au profit des entités Q^3. Les aires des liaisons K—O et Na—O s'accroissent et diminuent, respectivement, avec l'entrée des ions K^+ et la sortie des ions Na^+. Ces ions K^+ se diffusent au sein de la structure silicatée à travers des canaux riches en modificateurs de réseau et modifient la structure en la rigidifiant, bloquant la diffusion des ions et en cassant les liaisons Si—O—Si, pour créer des entités faiblement connectées.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse a été de mettre en évidence les mécanismes de diffusion des ions K^+ au sein du verre lorsqu'ils sont introduits par une trempe chimique dans différentes conditions d'immersion. Cette technique d'échange ionique au potassium permet d'améliorer la résistance mécanique du verre en créant une compression de la surface. Cette épaisseur de compression améliore la résistance mécanique du verre en bloquant la propagation des fissures superficielles et en réduisant la casse du verre. Le second objectif était de comprendre comment la structure silicatée réagissait à la substitution des ions Na^+ par les ions K^+, de rayon ionique supérieur.

Pour comprendre comment ce matériau est renforcé, la première étude a consisté à suivre l'évolution de la concentration des ions migrants (K^+ et Na^+) sous différentes conditions d'immersions, de temps et de température, et pour différentes compositions verrières. Lors du procédé d'échange ionique, le verre ne perd pas totalement son espèce mobile. Il en conserve 25% et ceci quel que soit les conditions d'immersions. De plus, dans cette technique de trempe, les profils de diffusion correspondent toujours au cas d'une source constante. L'étude de la température de refroidissement des sels ainsi que la diffraction des rayons X montrent que la quantité de sodium qu'il contient après l'échange est négligeable devant celle des ions K^+. Ainsi, l'évolution des conditions d'immersion ne modifie pas le principe de diffusion des ions K^+ au sein du verre. Ils sont

toujours régis par les mêmes conditions aux limites liées aux équations de Fick, équations de la diffusion des ions au sein des verres. L'augmentation du temps d'immersion augmente la profondeur de pénétration des ions au sein de la matrice vitreuse. Mais les ions ont de plus en plus de difficultés à se déplacer au sein du verre, à cause d'un champ électrique interne qui se crée et qui réduit la mobilité des ions. La profondeur de pénétration suit une évolution quadratique en fonction du temps et du coefficient de diffusion. Ce dernier décroit avec l'augmentation du temps d'immersion et subit une forte chute après 8h de traitement. Les immersions longues présentent un changement de comportement. La température agit également sur la diffusion. Elle accroit de manière exponentielle le coefficient de diffusion des ions, donnant une énergie d'activation de 1.8eV pour tous les temps de trempes et les deux verres commerciaux utilisés. De plus, la profondeur d'échange croit de façon linéaire avec la température. Les immersions longues à une température élevée permettent d'introduire une importante quantité de potassium au sein du verre. Mais la composition reste le facteur le plus important dans la réussite de l'amélioration de la résistance mécanique du verre. Dans les mêmes conditions d'immersion (50h à 450°C), la diffusion des ions dans les verres synthétisés donne une différence de pénétration de 200µm par rapport aux verres commerciaux. L'avantage revient au verre binaire. Même si ce verre contient moins de sodium que le verre ternaire (20% pour le binaire contre 25% pour le ternaire), les ions K^+ pénètrent jusqu'à 350µm alors que dans le verre ternaire, les ions K^+ entrent jusqu'à 250µm. La simplification de la composition permet une plus grande diffusion des ions au sein de la matrice vitreuse. La structure s'adapte et se déforme au passage des ions K^+. Les verres commerciaux, lame de microscope et Planilux, sont composés d'une multitude d'éléments, nécessaire à leur fabrication de masse et à des températures de travail plus faibles. Cette multitude d'éléments, et en particulier les alcalino-terreux, bloque la diffusion des ions. Ces cations divalents exercent par leur taille une attraction importante sur l'oxygène, qui réduit la mobilité des ions alcalins et limitent leur déplacement au sein de la matrice vitreuse. Dans ces verres, la profondeur de pénétration atteint à peine 100µm dans les conditions les plus extrêmes (79h à 500°C). La meilleure diffusion a lieu dans les verres composés uniquement de formateurs (SiO_2) et de modificateurs (l'ion mobile Na^+) même si la concentration de l'ion mobile est plus faible et laisse moins de sites disponibles à la substitution.

Dans un deuxième temps une caractérisation structurale a été établie. Lors de l'échange, les ions K^+ viennent remplacer des ions Na^+, plus petits. Le but est de comprendre comment la structure silicatée des verres commerciaux réagit à ce changement d'ions selon les conditions d'immersion employées sur ces verres. L'étude infrarouge permet, ainsi, de mettre en évidence les échanges structuraux selon la fréquence de vibration des molécules. Aux bas nombre d'onde, en dessous de $400cm^{-1}$, l'évolution des modificateurs liée à l'évolution des liaisons K—O, Na—O et Ca—O est

observable ainsi qu'entre 870 et 1250cm^{-1} avec l'évolution de l'état de polymérisation du verre corrélée avec les vibrations d'élongation des entités Q^n, représentant la structure silicatée et ces entités plus ou moins connectés entre elle. Dans la zone des bas nombre d'onde (inférieure à 400cm^{-1}), les bandes correspondent aux modes de vibration des liaisons M—O où M est un modificateur de réseau (K, Na ou Ca). Ces contributions se placent respectivement à 50; 150; et 250 cm^{-1}. Les conditions d'échange entraînent une augmentation de leur nombre d'onde créant une rigidification du réseau. La quantité de présence de ces contributions est représentée par l'aire de chaque gaussienne. L'aire du mode associé aux liaisons K—O croit alors que celle liée aux liaisons Na—O décroit. Cette inversion est liée à la substitution des ions Na^+ par les ions K^+ avec l'augmentation du temps et de la température d'immersion des verres dans les sels fondus. Lors de la trempe, les ions se diffusent dans le verre en passant par des canaux riches en modificateurs de réseau, pour venir prendre la place des ions Na^+ qui ont laissé leurs sites vacants. Le changement d'ion crée un changement d'environnement, à cause de leurs différences de rayon ionique, et modifie la structure silicatée. Les modes d'élongation Q^n évoluent sous l'action de la température et du temps de traitement des échantillons. Chaque mode Q^n (avec n allait de 1 à 4) est représenté par une contribution gaussienne. Ces modes d'élongation des entités Q^n sont visibles entre 850 et 1250 cm^{-1} Elles se placent à 800–950–1000–1050cm^{-1} pour les modes Q^1 à Q^4. Les deux autres modes correspondent à la présence d'un désordre dynamique associé aux mouvements de rotation des tétraèdres de silice totalement connectés. Le placement de ces modes croit avec l'augmentation du temps et de la température. La structure silicate se rigidifie au passage des ions K^+. Cette rigidification va de pair avec la réduction de la diffusion des ions K^+. L'augmentation du temps et de la température augmente la quantité de potassium, mais se stabilise à un certain temps laissant moins de K^+ pénétrer la matière. Cette pénétration difficile est liée à cette rigidification de la structure silicatée. Elle devient de moins en moins déformable et ne s'adapte plus aussi facilement au passage des ions réduisant ainsi leur propagation au sein de la structure du verre. Le calcul des aires de chaque contribution montre une décroissance de la quantité d'espèces Q^4 au profit des espèces Q^3-Q^2 et même Q^1. Or, à partir de huit heures d'échange, le verre ne perd plus ou très peu d'espèce Q^4 mais des espèces Q^3 au profit des entités les moins connectées. L'évolution des conditions d'immersion, temps et température, dépolymérise la structure silicatée avec la création de NBO devant se lier à des cations afin d'assurer l'électro-neutralité du matériau. Le procédé d'échange ionique n'est pas un simple procédé où un ion provenant du bain vient s'échanger avec un ion mobile contenu dans le verre. La différence de taille des ions ainsi que leur polarisabilité et leurs charges agissent sur leur environnement et modifient la structure du verre. Ce procédé d'échange ionique au potassium permet de renforcer mécaniquement le verre. La pénétration des ions est liée aux conditions d'immersions, temps et température, ce qui implique plusieurs jours de trempe sur des

verres silico-sodo-calciques, pour obtenir l'épaisseur minimale nécessaire pour donner lieu à un renforcement mécanique. Mais l'introduction des ions K^+, au sein de la structure silicatée, la déforme. Elle se dépolymérise et crée des NBO dont la neutralité est obtenue par les ions K^+.

Au terme de la durée impartie pour cette thèse, il a été montré que les conditions d'immersion (temps et températures) ainsi que la « simplicité » de composition des verres permettraient d'obtenir la pénétration d'une importante quantité de K_2O au sein du verre. Il serait intéressant de synthétiser d'autres verres ternaires, tels que des silico-sodo-calciques ou des verres sodo-silicaté de magnésium et des aluminosilicates, à taux variables, afin de comprendre l'impact des cations divalents ainsi que le rôle de l'alumine sur le processus de diffusion des ions K^+ au sein de la structure silicatée des verres. De plus, les conditions d'immersion jouent sur cette quantité de K_2O et modifient la structure silicatée du verre. La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourrier est une technique qui montre ce qui se passe sur une très faible épaisseur (0,5µm) au niveau des modes d'élongation et ne reflète pas le comportement sur l'ensemble de la profondeur échangée. Il serait intéressant de réaliser des mesures de spectroscopies infrarouges sur de fines couches de verres et de coupler les modifications structurales des modes Q^n à l'évolution de la concentration des oxydes de sodium et de potassium. La technique RMN pourrait être complémentaire à la spectroscopie IR sur des verres échangés plus longtemps et dont la fraction volumique de potassium est plus importante. De plus, l'échange ionique au potassium ou trempe chimique est une technique de renforcement mécanique du verre. Une étude couplant l'évolution des propriétés structurales à l'évolution des propriétés mécanique du verre par cette technique est envisageable afin d'obtenir une meilleure connaissance du matériau et de sa résistance mécanique.

Bibliographie

1. **Richet, P.** Une brève histoire du verre, I. Des origines au Moyen Age. *Une petite encyclopédie du verre.* 2007, Vol. 13, 1, pp. 6-9.

2. —. Une brève histoire du verre; II. Du Moyen Age au monde comtemporain. *Une petite encyclopédie du verre.* 2007, Vol. 13, pp. 4-8. numéro 4.

3. **Péligot, E.** *Le verre, son histoire, sa fabrication.* Paris : Masson, 1877.

4. Les sols lunaires. http://eduscol.education.fr/planeto/res/spectroplanetosite/regolit.htm.

5. Diatomite. mai 2012. http://fr.wikipedia.org/wiki/Diatomite.

6. **Bayer, W.** Diatomite - Kieselgur. 2014. http://www.thiele-granit.de/english/industrial-minerals/diatomite/.

7. **Mouge, S.** spicule. décembre 2007. http://mersaustrales.mnhn.fr/blog_mission/index.php?2007/12/30/87-nous-avons-frole-le-continent.

8. **Adam, J.L.** *"Verres et fibres optiques pour l'infrarouge.* http:\/\/rop.in2p3.fr/IMG/pdf/J_L_AdamJNROP_2007.pdf.

9. *Luminescence et chalcogénures, du fondamental aux applications potentielles.* **Nazabal, V.** Nice : s.n., 2012. Programme Atelier "Terres Rares".

10. **Zarzycki, J.** *Les verres et l'état vitreux.* s.l. : Masson, 1982. 9782225690365.

11. *Formulation du verre et produits verriers.* **Lehmann, J-C.** [éd.] Editions T.I. 2010, Techniques de l'ingénieur Elaboration des formulations, Vol. J2296.

12. *Verres Aspects théoriques.* **Phalippou, J.** af3600, s.l. : Editions T.I., 2001, Techniques de l'ingénieur Matériaux spécifiques. Perception sensorielle, Vol. TIB538DUO.

13. *The atomic arrangement in glass.* **Zachariasen, W. H.** 10, 1932, Journal of the American Chemical Society, Vol. 54, pp. 3841-3851. 10.1021/ja01349a006.

14. **Hiet, L.** *Motifs structuraux dans des verres modèles pour le stockage des actinides.* Université d'Orléans. 2009.

15. **Stanworth, J. E.** Journal Society Glass Technology. 30,54 T, (1946); 32, 154T, 366T,(1948); 36,217T,(1952).

16. **Pauling, L.** *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry".* s.l. : Cornell University Press, 1960. 9780801403330.

17. *Energy Additivity in Oxygen-containing Crystals and Glasses.* **Sun, II. Kuan-Han et Huggins, M L.** 2, 1947, The Journal of Physical and Colloid Chemistry, Vol. 51, pp. 438-443. 10.1021/j150452a009.

18. **Rawson, H.** Paris : s.n., 1956. Dans le C. R 4ième Congrès International du Verre.

19. **Dietzel, A.** 1942, Zeitschrift fuer Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie, pp. 9-23.

20. **Pereck, S.** *Les éléments chimiques.* [En ligne] 5, 2000. h\ébergé sur les serveurs de l'université de Pierre et Marie Curie de 2000 à 2004. www.elementschimiques.fr/?/elements.

21. *The structure of vitreous silica.* **Mozzi, R. L. et Warren, B. E.** 4, 1969, Journal of Applied Crystallography, Vol. 2, pp. 164-172.

22. *Anionic Constitution of 1-Atmosphere Silicate Melts: Implications for the Structure of Igneous Melts.* **Virgo, D., Mysen, B. O. et Kushiro, I.** 4450, 1980, Science, Vol. 208, pp. 1371-1373.

23. *The Vitreous State.* **Zachariasen, W. H.** 3, 1935, The Journal of Chemical Physics, Vol. 3, pp. 162-163.

24. **Warren, B. E.** 1939, Zeit Krist, p. 349.

25. *A reverse Monte Carlo study of SiO2 and B2O3 glasses.* **Bionducci, M, et al., et al.** 1994, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 177, pp. 137 - 146. 0022-3093.

26. *Ring Configurations in a Random Network Model of Vitreous Silica.* **King, S V.** 1967, Nature, Vol. 213, pp. 1112-1113.

27. *Silicon-29 magic angle spinning NMR study on local silicon environments in amorphous and crystalline lithium silicates.* **De Jong, B. H. W. S., Schramm, C. M. et Parziale, V. E.** 16, 1984, Journal of the American Chemical Society, Vol. 106, pp. 4396-4402.

28. *The structural groups of alkali silicate glasses determined from 29Si MAS-NMR.* **Maekawa, H, et al., et al.** 1, 1991, Vol. 127, pp. 53 - 64. 0022-3093.

29. *Infrared studies of borate glasses.* **Kamitsos, E. I.** 2, 2003, Physics and Chemistry of Glasses, Vol. 44, pp. 79-87.

30. *Spectroscopic studies of mobile cations in glass.* **Kamitsos, E.I., Varsamis, C.P.E. et Vegiri, A.** 2001. Proceedings of the 19th International Congress on Glass, Edinburgh (Society of Glass Technology, . pp. 234-246.

31. **Wong, J. et Angell, C.A.** *Glass: Structure by Spectroscopy.* s.l. : Marcel Dekker, 1976. 9780824764685.

32. *Vibrational spectra, related properties, and structure of inorganic glasses.* **Efimov, A. M.** 1999, Journal of Non-Crystalline Solids, pp. 95 - 118. 0022-3093.

33. *Metal ion sites in oxide glasses Relation to glass basicity and ion transport.* **Kamitsos, E.I., et al., et al.** 1996, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 196, pp. 249 - 254. 0022-3093.

34. *EXAFS and the structure of glass.* **Greaves, G.N.** 1-3, 1985, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 71, pp. 203-217. Effects of Modes of Formation on the Structure of Glass . 0022-3093.

35. *The structure of sodium silicate glass.* **Huang, C et Cormack, A. N.** 11, 1990, The Journal of Chemical Physics, Vol. 93, pp. 8180-8186.

36. *Structural differences and phase separation in alkali silicate glasses.* **Huang, C et Cormack, A. N.** 5, 1991, The Journal of Chemical Physics, Vol. 95, pp. 3634-3642.

37. *Cation microsegregation and ionic mobility in mixed alkali glasses.* **Vessal, B., et al., et al.** 1992, Nature, Vol. 356, pp. 504-506.

38. **Milberg, M.E et Peters, C.R.** 1969, Vol. 10, p. 46.

39. **Yasui, I, Hasegawa, H et Imoaka, K.** 1983, Physical Chemestry Glasses, Vol. 24, p. 65.

40. **Dupree, R. et Holland, D.** MAS NMR : a new spectroscopic technique for structure determination in glasses and ceramics. [éd.] M.H. Lewis. *Glasses and Glass-Ceramics.* 1989, pp. 1-40.

41. *Local structure of silicate glasses.* **Greaves, G. N., et al., et al.** 1981, Nature, Vol. 293, pp. 611-616.

42. *A high-resolution 29Si and 27Al NMR study of alkaline earth aluminosilicate glasses.* **Merzbacher, C I, et al., et al.** 2-3, 1990, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 124, pp. 194 - 206. 0022-3093.

43. *Polymerization of silicate and aluminate tetrahedra in glasses, melts, and aqueous solutions. I Electronic structure of H6Si2O7, H6AlSiO71-, and H6Al2O72-.* **De Jong, B.H.W.S et Brown Jr, E.** 3, 1980, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 44, pp. 491 - 511. 0016-7037.

44. *New approach to the structural characterization of zeolites : Magic-angle spinning NMR (MASMNR).* **Thomas J.M, Klinowski J, et al., et al.** American Chemical Society, pp. 159-180.

45. *Structural studies of silicates by solid-state high-resolution silicon-29 NMR.* **Lippmaa, E., et al., et al.** 15, 1980, Journal of the American Chemical Society, Vol. 102, pp. 4889-4893.

46. **Smith, K.A, et al., et al.** 1983, American Mineral, p. 1206.

47. *Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates.* **Magi, M., et al., et al.** 8, 1984, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 88, pp. 1518-1522.

48. *Structural studies of calcium aluminosilicate glasses by high resolution solid state 29Si and 27Al magic angle spinning nuclear magnetic resonance.* **Engelhardt, G, et al., et al.** 5, 1985, Physics and chemistry of glasses, Vol. 26, pp. 157-165.

49. *The degree of aluminum avoidance in aluminosilicate glasses.* **Lee, S. K et Stebbins, F. K.** 1999, American Mineralogist, Vol. 84, pp. 937-945.

50. *Verres Propriétés et applications.* **Phalippou, J.** af3601, s.l. : Editions T.I., 2001, Techniques de l'ingénieur Matériaux pour l'optique, Vol. TIB450DUO.

51. **Carré, H.** *Etude du comportement à la rupture d'un matéeriau fragile précontraint : le verre trempé.* Ecoles Nationales des Ponts et Chaussées. 1996.

52. **Griffith, A.** 1920 & 1924. A. Phil. Trans Roy. Soc. (London) 221A, 163, (1920); Proc. First Intern.Congr. Appl. Mechanics. Delft, p55, (1924).

53. **Inglis, C. E.** *Trans. Inst, Naval Architects.* 1913.

54. *Ion exchange process: History, evolution and applications.* **Mazzoldi, P., et al., et al.** 9, 2013, RIVISTA DEL NUOVO CIMENTO, Vol. 36, pp. 397-460.

55. *Versuche uber die Diffusion von Silber in Glas.* **Schulze, G.** [éd.] WILEY-VCH Verlag. 2, 1913, Annalen der Physik, Vol. 345, pp. 335--367. 10.1002/andp.19133450208.

56. *The action of water and of sulphur dioxide on glass surfaces.* **Douglas, R.W. et Isard, J.O.** 154, 1949, J. Soc. Glass Technol, Vol. 33, pp. 289-335.

57. **Hood, H.P et Stookey, S.D.** *Method of making a glass article of high mechanical strength and article made thereby. US Patent 2,779,136* 1957.

58. *Changes of physical properties of glass surfaces exposed to KNO3 vapors.* **Saggioro, B.Z. et E.C., Ziemath.** 26-27, 2006, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 352, pp. 2783 - 2790. 0022 - 3093.

59. *Diffusion coefficient of K+ in ion exchanged glasses calculated from the refractive index and the Vickers hardness profiles.* **Saggioro, B.Z. et Ziemath, E.C.** 32-35, 2006, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 352, pp. 3567 - 3571. 0022 - 3093.

60. *Characterization of secondary silver ion exchange in potassium-ion-exchanged glass waveguides.* **Lavers, C R, Ault, B J et Wilkinson, J S.** 2, 1994, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 27, p. 235.

61. *Ion-exchange equilibriums between glass and molten salts.* **Garfinkel, H M.** 12, 1968, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 72, pp. 4175-4181. 10.1021/j100858a040.

62. *Delta-n control in GRIN glass by additives in AgCl diffusion baths.* **Houde-Walter, S N. et Moore, D T.** 1986, Appl. Opt., Vol. 25, pp. 3373--3378.

63. **Frischat, G.H.** *Ionic diffusion in oxide glasses.* [éd.] A.D Le Claire, L.M. Slifkin and F.H. Wöhlbier Y. Adda. Diffusion and Monograph Series. s.l. : Trans Tech Publications, 1975.

64. *Bivalent Ion Exchange in Soda-Lime-Silica Glass.* **Majumdar, A. et Gupta, P. K.** 2, s.l. : Transactions of the Indian Ceramic Society, 1983, Vol. 42, pp. 39-44.

65. *Field assisted replacement of Na+ by K+, Pb+, Zn+ and Sn+ in soda-lime-silica glass.* **Shaaban, M. H., Ahmed, A. A. et Cooper, A. R.** 1, 1999, Physics and Chemistry of Glasses, Vol. 40, pp. 34-39.

66. **Mochel, E.L.** *Method of treating strengthened glass surface to increase acid durability. US Patent 3,451,796* 1969.

67. *Stresses in ion-exchange layers of soda-lime-silicate glass.* **Fett, T, Guin, J. P et Wiederhorn, S. M.** [éd.] Blackwell Science Ltd. 6, 2005, Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures, Vol. 28, pp. 507--514. 1460-2695.

68. *Estimation of ion exchange layers for soda-lime-silicate glass from curvature measurements.* **Fett, T, Guin, J.P et Wiederhorn, S M.** 15, 2006, Journal of Materials Science, Vol. 41, pp. 5006-5010. 0022-2461.

69. **Véron, O.** *Etude des mécanismes de coloration de verres obtnue par Ag+/Na+ et précipitation de nano agréats métalliques.* Université d'Orléans. 2010.

70. *Diffusion behavior of transition metals in field-assisted ion-exchanged glasses.* **Gonella, F., et al., et al.** 35-36, 2006, Vol. 177, pp. 3151 - 3155. 0167-2738.

71. *Chemical Strengthening of Glass: Lessons Learned and Yet To Be Learned.* **Varshneya, A K.** 2, s.l. : Blackwell Publishing Inc, 2010, International Journal of Applied Glass Science, Vol. 1, pp. 131--142. 2041-1294.

72. *IR reflection spectroscopy of a soda-lime glass surface during ion-exchange.* **Lee, Y-K, Peng, Y L et Tomozawa, M.** 1997, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 222, pp. 125-130. 0022-3093.

73. *Diagrammes de phases des systemes binaires KNO3-CsNO3 et KNO3-NaNO3.* **Zamali, H et Jemal, M.** 5, 1994, Journal of Thermal Analysis, Vol. 41, pp. 1091-1099. 0022-5215.

74. *The phase diagram of the system NaNO3 KNO3 studied by differential scanning calorimetry.* **Greis, O., Bahamdan, K.M. et Uwais, B.M.** 1985, Thermochimica Acta, Vol. 86, pp. 343 - 350. 0040-6031.

75. *Heat capacities of NaNO3 and KNO3 from 350 to 800 K.* **Carling, R. W.** 3, 1983, Thermochimica Acta, Vol. 60, pp. 265 - 275. 0040-6031.

76. *Effects of silver and potassium ions on ion exchange in float glass.* **Lee, D.I., Lee, Y.K. et Lee, H.S.** 11, 1992, Journal of Materials Science, Vol. 27, pp. 2908-2913. 0022-2461.

77. **Saunders, E, E, Arnold. et Kubichan, R.** *Strengthening glass by multiple alkali ion exchange. US Patent 3,433,611* 1969.

78. **Sglavo, V M.** Influence of KNO3 bath composition on ion exchange process of commercial soda lime silicate float glass. *Ion Exchange Technologies.* 2012.

79. *Ionic mobility in an ion exchanged silver-sodium boroaluminosilicate glass for micro-optics applications.* **Messerschmid, B, et al., et al.** 2-3, 1997, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 217, pp. 264-271. 0022-3093.

80. **Doremus, R.H.** *Glass science.* s.l. : Wiley and sons, 1973.

81. *Mixed alkali glasses - Their properties and uses.* **Day, D. E.** 3, 1976, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 21, pp. 343 - 372. 0022-3093.

82. *The mixed alcali effect in glass.* **Isard, J. O.** 1969, Journal of Non Crystalline Solids, pp. 235-261.

83. *Ionic conductivity in glass.* **Ingram, M.D.** 6, 1987, Physics and Chemistry of glass, Vol. 28, pp. 215-234.

84. *Mixed alkali effects in ionic conductors : a new model and computer simulations.* **Bunde, A, et al., et al.** 4, 1991, Journal of non-crystalline solids, Vol. 131-133, pp. 1109-1112.

85. *Ion transport anomalies in glasses.* **Maass, P, Bunde, A et Ingram, M D.** [éd.] American Physical Society. 20, 1992, Phys. Rev. Lett., Vol. 68, pp. 3064--3067.

86. *Ionic conductivity and the weak electrolyte theory of glass.* **Ingram, M D, Moynihan, C T et Lesikar, A V.** [éd.] 0. 1980, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 38-39, Part 1, pp. 371-376. 0022-3093.

87. *Thermodynamic approach of the mixed alkali effect in inorganic glasses.* **Kone, A, Reggiani, J.C. et Souquet, J.L.** 1983, Solid State Ionics, Vol. 9-10, Part 1, pp. 709-715. 0167-2738.

88. *Electrical conduction in the aluminosolicate glasses.* **Isard, J.O.** 113T-123T, 1959, Journal society Glass Technology, Vol. XLIII.

89. *The Strengthening of glass by ion exchange Part 1: Stress formation by ion diffusion in alkali aluminosilicate glass.* **Burggraaf A.J, Cornelissen J.** 5, 1964, Physics and Chemistry of Glasses, Vol. 5, pp. 123 - 129.

90. *Sodium diffusion in boroaluminosilicate glasses.* **Smedskjaer, M. M, et al., et al.** 22-23, 2011, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 357, pp. 3744 - 3750. 0022-3093.

91. *Different K+-Na+ inter-diffusion kinetics between the air side and tin side of an ion-exchanged float aluminosilicate glass.* **Jiang, L, et al., et al.** 0, 2013, Applied Surface Science, Vol. 265, pp. 889-894. "0169-4332.

92. **Philibert, J.** *Atom Movements: Diffusion and Mass Transport in Solids.* s.l. : Editions de Physique, 1991. 9782868831613.

93. **Crank, J et al.** *The mathematics of diffusion.* s.l. : Clarendon press Oxford, 1975. Vol. 2.

94. *Transfort of oxygen in silicate glass.* **Doremus, R. H.** 2004, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 349, pp. 242-247.

95. *Ionic diffusion in glasses.* **Terai, R et Hayami, R.** 2, 1975, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 18, pp. 217 - 264. 0022-3093.

96. *Kinetics of ion exchange in glasses.* **Varshneya, A.K.** 1975, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 19, pp. 355 - 365. 0022-3093.

97. *The relation between the diffusion coefficients and concentrations of solid metals (the nickel-copper system).* **MATANO, C.** 109–113 , s.l. : Jap. J. Phys., 1933, Vol. 8.

98. *Cation diffusion in soda-lime-silicate glass melts.* **Behrens, H et Haack, M.** 52-54, 2007, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 353, pp. 4743-4752. 0022-3093.

99. *Control of concentration profiles in two step ion exchanged glasses.* **Shen, J, Green, D.J. et Pantano, C.G.** 4, 2003, Physics and Chemistry of Glasses, Vol. 44, pp. 284-292.

100. *Calculation of Activation Energy of Ionic Conductivity in Silica Glasses by Classical Methods.* **Anderson, O. L. et Stuart, D. A.** 12, s.l. : Blackwell Publishing Ltd, 1954, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 37, pp. 573--580. 1551-2916.

101. *Ag+–Na+ ion exchange from dilute melt: guidelines for planar waveguide fabrication on a commercial phosphate glass.* **Jose, G, et al., et al.** 3–4, 2003, Optical Materials, Vol. 23, pp. 559 - 567. 0925-3467.

102. *Speciation and weathering of copper in copper red ruby medieval flashed glasses from the Tours cathedral (XIII century).* **Farges, F, et al., et al.** 10, 2006, Applied Geochemistry, Vol. 21, pp. 1715 - 1731. 0883-2927.

103. *Study of color and structural changes in silver painted medieval glasses.* **Pérez-Villar, S, Rubio, J et Oteo, J L.** 17, 2008, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 354, pp. 1833 - 1844. 0022-3093.

104. *Corrosion of 15th and early 16th century stained glass from the monastery of Batalha studied with external ion beam.* **Vilarigues, M, et al., et al.** 2, 2011, Vol. 62, pp. 211 - 217. 1044-5803.

105. *Ion exchange for glass strengthening.* **Gy, R.** 2, 2008, Materials Science and Engineering: B, Vol. 149, pp. 159 - 165. E-MRS 2007 Fall Conference Symposium F: The binary ion exchange process in materials science and chemistry: application, characterization and modelling.. 0921-5107.

106. Corning Glass. [En ligne] http://www.corninggorillaglass.com/product-with-gorilla.

107. Corning Glass. [En ligne] http://www.corninggorillaglass.com/Gorilla-Glass.

108. *Characterization of silver or copper nanoparticles embedded in Soda-lime glass after a staining process.* **Véron, O, et al., et al.** 0, 2013, Surface and Coatings Technology, Vol. 227, pp. 48 - 57. The second European Conference on Nanofilms 2012 . 0257-8972.

109. *Chemical strengthening of some soda lime silicate glasses.* **Suszynska, M, et al., et al.** 1, 2005, Physique stat sol, Vol. 2, pp. 604 - 607.

110. **Testu, S., Etienne, S. et Ricard, J-M.** Renforcement mécanique du verre par trempe thermique. [En ligne] [Citation : 27 août 2014.] Laboratoire de Physique des matériau, Ecole des Mines de Nancy et Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des matériaux. http://www.idverre.net/veille/dostec/securisation/lemta.pdf.

111. **Doudou, F.** *Etude du renforcement du verre par double échange ionique.* Université FERHAT ABBAS-SETIF UFAS (ALGERIE) . Algérie : s.n., 2010. thèse.

112. **Karlsson, S.** *Modification of float glass surface by ion exchange.* Linnaeus University . Linnaeus : Linnaeus University Press, 2012. Doctoral Dissertation. 978-91-86983-62-8.

113. **Barton, J. et Guillemet, C.** *Le verre: Science et technologie.* s.l. : EDP Sciences, 2005. 9782868837899.

114. **Andreazza, C.** Cours la microscopie électronique. 2012. Cours école doctorale de l'université d'Orléans.

115. **PRISME, laboratoire de Chartres de l'Institut.** Le microscope à balayage du laboratoire de Chartres de l'institut PRISME. *Rappel du principe de fonctionnement du MEB.*

116. **Devers, T.** Microscopie électronique à balayage. *Cours Génie Industriel Maintenance TCMc de l'IUT de Chartres.*

117. **Ruste, J.** *Microanalyse X Quantitative. Première partie Pratique de la microanalyse élémentaire EDS et WDS Condition expérimentales, obtention des k-ratio.* http://micro.icaunais.free.fr.

118. **Avram, M et Mateescu, GH D.** *Spectroscopie infrarouge application en chimie organique.* [éd.] Editura tehnica. s.l. : Dunod, 1966.

119. Le chemin optique du spectromètre IR. http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/instruments/IR_emission.aspx.

120. **De Sousa Meneses, D.** Logiciel FOCUS. "http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/pot/software/focus.html.

121. *Dispersion analysis of FTIR reflection measurements in silicate glasses.* **MacDonald, S A, et al., et al.** 1-2, 2000, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 275, pp. 72 - 82. 0022-3093.

122. *Infrared reflectivity spectroscopy of silicate glasses.* **Gervais, F, et al., et al.** 3, 1987, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 89, pp. 384 - 401. 0022-3093.

123. **Catan, F.** *Elaboration et Caractérisation de nanoparticules métalliques par voie physico-chimique. Application à la couleur.* Université d'Orléans. 2007.

124. *Water-related bands in the IR absorption spectra of silicate glasses.* **Efimov, A. M, Pogareva, V. G et Shashkin, A. V.** 1–3, 2003, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 332, pp. 93 - 114. 0022-3093.

125. *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X.* **Broll, N.** [éd.] Editions T.I. p1080, 1996, Techniques de l'ingénieur Études de structure et caractérisation, Vol. TIB386DUO.

126. **Pire, B.** *Diffraction des Rayons X.* s.l. : Encyclopédie Universalis. http://www.universalis.fr/encyclopedie/diffraction-des-rayons-x/.

127. **Nobelprize.org.** The Nobel Prize in Physics 1915. [En ligne] [Citation : 03 08 2014.] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1915/.

128. **Organics, Acros.** Fiche de données de sécurité du nitrate de potassium. s.l. : Thermo Fisher Scientific.

129. **PANalytical.** Base de donnée High Score "TOTAL X-RAY POWDER PATTERN ANALYSIS".

130. *Glass structure and electrochemical selectivity.* **Hair, M L.** 5, 1970, "The Journal of Physical Chemistry, Vol. 74, pp. 1145-1147. 10.1021/j100700a033.

131. **Ribeiro Brennand, A L.** *Thermal poling of multioxide silicate glasses and ion-exchanged waveguides.* University of Southampton, Faculty of Engineering and Applied Science. 2002.

132. *Variation in K+ Na+ ion exchange depth in commercial and experimental float glass compositions.* **Sinton, C. W., LaCourse, W. C. et O'Connell, M. J.** 14-15, 1999, Materials Research Bulletin, Vol. 34, pp. 2351-2359.

133. **Annequin-Thevenin, C.** *Etude et Modélisation de l'échange ionique Ag+/Na+ dans des verres à bases d'oxydes.* Institut National Polytechnique de Grenoble. Grenoble : s.n., 1996. Thèse.

134. *intrinsic surface phonons in amorphous silica.* **Murray, C A et Greytak, T J.** 8, 1979, PHYSICAL REVIEW B, Vol. 20, pp. 3368-3387.

135. *The vibrational spectra of vitreous silica, germania and beryllium fluoride.* **BELL, R. J., BIRD, N. F. et DEAN, P.** 1968, J. Phys. C: Solid State Phys. 1, Vol. 1, pp. 299-303.

136. *Structure and IRR spectra of copper-exchanged soda-lime silica glass.* **Suszynska, M, et al., et al.** 1, 2010, Journal of Physics: Conference Series, Vol. 249. doi:10.1088/1742-6596/249/1/012048.

137. *Investigation of medium range order in silicate glasses by infrared spectroscopy.* **De Sousa Meneses, D, et al., et al.** 2013, Vibrational Spectroscopy, Vol. 65, pp. 50-57. 0924-2031.

138. *Optical and structural properties of calcium silicate glasses.* **De Sousa Meneses, D, Malki, M et Echegut, P.** 50-51, 2006, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 352, pp. 5301-5308. 0022-3093.

139. *Structure and energetics in mixed-alkali-metal silicate glasses from molecular dynamics.* **Huang, C et Cormack, A. N.** 3, s.l. : The Royal Society of Chemistry, 1992, J. Mater. Chem., Vol. 2, pp. 281-287.

140. *Molecular dynamics simulations of structural changes in mixed alkali (Li–K) silicate glasses.* **Park, B et Cormack, A.N.** 1999, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 255, pp. 112-121.

141. *Chemical structure and the mixed mobile ion effect in silver-for-sodium ion exchange in silicate glasses.* **Inman, J.M., et al., et al.** 1-2, 1996, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 194, p. 85. 0022-3093.

142. *Field Assisted Glass Metal Sealing.* **Wallis, G et Pomerantz, D I.** 10, 1969, Journal of Applied Physics, Vol. 40, pp. 3946-3949. http://dx.doi.org/10.1063/1.1657121.

143. *Field-assisted diffusion of potassium ions in sodium silicate glass.* **Sviridov, S.I. et Eliseeva, N.P.** 6, 2006, Glass Physics and Chemistry, Vol. 32, pp. 604-611.

144. **Belisle, E.** Collection of Phase Diagram - FToxyd Oxyde Phase Diagram. *FToxyd.* [En ligne] février 2012. database 2010, revised par CNRIS Bale. http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?xlabel=&ylabel=&maxx=1&minx=0&maxy=1&miny=0&calc=1&file=Al-Na-Si-O_Al2O3-Na2O-SiO2.jpg&y=&cat=ox&dir=FToxid&lang=&type=t&coords=?323,337.

145. **De Sousa Meneses, D.** Apport de la spectroscopie infrarouge en science des matériaux : de l'utilisation classique jusqu'aux mesures en conditions extrêmes. avril 2012. Cours d'école doctorale EDEMSTU de l'université d'Orléans.

146. *Caracterizaton of some glasses in the system SiO2, Na2O.RO by infrared spectroscopy.* **Sherief, M. Abo-Naf, Fatma H. El Batal, Moenis A. Azooz.** 2002, Materials Chemistry and Physics, Vol. 77, pp. 846-852.

147. **Hwa, L.-G., Hwang, S.-L. et Liu, L.-C.** (1998) , J. of Non-Cryst. Sol, Vol. 238 , pp. 193-197.

148. **Efimov, A M. et Pogareva, V G.** 2006.

149. **Weigel, C.** *Structure des verres dans le système NaFeSi2O6-NaAlSi2O6 Comportement structural du fer.* Université de Paris 6. 2007.

150. *Kinetics and Mechanism of the Interaction of Alkali Calcium Silicate Glasses with Salt Melts in the KNO3–Pb(NO3)2 System.* **Torres-Castañon, J.J., et al., et al.** 2, 2004, Glass Physics and Chemistry, Vol. 30, pp. 167-172. 1087-6596.

151. *Ion-exchanged glass waveguide technology: a review.* **Tervonen, A, West, B R. et Honkanen, S.** 7, 2011, Optical Engineering, Vol. 50, pp. 071107-071107-15. 0091-3286.

152. *Glass-Molten Salt Interactions.* **Stern, K H.** 4, 1966, Chemical Reviews, Vol. 66, pp. 355-372. 10.1021/cr60242a001.

153. **Rouessac, F et Rouessac, A.** *Analyse chimique m\'ethodes et techniques instrumentales modernes.* [éd.] Sciences Sup. 6. s.l. : Dunod, 2004.

154. **Richet, P.** Les verres naturels. *Une petite encyclopédie du verre.* 2009, Vol. 15.

155. *Ion-exchanged glass waveguides: a review.* **Ramaswamy, R.V. et Srivastava, R.** 6, 1988, Journal of Lightwave Technology, Vol. 6, pp. 984-1000. 0733-8724.

156. **Messercmidt, B., et al., et al.** 1997, Optical Materials, Vol. 7, p. 165. Tiré de la these de F Catan.

157. *The structure of alkaline earth aluminosilicate glasses as determined by vibrational spectroscopy.* **Merzbacher, C I et White, W B.** 1, 1991, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 130, pp. 18 - 34. 0022-3093.

158. *Stresses in Glass Produced by Nonuniform Exchange of Monovalent Ions.* **Kistler, S. S.** 2, s.l. : Blackwell Publishing Ltd, 1962, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 45, pp. 59--68. 1551-2916.

159. *Alkali sites in glass.* **Kamitsos, E.I et Chryssikos, G.D.** 1998, Solid State Inic, Vol. 105, pp. 75-85.

160. **Jacob, V.** *Spectroscopie Infrarouge salle de TP de Chimie analytique.* IUT de Chimie de Grenoble. 2010. http://iut-tice.ujf-grenoble.fr/tice-espaces/CH/EP-fm/wupload/File/IRTF.pdf.

161. *Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge.* **Humbert, B, et al., et al.** [éd.] Editions T.I. p2850, 2012, Techniques de l'ingénieur Spectrométries, Vol. TIB390DUO.

162. *Energy Additivity in Oxygen-containing Crystals and Glasses.* **Huggins, M L. et Sun, K-H.** 4, 1946, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 50, pp. 319-328. 10.1021/j150448a003.

163. *Nanostructure and atomic structure of glass seen by atomic force microscopy.* **Heide, G.H. Frischat and J.-F. Poggemann and G.** 0, 2004, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 345–346, pp. 197 - 202. 0022-3093.

164. *Détecteurs infrarouges.* **Gaussorgues, G.** [éd.] Editions T.I. e4060, 1996, Techniques de l'ingénieur Composants optoélectroniques.

165. *Structure, glass formation and properties.* **Gaskell, P H.** 0, 1995, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 192–193, pp. 9 - 22. Structure of Non-Crystalline Materials 6. 0022-3093.

166. **Essendoubi, Mohammed.** *Identification et typage par (micro) spectroscopie IRTF des levures du genre Candida d'origine clinique.* Thèse de doctorat Pharmacie. Biophysique Reims. Reims : s.n., 2007.

167. *Exchange and Diffusion of Ions in Glass.* **Doremus, R. H.** 8, 1964, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 68, pp. 2212-2218. 10.1021/j100790a031.

168. *Causal Voigt profile for modeling reflectivity spectra of glasses.* **De Sousa Meneses, D, et al., et al.** 2, 2005, Vol. 351, pp. 124-129. 0022-3093.

169. *Spectroscopie dans l'infrarouge.* **Dalibart, M et Servant, L.** [éd.] Editions T.I. p2845, 2000, Techniques de l'ingénieur.

170. **Corning.** Juillet 2014. http://www.corninggorillaglass.com/products-with-gorilla.

171. **Bloch, F.** 1960, Phys Rev, Vol. 70, p. 460.

172. *Thermodynamics of ion exchange.* **Araujo, R.** 2004, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 349, pp. 230 - 233.

173. *Structure and lattice dynamics of binary lead silicate glasses investigated by infrared spectroscopy.* **De Sousa Meneses, D, Malki, M et Echegut, P.** 8, 2006, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 352, pp. 769-776. 0022-3093.

Les annexes

A. Le Procédé float

Le polissage et le doucissage mécanique du verre fait de façon continue sont des opérations couteuses, puisqu'elles consomment énormément d'énergie et nécessitent de lourds investissements. Le premier à avoir tenté de créer une nouvelle technique de polissage est un américain. Il a essayé de polir le verre à l'aide d'acide fluoridrique. Mais cette technique ne fut pas exploitée. Le second a tenté de créer un nouveau procédé est Pilkington, à partir des années 1950. Il a développé la technique qui est toujours employée de nos jours. Cette technique est le procédé "float". Il a cherché à obtenir le "poli du feu" des deux faces en laissant le verre flotté sur un liquide après laminage. Le seul liquide qui ne réagit pas avec le verre est l'étain en fusion. Ce liquide doit être d'une grande pureté. De plus, il a une tension de vapeur faible lorsqu'il est maintenu sous atmosphère d'azote hydrogéné. Cette atmosphère réductrice permet d'empêcher l'oxydation. Le second avantage est que le verre est moins dense que l'étain en fusion, ce qui permet au verre de flotter sur ce liquide. Il a, ensuite, tenté des essais de "flottage" pour des verres laminés. (Figure A-1).

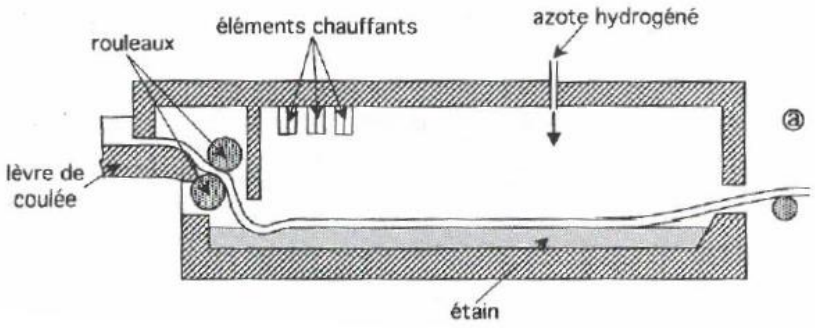


Figure A-1 Etape 1 du développement du procédé float

Mais ces essais sont des échecs à cause de la tension superficielle qui est insuffisante. Cette faible tension ne permet pas la disparition totale du micro-relief apparu lors du laminage du verre. En revanche, ces essais mettent en couleurs les impuretés qui proviennent des réfractaires et des rouleaux laminaires. Ces tests permettent d'obtenir des feuilles de verres d'une épaisseur régulière de 6,8mm et ceci quelques soit l'écart des rouleaux laminaires. Cette épaisseur est appelée épaisseur d'équilibre. Pour parer à ces problèmes, il réalise de nouveaux essais en remplaçant les rouleaux laminaires par un déversoir ou "lèvre de coulée" (Figure A-2).

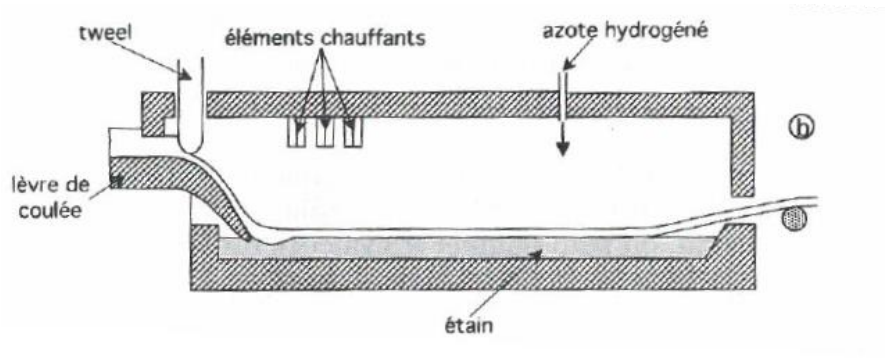


Figure A-2 Etape 2 du développement du procédé float

Ce déversoir est composé de pièces réfractaires assemblées. Le débit de verre fondu, arrivant dans ce déversoir, est régulé par une pièce verticale. Ces essais ne sont pas totalement concluants car les verres présentent des défauts optiques provenant du déversoir. La solution qu'il propose est de le réduire et de ne pas le mettre en contact avec le bain d'étain en fusion (Figure A-3)

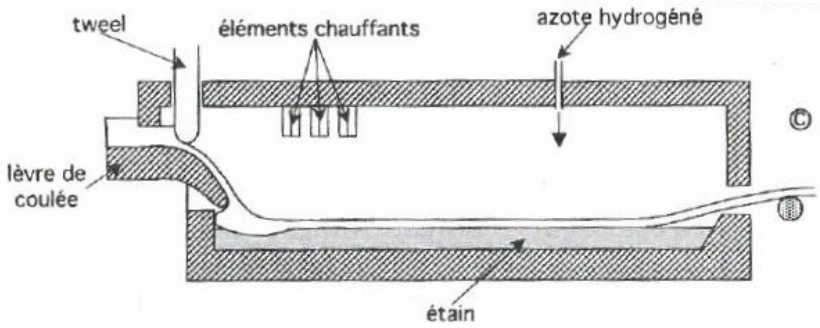


Figure A-3 Etape 3 du développement du procédé float

Cette solution permet de remonter la couche de verre contaminée vers la tête du bain et de la diviser en deux courants lorsqu'il rencontre la face arrière de la cuve. Les deux courants rejoignent alors les parties latérales de la feuille qui sont destinées à être coupées et éliminées. Ceci permet donc de résoudre le problème de la qualité de la feuille de verre. Lorsque le verre pénètre dans le déversoir, il a une température proche de 1050°C. Auparavant, il a subit un dégazage pour éliminer les bulles de gaz et une homogénéisation dans la zone d'affinage du verre, soit à une température proche de 1350°C. Elle diminue progressivement. À 600°C, le verre obtient la viscosité nécessaire pour être relevé sans dommage et être entrainé hors du bain par les rouleaux de l'étenderie. C'est dans l'étenderie, que le verre subit son étape de recuisson, où il se libère de ses contraintes. L'avantage de cette technique est qu'il est possible de faire varier l'épaisseur des feuilles de verre. L'épaisseur la plus stable est de 6,8mm (Figure A-4).

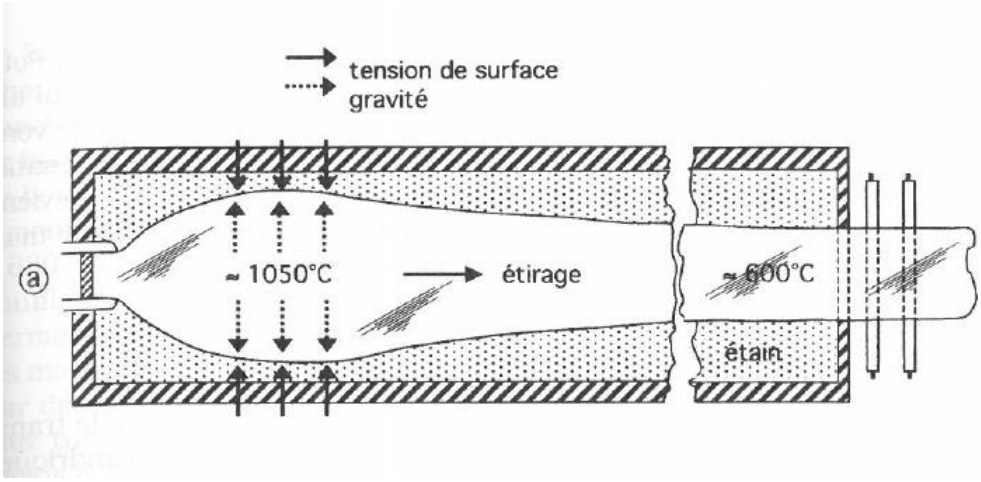


Figure A-4 Fabrication du verre flotté - épaisseur d'équilibre (6.8mm)

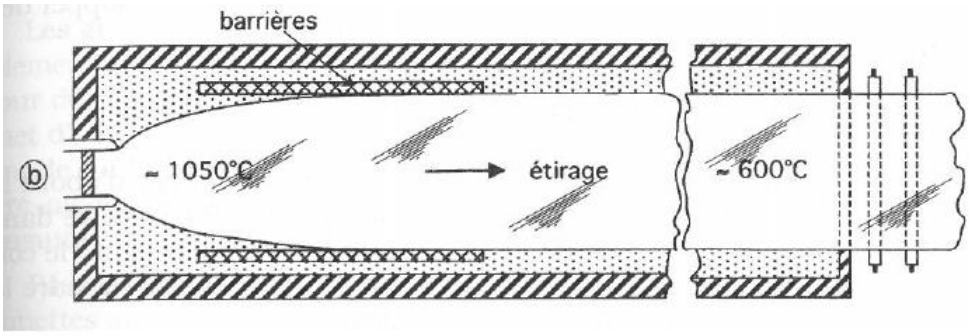


Figure A-5 Fabrication du verre flotté - verre épais

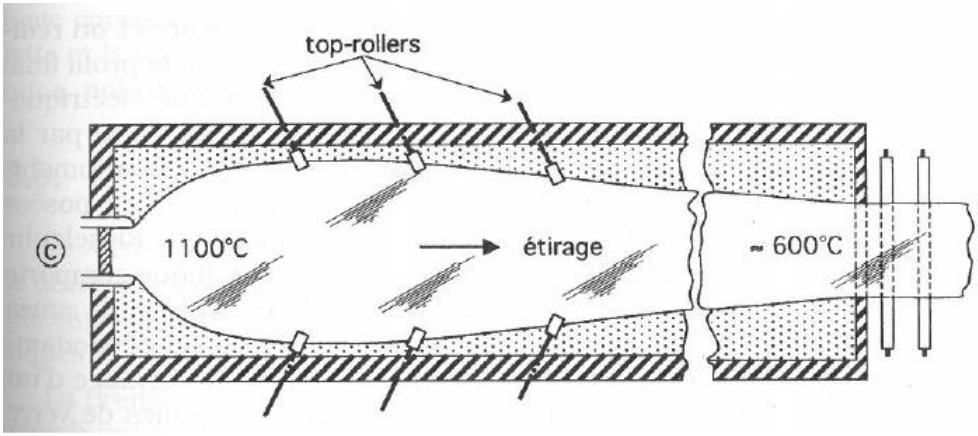


Figure A-6 Fabrication du verre flotté – verre mince

Pour avoir des épaisseurs supérieures, des barrières des graphites sont placées à la surface du bain (Figure A-5). Ces barrières permettent une limitation ventrale de l'écoulement. Pour obtenir des verres d'épaisseurs plus petites que l'épaisseur d'équilibre, le problème est plus difficile a traité. Le moyen trouvé (Figure A-6) est d'utiliser des rouleaux dentés en acier. Ces roues sont refroidies à

l'eau et sont animées d'un mouvement de rotation. Elles sont alors enfoncées dans le verre près des bords de la bande de verre. Ces rouleaux, dont l'axe de rotation est horizontal, font un angle avec la direction transversale du ruban de verre. Donc, le ruban de verre aura tendance à s'élargir et, par conséquent, à s'amincir. Ce dispositif permet, en plus, de maitriser le parallélisme de la feuille de verre.

De nos jours, le procédé float est totalement maitrisé et universellement employé pour obtenir des verres épais. Selon le débit de verre et la largeur fixée, c'est la vitesse des rouleaux de l'étenderie qui détermine l'épaisseur du verre en sortie. Ces rouleaux entrainent ceux en sortie de bain. Lors de son passage dans l'étenderie, le verre transfère les températures du domaine de transitions vitreuses. La vitesse de refroidissement va être contrôlée de telle façon qu'en sortie le verre n'ait que de faible contrainte thermique permettant ainsi sa découpe et sa manipulation par des ventouses. Après avoir été refroidi à l'air libre, il va pouvoir être stocké et expédié avec des véhicules spéciaux. Ce procédé permet maintenant d'avoir des rendements de 50 à 1000 tonnes par jour avec des épaisseurs de 0,7 à 25mm. Les verres float sont, par conséquent, grâce à leur faible coût de production et la maitrise du procédé, les verres les plus employés dans notre société actuelle.

B. L'échange ionique assisté par un champ électrique

La technique d'échange ionique peut être assistée d'un champ électrique pour contrôler la vitesse de diffusion des ions, la profondeur d'échange, le profil ainsi que la durée d'immersion. Cette technique fut décrite en premier par Wallis et Pomerantz (142) en 1969. Elle devient alors un procédé important dans la formation et l'assemblage de système de micro-électromécanique. Cette technique sert à intensifier le procédé de renforcement ou de coloration par une modification de la surface. Ceci serait impossible par le processus d'échange purement thermique. La Figure B-7 montre schématiquement le montage expérimental de l'échange assisté par un champ électrique. L'échantillon est placé dans un bain de sel fondu entre deux électrodes en platine. Le champ électrique, qui parcourt le dispositif, va déplacer les ions contenus dans les sels fondus vers l'intérieur du verre et les ions mobiles contenus dans le verre vont être attirés par la cathode puis éjectés (cf. Figure B-8). Ainsi le champ produira une accélération et une modification du profil de concentration.

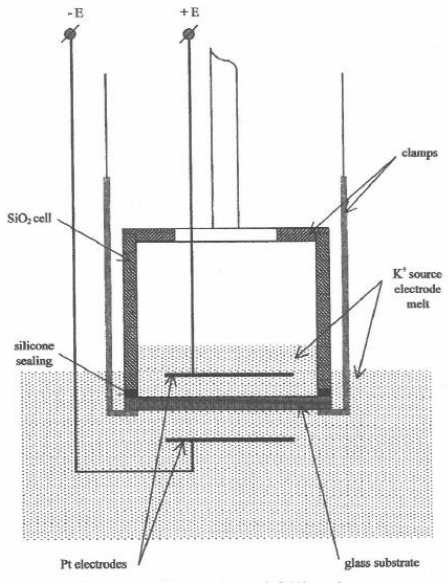


Figure B-7 Schéma du montage d'un échange ionique assisté par un champ électrique

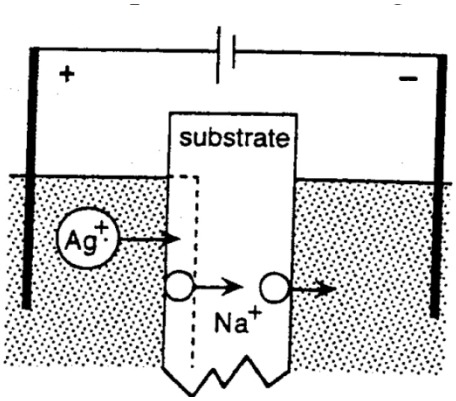


Figure B-8 Schéma du déplacement des ions lors d'un échange ionique assisté par un champ électrique (69)

Cette technique permet d'avoir une seule face échangée contrairement à la technique purement thermique où les deux faces sont échangées lors de l'immersion de l'échantillon dans un bain de sels fondus. De plus, cette méthode peut être destructive si la valeur du champ n'est pas judicieusement choisie. Sviridov (143) a montré que les paramètres, température, temps et le champ électrique, renforçaient la formation de la distribution de la concentration des ions K^+.

C. Les profils de diffusion

Lors du procédé d'échange ionique, les ions issus d'un milieu pénètrent et se diffusent au sein de la matrice vitreuse. La propagation des ions est régie par les équations de Fick.

$$J_x = -D\frac{\partial c}{\partial x}$$

Eq 0-1 1er équation de Fick

et

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial(-J_x)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}(D\frac{\partial c}{\partial x})$$

Eq 0-2 2ième équation de Fick

Si le coefficient D est constant en fonction de la concentration alors Eq 2-5 devient Eq 0-3.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Eq 0-3

Mais selon le procédé d'échange ionique utilisé, la solution aux équations de Fick donne un profil de concentration différent, de la surface vers le cœur du matériau.

1. Cas d'une couche mince.

   Le premier cas correspond au cas d'un dépôt d'une couche mince à la surface du verre. Il est également appelé cas d'une « source plane instantanée ». La représentation mathématique du problème physique est mis en évidence par les conditions suivantes :

   $$c(x,t) = c_0\delta(t) \qquad pour\ t = 0$$
   $$c(x,t) = 0 \qquad pour\ t > 0\ et\ x > 0$$

   La couche de l'espèce diffusante est de concentration c_0 et de fine épaisseur. Cette fine couche fait que le matériau peut être considéré comme un matériau d'épaisseur infini. Le problème peut alors être représenté comme sur la figure ci-dessous.

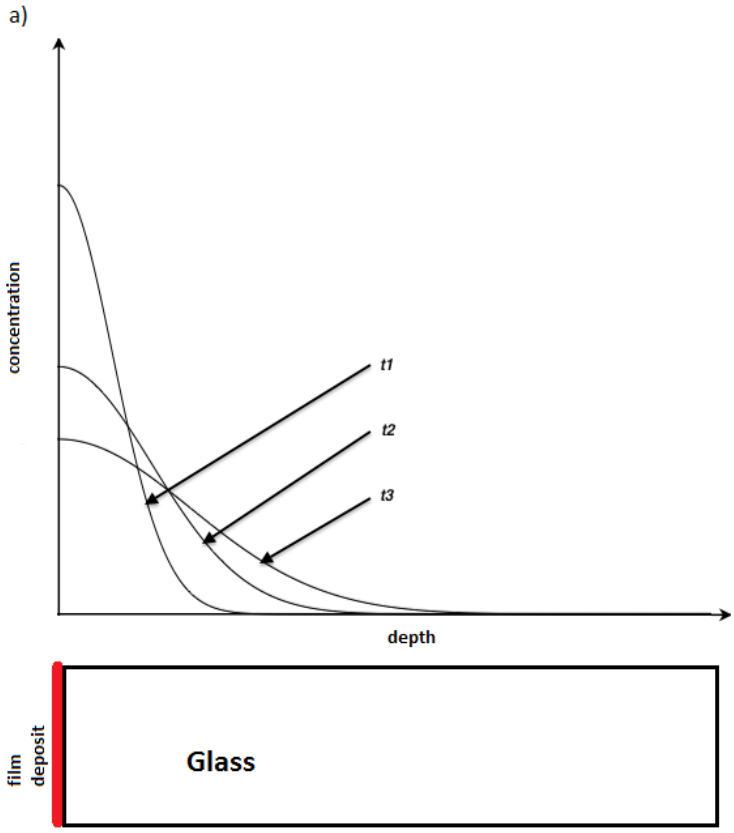


Figure C-9 Cas d'une source instantanée

La solution mathématique de ce problème physique est

$$c(x,t) = \frac{c_0}{\sqrt{Dt}} \exp(-\frac{x^2}{4Dt})$$

Eq 0-4

L'augmentation du temps d'application de la couche mince réduit la concentration à la surface mais augmente sa profondeur de diffusion.

2. Cas d'une source constante

   Le deuxième cas est le cas d'une source constante où le substrat est immergé dans un milieu infini contenant l'espèce diffusante. Il correspond au cas de cette étude et nous n'y reviendrons pas dans cette partie.

3. Cas de l'interdiffusion

   Le troisième cas est le cas de l'interdiffusion entre deux espèces. Le problème peut être représenté par la figure ci-dessous.

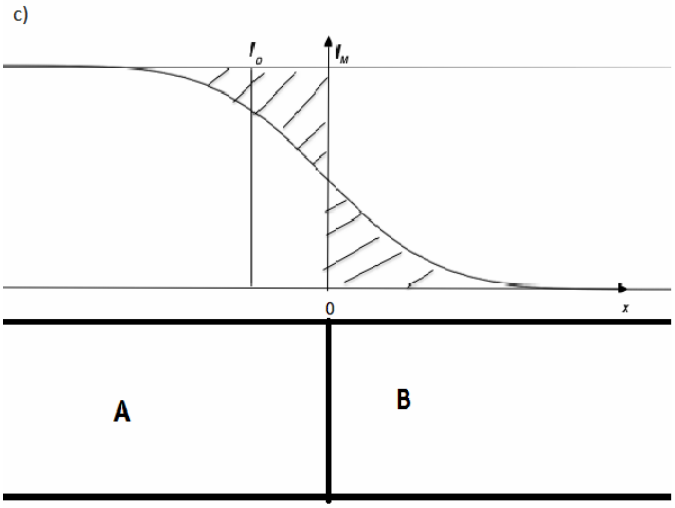


Figure C-10 Cas de l'interdiffusion entre deux espèces

Mathématiquement, le problème physique est représenté par les conditions suivantes :

$$c(x,t) = c_0 \;\; pour\; x < 0 \; et \; t = 0$$
$$c(x,t) = 0 \;\; pour\; x > 0 \; et \; t = 0$$
$$\frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad pour\; x \to \pm\infty \; et \; t > 0$$

Dans ce cas, pour le calcul du coefficient d'interdiffusion $\widetilde{D}$ (coefficient lié à la concentration), il est nécessaire d'utiliser la méthode de Boltzmann-Matano. Ainsi, on obtient pour t=constant.

$$\widetilde{D}(c) = -\frac{1}{2t}\left(\frac{dx}{dc}\right)_c \int_c^x x \, dc$$

Eq 0-5

L'origine des abscisses est trouvée à partie de $\int_0^c x \, dc = 0$. Cette équation exprime le fait que le flux net à travers le plan x=0 (surface dit « surface de Matano ») est nul.

D. La synthèse de verre

La synthèse de verres permet de créer des multiples compositions verrières en se basant sur le diagramme de phase pour concevoir ces verres. Dans cette étude, des verres binaires et ternaires ont été conçus. Ces verres sont des verres sodo-silicatés et des alumino-sodo-silicatés. Le Tableau D-1, ci-dessous, donne les compositions établis.

	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O
Verre binaire	80		20
Verre ternaire	60	15	25

Tableau D-1 Composition des verres synthétisés (en % molaire)

Le choix de la composition repose sur ce qui veut être montré mais aussi sur la faisabilité de conception des verres. Cette faisabilité est étudiée dans un premier temps à l'aide du diagramme de phase des composants utilisés. La Figure D-11 donne les courbes caractéristiques de changement de phase pour SiO_2—Na_2O—Al_2O_3 en fonction de leur fraction molaire. Le diagramme ternaire indique une température de changement de phase allant de 800°C à 1600 °C pour 70% SiO_2 et une variation de Na_2O et Al_2O_3 allant respectivement de 30% à 10% et de 0% à 20%. Ces températures de changement de phase sont en-dessous de la température limite du four de fusion à disposition.

Pour concevoir ces verres, il a été utilisé les sels suivants SiO_2, Na_2CO_3 et Al_2O_3. Lors de la fonte de ces sels, il y a un dégagement de CO_2 ce qui laisse, dans le produit final, uniquement Na_2O. Lors de la pesée des poudres, il est important de prendre en compte ce dioxyde de carbone qui se dégagera. Pour obtenir la composition molaire voulue, il faut calculer les masses de réactifs nécessaires.

- Choix de la composition
- Calcul des masses molaires de réactifs utilisés et de celles des produits finaux si différents des réactifs M_i
- Calcul des masses de SiO_2, Na_2O et Al_2O_3 pour chaque composé

$$m_i = \frac{\%\ molaire\ du\ composé\ i}{Masse\ molaire\ du\ composé\ i}$$

- Calcul de la masse de Na_2CO_3

$$m_{Na_2O_3} = \frac{m_{Na_2O}}{M_{Na_2CO_3}} M_{Na_2O}$$

— Calcul de la masse totale de poudre

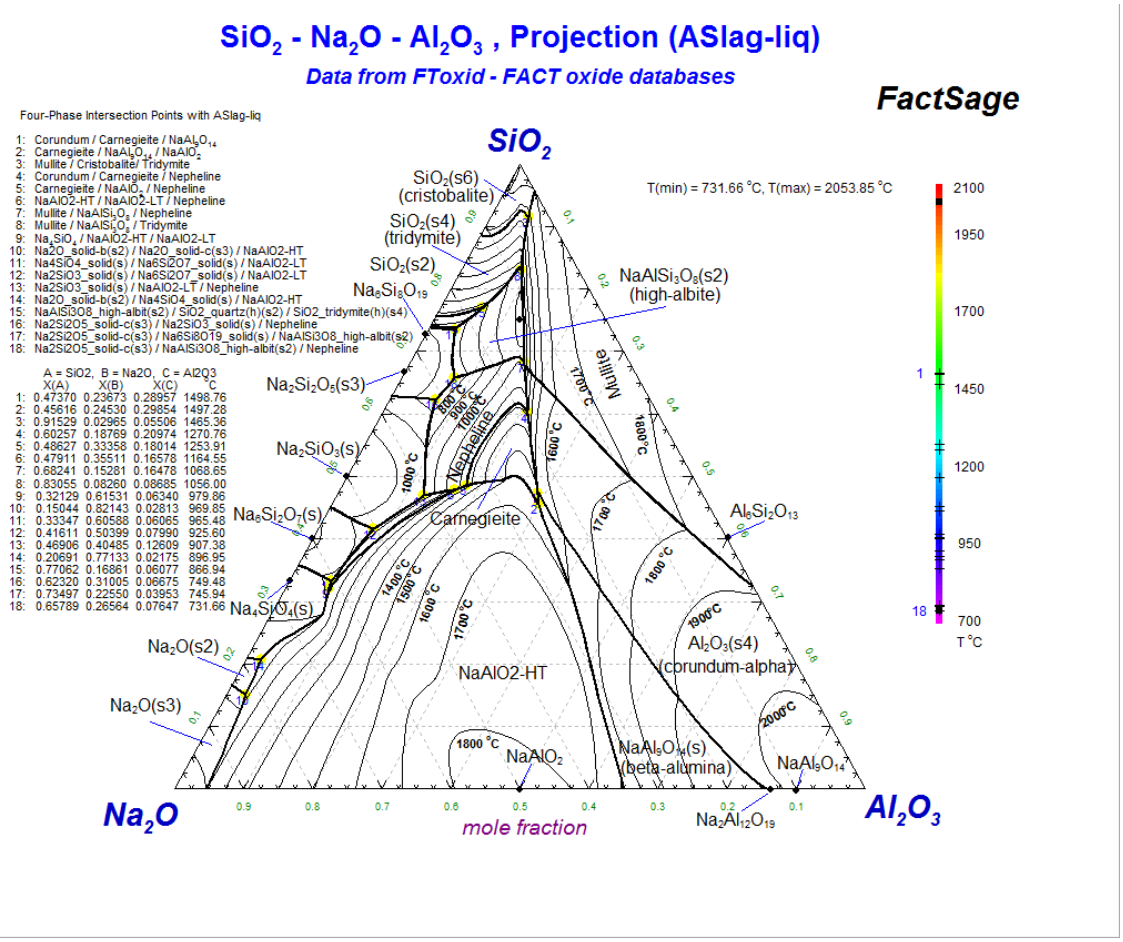


Figure D-11 Diagramme ternaire SiO_2—Na_2O—Al_2O_3 (144)

Les poudres sont mélangées pendant 45min afin d'homogénéiser la préparation. Elles sont, ensuite, mises dans un creuset platine rhodié, car résistant à de fortes températures. Le creuset est placé dans le four et est chauffé jusqu'à 1100°C sur un long palier afin de le remplir de poudre si nécessaire. Les sels sont ensuite chauffés de nouveau jusqu'à un nouveau palier de température pour permettre le dégazage des sels ainsi qu'une homogénéisation. La température est encore une nouvelle fois élevée pour obtenir la viscosité nécessaire à la coulée du verre dans un creuset en carbone pyrolytique. Les verres ainsi formés sont ensuite recuits à 550°C pendant plusieurs heures, voire plusieurs jours, afin de relaxer les contraintes internes du verre.

Les problèmes de formations des verres

Il a été choisi de créer quatre verres différents. Ces verres synthétisés devaient avoir une composition de 70% de SiO_2 avec une variation de la concentration de Na_2O et Al_2O_3. Le Tableau D-2 donne les compositions désirées.

	SiO2	Al2O3	Na2O
Verre 1	70		30
Verre 2	70	10	20
Verre 3	70	15	15
Verre 4	70	18	12

Tableau D-2 Compositions initiales choisies (en % molaire)

Ces quatre compositions ont été pesées. La première s'est transformée en 80% SiO_2 et 20% Na_2O suite à une erreur de calcul. Il a été essayé, avec la deuxième composition, de couler le verre. La température indiquée par le diagramme ternaire ne correspond pas à la température de fusion de sels. Elle est très largement sous-estimée. Par conséquent, la température de coulée doit être surestimée. Cette deuxième composition a été coulée à 1600°C, la température limite du four. Les études ont montré que l'augmentation du taux de sodium dans les compositions verrières permettait de diminuer la viscosité donc température de coulée. Or les compositions suivantes ont une diminution du taux de sodium et une augmentation du taux d'alumine. Par conséquent, la température nécessaire à la coulée ne pourra pas être atteinte. Pour pouvoir être synthétisées, les compositions ont été modifiées en abaissant le taux de silice, responsable de la haute température de fusion. De plus, il est nécessaire d'avoir une quantité de matière assez importante afin d'améliorer la vitesse de coulée.

E. Le Microscope électronique à balayage

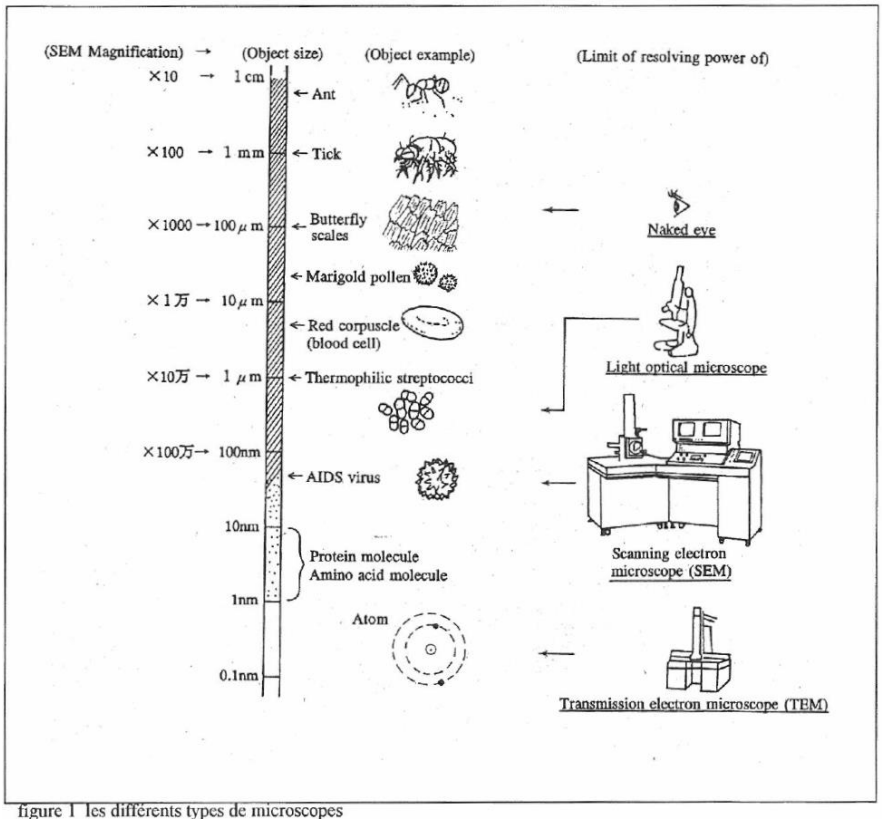


figure 1 les différents types de microscopes

Figure E-12 Les différents types de microscopes

Dans le but de voir des objets de plus en plus petits, différents microscopes ont été inventés. La Figure E-12 représente les objets, avec leur taille qui peut être vu à l'œil ou avec les différents microscopes. Les microscopes optiques permettent de voir un objet de l'ordre du micromètre avec un grossissement jusqu'à 2000 fois la taille de l'objet. Deux autres types de microscope ont été inventés. Ils utilisent un faisceau d'électrons. C'est l'interaction entre le faisceau et la matière qui permet d'obtenir de très forts grossissements et qui permet d'aller observer des objets de plus en plus petit, jusqu'au centième de nanomètre. Ces deux microscopes sont le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM pour « Scanning Electron Microscope ») et le microscope électronique en transmission (MET ou TEM pour « Transmission Electron Microscope ») qui ont des grossissements respectifs allant de 10 à 500000 et de 50 à 1500000. Ces microscopes ne nécessitent pas la même préparation et ils ne donnent, donc, pas la même information. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons uniquement au microscope électronique à balayage.

Le principe de fonctionnement du MEB

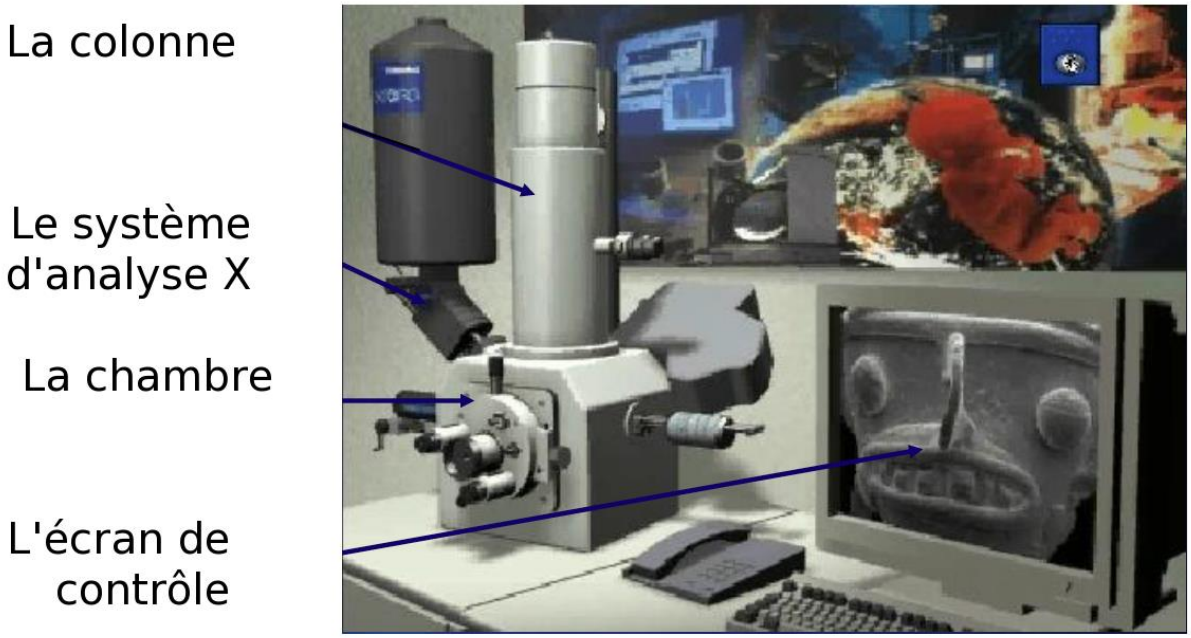


Figure E-13 Les différents composants du MEB

La Figure E-13 présente les différents composants d'un MEB. Un MEB est composé d'une colonne, d'un système d'analyse X, d'une chambre et d'un écran de contrôle. Cet appareil permet d'obtenir des images d'objets de l'ordre de la centaine de nanomètre. Ceci est possible grâce à l'interaction de la matière avec un faisceau d'électron. Ce faisceau d'électron est créé dans la colonne de l'appareil.

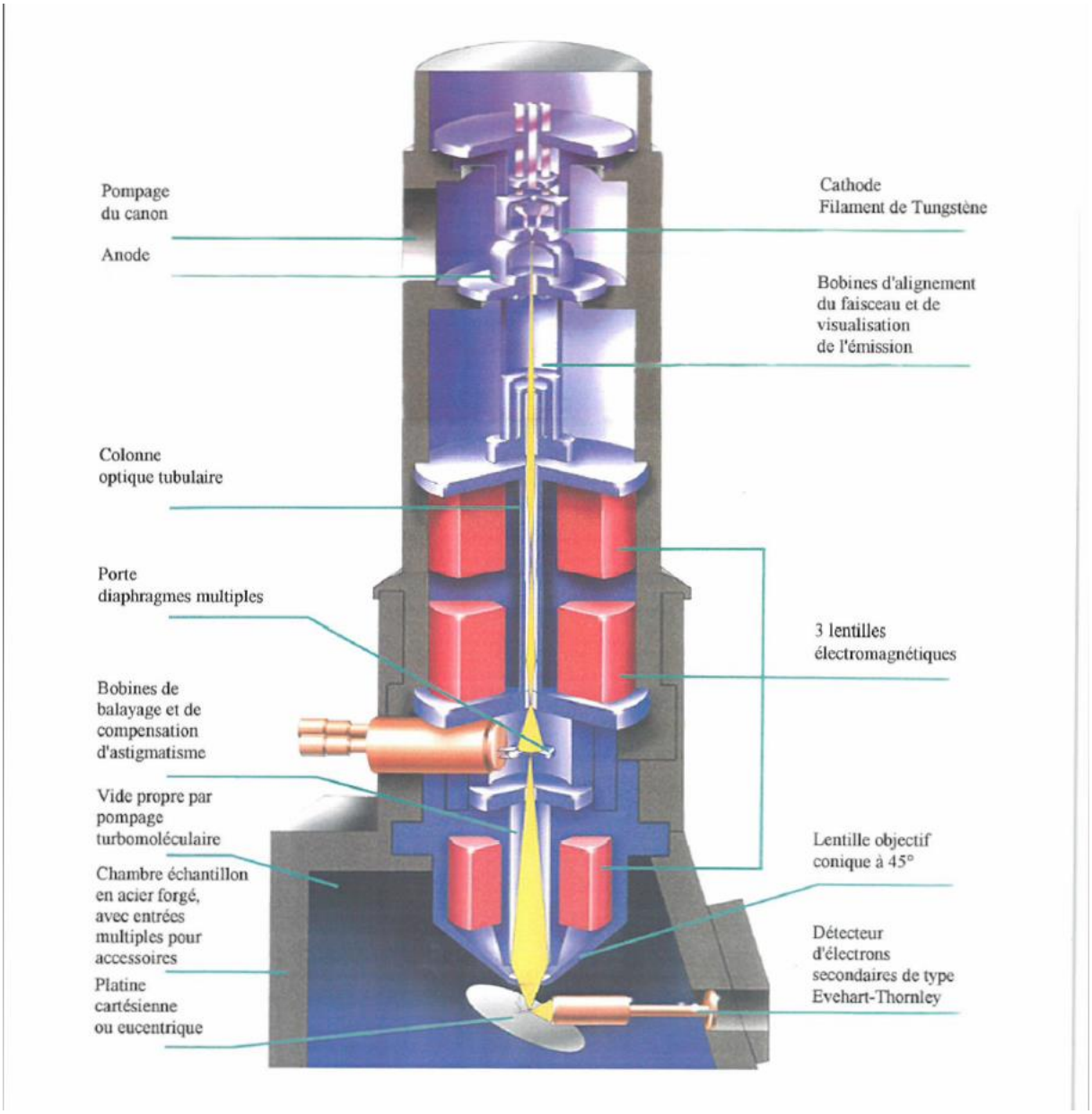


Figure E-14 Les différents composants de la colonne du MEB

La Figure E-14 donne les différents composants de la colonne. Le faisceau d'électron obtenu par la mise sous haute tension d'un filament tungstène (pour notre dispositif mais ça peut être également un filament LaB_6). Le faisceau passe par une anode qui va permettre de le concentrer puis dans des bobines pour obtenir un alignement parfait. Il passe ensuite par deux lentilles électromagnétiques qui vont permettre de régler le grossissement. Les électrons passent par un diaphragme de différentes tailles selon l'échantillon à analyser. Les trous peuvent être de 30µm ou 50µm pour des échantillons conducteurs ou 100µm pour des échantillons isolants avec la mise en place d'un fix-aperture servant à séparer la colonne de la chambre pour mettre cette dernière sous

une pression variable. Le faisceau d'électron passe ensuite par une troisième bobine servant à compenser l'astigmatisme et pour balayer l'ensemble de l'échantillon. Avant l'interaction avec l'échantillon, le faisceau d'électrons passe à travers une troisième lentille électromagnétique. L'interaction avec la matière permet de reconstruire l'image de l'échantillon par restitution selon les différentes énergies des éléments composants du matériau.

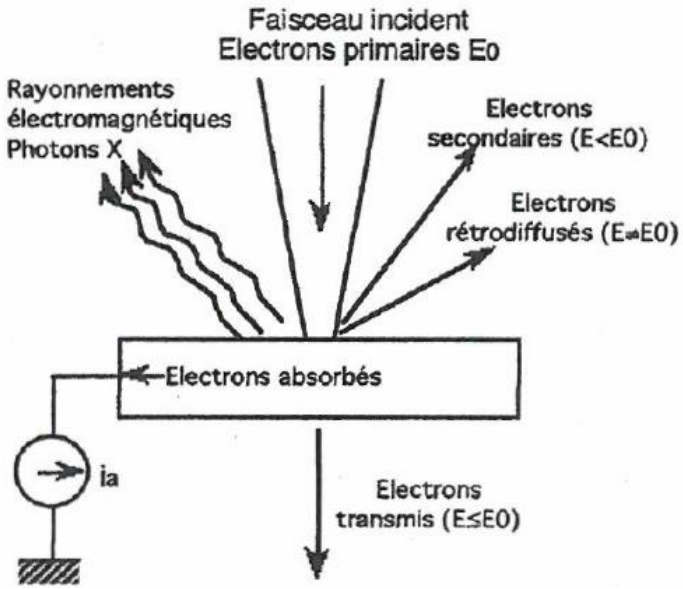


Figure E-15 Les différentes émissions résultantes de l'interaction électrons matière

La Figure E-15 représente les différentes émissions résultantes de l'interaction électrons-matière.

- Les électrons rétrodiffusés sont issus des chocs élastiques. Ils repartent avec une énergie proche de celle des électrons incidents. Ces électrons permettent d'établir une image par contraste chimique. Les numéros atomiques des éléments vont indiquer la différence plus ou moins importante de leur énergie avec celle de l'électron incident (E_0), c'est-à-dire plus le numéro atomique (Z) va être grand et plus l'énergie sera proche de E_0 . Ces électrons sont peu sensibles à l'inclinaison, du moins pour des angles pas trop importants.

- Les électrons secondaires sont des électrons de faible énergie. Ils sont quasiment indépendants de la matière. Ils sont utilisés pour caractériser le relief de l'échantillon. Dans ce cas, on parle d'image par contraste topographique. Les arrêtes et les pointes paraissent plus brillantes. Ces électrons sont sensibles à l'état de la

surface (Figure E-16). Leur émission augmente quand l'angle que fait la direction incidente avec la surface diminue.

- Les photons X sont le troisième type d'émission issu de l'interaction électrons-matière. Ces photons servent à la micro-analyse X. Ils sont caractérisés par le numéro atomique et la couche électronique d'où ils proviennent.

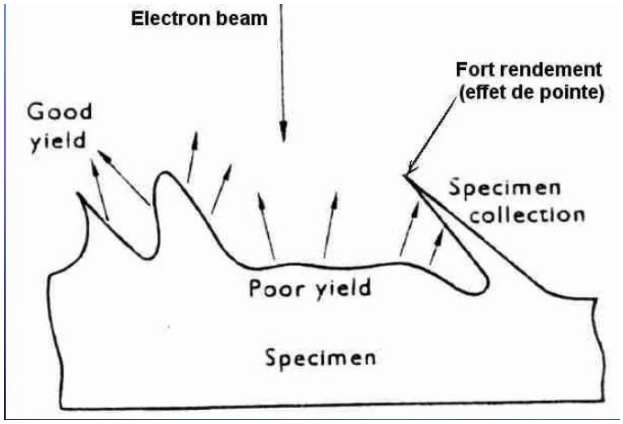


Figure E-16 Représentation des émissions des électrons secondaires selon l'état de la surface

F. La micro-analyse X

L'analyse quantitative d'un échantillon utilise les photons X. Ces photons, comme il a été dit précédemment, sont caractérisés par leur numéro atomique et par la couche d'où ils proviennent (désigné par une lettre romaine (K, L ,...) et par une lettre grecque (α, β, γ)). Dans la chambre du MEB, il y est placé un détecteur pour ces photons X. Il enregistre les spectres émis par le point d'impact des électrons primaires et il détermine les intensités des raies caractéristiques de chaque élément présent dans l'échantillon. Ces raies caractéristiques dépendent de la tension d'accélération, du courant de faisceau, de la matière excité, de l'interaction du rayonnement X émis avec la matière, de l'efficacité du détecteur et de la concentration des éléments. Ces photons X ont une énergie qui est définie par l'élément donné. Elle est donc caractéristique de cet élément. Il existe deux types de détection des rayons X. Elle se fait soit par spectroscopie de dispersion des longueurs d'onde ou par spectroscopies de dispersions des énergies. C'est cette seconde forme de spectroscopie qui va être expliquée car c'est celle utilisée et c'est la plus courante. Ce type de spectroscopie nécessite un détecteur placé près de l'échantillon, d'un système électronique d'acquisition et d'un système informatique pour le contrôle, la visualisation et le traitement des données.

Les photons X permettent une analyse qualitative et semi-quantitative. L'analyse qualitative peut être réalisée de différentes manières : ponctuelle, le long d'un segment ou une cartographie. L'analyse quantitative est réalisée grâce à un logiciel qui permet une identification des pics par leur position en énergie. Il mesure l'intensité de chaque pic et détermine donc la composition de l'échantillon. Le nombre de photons n'est pas proportionnel au nombre d'atomes de chaque élément. Ils doivent subir une correction appelée « ZAF » pour une correction du numéro atomique (Z), une correction d'Absorption et une correction de Fluorescence.

La concentration des éléments est réalisée par une conversion des intensités. Ces intensités sont la soustraction des intensités nettes mesurées, du bruit et de la déconvolution des raies des éléments à l'aide d'un logiciel. Les analyses quantitatives ne donnent qu'une idée générale de la composition. Elles peuvent présenter beaucoup d'erreurs qui peuvent être liées à la mesure mais aussi à l'échantillon.

G. La spectroscopie infrarouge

Le rayonnement infrarouge a été découvert par F.W. Hershel en 1800. Le domaine infrarouge, situé entre le domaine du visible et les microondes, se décompose en trois intervalles : le proche infrarouge (NIR), le moyen infrarouge (MIR) et le lointain infrarouge (FIR). Dès 1924, il a été découvert que les énergies des rayonnements infrarouges correspondaient à celles des mouvements de vibrations des molécules. C'est ainsi que la relation entre l'absorption d'un rayonnement dans le moyen infrarouge par la molécule et sa structure a été mise en évidence. De nombreuses études, principalement dans le moyen infrarouge, ont été menées dans le but d'élucider cette relation entre la structure de la molécule et le rayonnement infrarouge. Ces différentes études ont permis de développer de nouveaux appareils et logiciels à l'étude de cette relation. Le développement mathématiques de la transformée de Fourier rapide a permis l'intégration de l'interférométrie à la spectroscopie infrarouge. Cette transformée de Fourier permet de décoder le signal modulé de manière à pouvoir séparer les longueurs d'onde. Elle permet la résolution en temps réel de l'interférogramme. L'amélioration des lasers, avec l'amélioration en fréquence de la mesure, et le couplage spectrométrie-microordinateur a également permis de perfectionner l'utilisation de l'interféromètre dans la spectroscopie infrarouge. Cette technique de spectroscopie à transformée de Fourier est très différente de la spectroscopie classique. Pendant longtemps, elle a été considérée comme une technique indirecte nécessitant un calcul par ordinateur, alors que c'est une méthode d'analyse spectrale très directe.

La spectroscopie IRTF permet l'étude des vibrations des molécules. Elle repose sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge. Lorsque l'énergie de la longueur d'onde du faisceau est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe l'énergie et le spectre aura une diminution de son intensité réfléchie ou transmise. Dans le domaine des vibrations moléculaires, entre 400 et 4000cm^{-1}, toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption. Elles dépendent de la géométrie et de la structure de la molécule. Dans le spectre infrarouge, de nombreuses absorptions caractéristiques vont être mises en évidence et sont identifiables.

G.1 Le modèle de la molécule diatomique

G.1.1 Le modèle de rotation

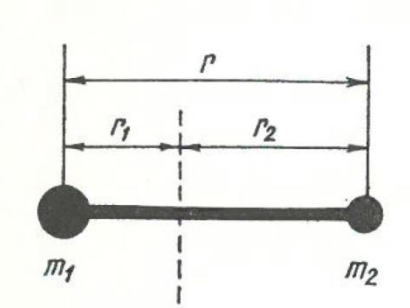


Figure G-17 Représentation de la molécule diatomique

La molécule diatomique va être représentée par une barre rigide reliant deux masses ponctuelles (m_1 et m_2), représentant les deux atomes en négligeant le nuage électronique. Cette barre correspond à la liaison chimique de la molécule. (cf. Figure G-17). Un tel système peut osciller autour de ces trois axes orthogonaux dont le centre est le centre de gravité de la molécule. L'axe interatomique a un moment d'inertie pratiquement nul. Autour des deux autres axes, les moments d'inertie sont égaux. Par conséquent, il suffit de considérer le moment d'inertie autour d'un de ces axes. En mécanique classique, l'énergie de rotation correspond à l'énergie cinétique, soit l'équation Eq 0-6

$$E_C = \frac{1}{2}(m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2)$$

Eq 0-6

La vitesse de l'atome i correspond au rayon de l'atome par la vitesse angulaire (ω) $v_i = \omega r_i$. L'équation Eq 0-6 devient Eq 0-7

$$E_C = \frac{\omega^2}{2}(m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2)$$

Eq 0-7

On note $\mathrm{I} = \mathrm{m_1 r_1^2} + \mathrm{m_2 r_2^2}$ le moment d'inertie de la molécule autour de l'axe. Or $\mathrm{r_i} = \frac{\mathrm{m_j}}{\mathrm{m_i + m_j}}\mathrm{r}$ avec $\mathrm{r_i} + \mathrm{r_j} = \mathrm{r}$.

Par conséquent $\mathrm{I} = \frac{\mathrm{m_1 m_2}}{\mathrm{m_1 + m_2}}\mathrm{r}^2$ où $\mu = \frac{\mathrm{m_1 m_2}}{\mathrm{m_1 + m_2}}$ la masse réduite du système.

Au lieu de considérer le système comme une barre avec deux masses, il peut être représenté comme un système en rotation d'un unique point matériel de masse μ et de longueur r (cf. Figure G-18).

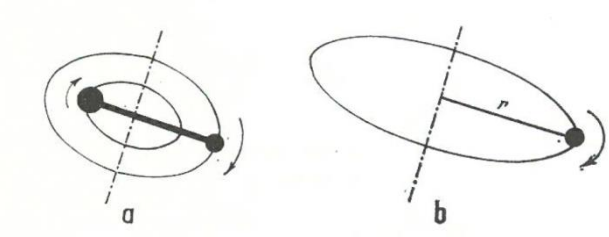


Figure G-18 Représentation de la rotation de la molécule diatomique en système rigide à. système à deux masses ponctuelles b. système avec la masse réduite

Mais les rotations moléculaires diatomiques ne s'établissent pas selon un modèle parfait, c'est-à-dire de rotateur rigide. La vitesse de rotation entraine une modification de la distance internucléaire. Par conséquent, la liaison de la molécule ne peut pas être représentée par une barre fixe mais elle doit être représentée par un ressort de constante k (Figure G-19). Dans ce cas, le modèle de la molécule diatomique est le modèle mécanique d'un rotateur non rigide.

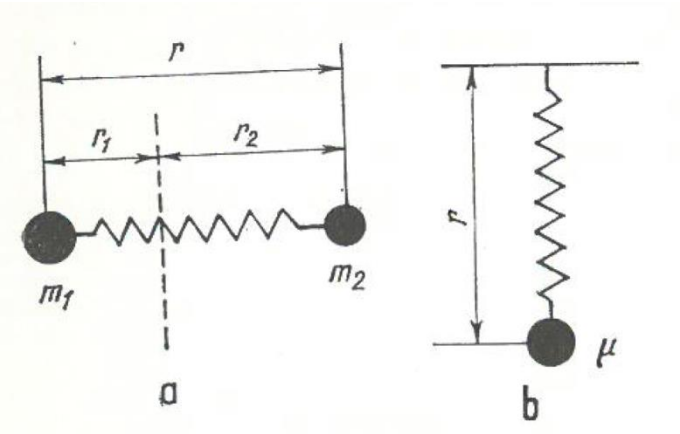


Figure G-19 Représentation de la molécule diatomique avec un ressort

Il a été vu les mouvements de rotations de la molécule diatomique, mais la spectroscopie infrarouge n'est pas seulement un mouvement de rotation c'est aussi des mouvements de vibrations.

G.1.2 Le modèle de vibration

Les atomes des molécules oscillent périodiquement autour de leur position d'équilibre. Pour étudier simplement ce phénomène de vibrations, sans regarder les mouvements de rotations, on utilise le modèle d'oscillateur harmonique. On représente, comme dans le cas d'un rotateur non-rigide, la molécule diatomique par deux masses ponctuelles liées par un ressort de constante k (Figure G-a). De même, la molécule diatomique peut être représentée en utilisant la masse réduite du système $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ (fig Figure G-b). La masse réduite oscille autour de sa position d'équilibre. La force, qui tend à ramener la masse à sa position initiale, est $\vec{F} = k\vec{x}$. L'application du principe de Newton permet d'écrire l'équation du mouvement de la masse réduite, soit l'équation Eq 0-8.

$$x = x_0 \sin(2\pi \upsilon_v' t)$$

Eq 0-8

où υ_v' est la fréquence de vibration $\upsilon_v' = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$

x_0 est l'amplitude du mouvement.

Les expériences ont montré que les molécules ne se comportent pas comme des oscillateurs harmoniques mais comme des oscillateurs anharmoniques. L'énergie potentielle des oscillateurs harmoniques est de type parabolique en fonction de la distance internucléaire (cf. Figure G- courbe 1) alors que celle des oscillateurs anharmoniques tendrait vers une valeur limite à partir d'une certaine distance internucléaire (cf. Figure G-20 courbe 2). Dans ce cas, la force d'attraction tend à s'annuler.

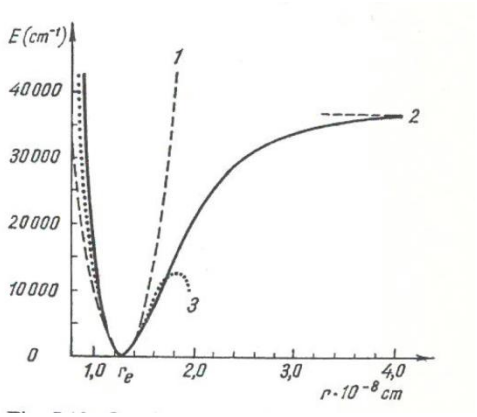


Figure G-20 Courbe d'énergie potentielle d'un oscillateur anharmonique

G.1.3 Le modèle de vibration-rotation

Les molécules diatomiques n'ont pas des mouvements de rotations et d'oscillations de manière séparée. Ces molécules oscillent et tournent simultanément. On parle alors de modèle « rotateur vibratoire » ou d' « oscillateur rotatoire ».

G.1.4 Les molécules polyatomiques

Pour les molécules polyatomiques, l'étude mathématique des spectres infrarouge devient quasi impossible à cause de l'augmentation du degré de liberté de la molécule. D'après la théorie vibrationnelle, une molécule à N atomes a 3N-6 degré de liberté de vibrations et 3N-5 pour les molécules linéaires. Toutefois, toutes les liaisons interatomiques ne peuvent pas absorber l'énergie lumineuse infrarouge. Seules les liaisons qui ont un moment dipolaire oscillant sont actives en infrarouge. La Figure G-21 représente les différents modes de vibrations. A chaque mode correspond une fréquence de vibration fondamentale et plusieurs autres associées aux harmoniques. En général, il est observé une interaction entre les modes d'une liaison particulière et ceux d'autres liaisons. Ceci se traduit par une bande d'absorption qui est une combinaison linéaire de ces liaisons. La fréquence de cette bande d'absorption est une combinaison linéaire des bandes fondamentales et ces combinaisons apparaissent à des fréquences plus élevées.

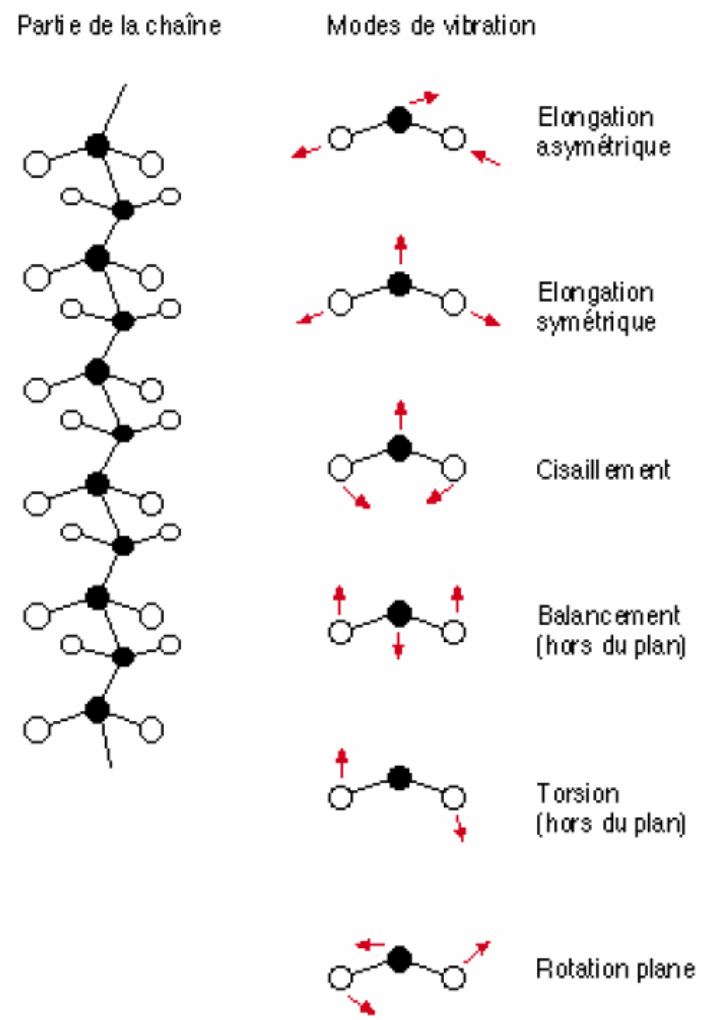


Figure G-21 Représentation schématique des vibrations d'élongation et de déformations de molécules polyatomiques

G.2 Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

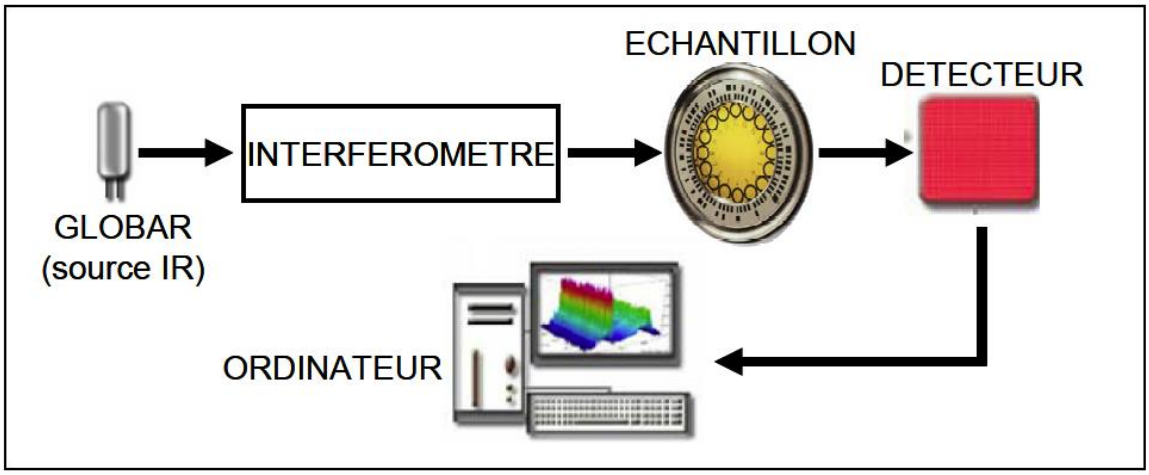


Figure G-22 Éléments du spectromètre IR

L'acquisition d'un spectre infrarouge se fait à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. Ce dispositif se compose de :

a) Une source lumineuse

Pour déterminer toutes les fréquences de vibration moléculaire, il est nécessaire d'irradier le matériau avec une source lumineuse, couvrant toutes les longueurs d'onde du domaine infrarouge. Le corps noir est la source idéale, mais il n'existe pas dans la nature de source avec les propriétés de ce dernier. Par conséquent, ce sont les radiations thermiques qui sont utilisées dont les propriétés s'approchent de celles du corps noir. Pour couvrir la totalité du domaine infrarouge, plusieurs sources sont utilisées. La Figure G-23 présente ces différentes sources avec leurs domaines d'utilisation.

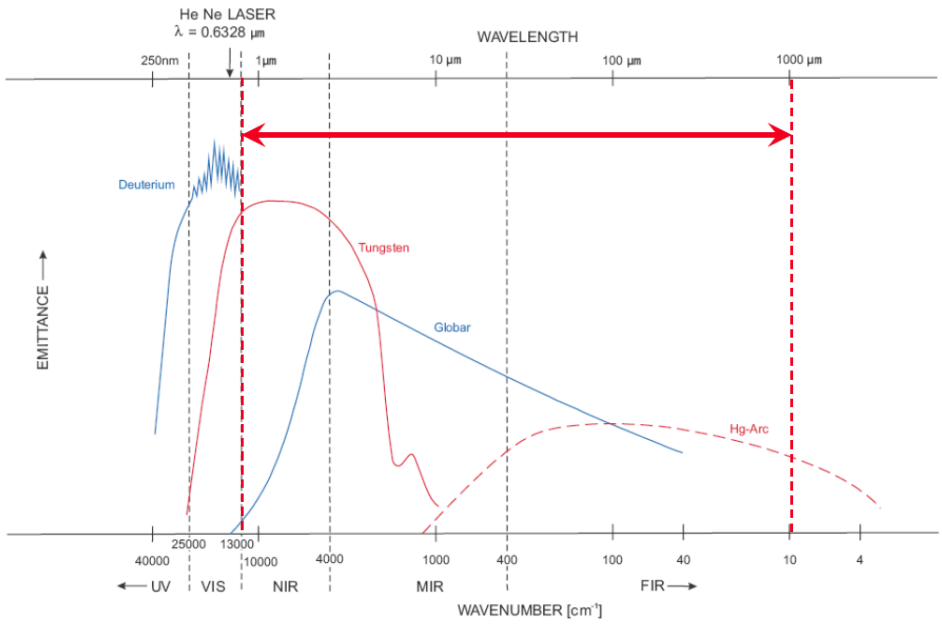


Figure G-23 Les différentes sources utilisées en spectroscopie IR avec leur domaine d'utilisation (145)

Les principales sources utilisées sont :

- ***La lampe de Nernst*** : C'est la principale source utilisée en spectroscopie dans le moyen et le proche infrarouge. Cette lampe est composée de petites baguettes d'oxyde de zircone et d'oxyde de terres rares. Elle doit être alimentée avec stabilisateur de tension afin d'éviter les variations de tensions ainsi que les changements de température produisant des variations d'énergie.
- ***La source Globar*** : (nom commercial venant de « Glowing Bar ») Cette source est une baguette de carbure de Silicium (Figure G-24) dont la partie centrale est émettrice de radiation. La majorité des spectromètres IR utilise cette source. Elle est sensible à différents éléments comme l'hydrogène et l'oxygène mais également aux vapeurs d'eau. Cette source est bien plus stable en émission que la précédente.

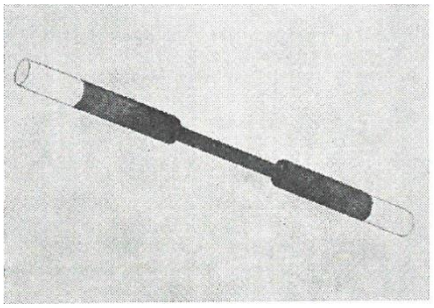


Figure G-24 Représentation d'une baguette de carbure de silicium

- ***Les lampes de quartz à vapeur de mercure*** sont utilisées dans le lointain IR (soit entre 10 et 400cm^{-1}).
- ***Les lampes à filament tungstène*** sont, elles, utilisées dans le proche IR.

b) Un interféromètre (Figure G-25).

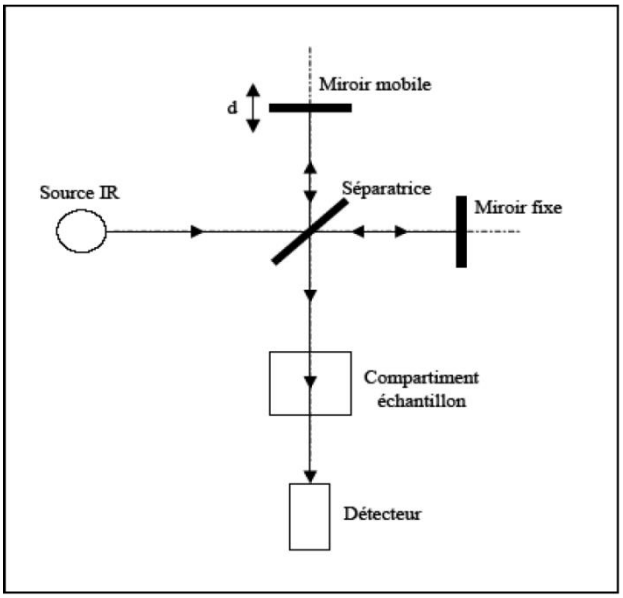


Figure G-25 Représentation schématique de l'interféromètre de Michelson

Généralement l'interféromètre utilisé est l'interféromètre de Michelson. Le faisceau provenant de la source passe par une lame séparatrice semi-transparente, qui sépare en deux faisceaux égaux le faisceau incident dont une partie est transmise et l'autre réfléchie. Le faisceau transmis vient frapper un miroir mobile alors que le faisceau réfléchi vient frapper un miroir fixe. Les deux miroirs sont placés perpendiculairement l'un par rapport à l'autre. Le miroir mobile se déplace dans l'axe perpendiculaire à son plan. Le second faisceau a un parcours optique dépendant du déplacement (d) du miroir. Ce déplacement entraine un changement de longueur du trajet optique. C'est cette différence de trajet optique qui entraine des interférences constructives, ou, dans le cas contraire, si les deux trajets ont la même longueur, des interférences destructive. Lorsque les deux faisceaux se rejoignent au niveau de la séparatrice, ils se combinent à nouveau et sont ensuite envoyés sur l'échantillon puis sur le détecteur.

- ***Les séparatrices***

  A chaque intervalle du domaine IR correspond différentes séparatrices. La Figure G -26 montre les différentes séparatrices existantes en fonction des nombres d'onde où elles peuvent être utilisées.

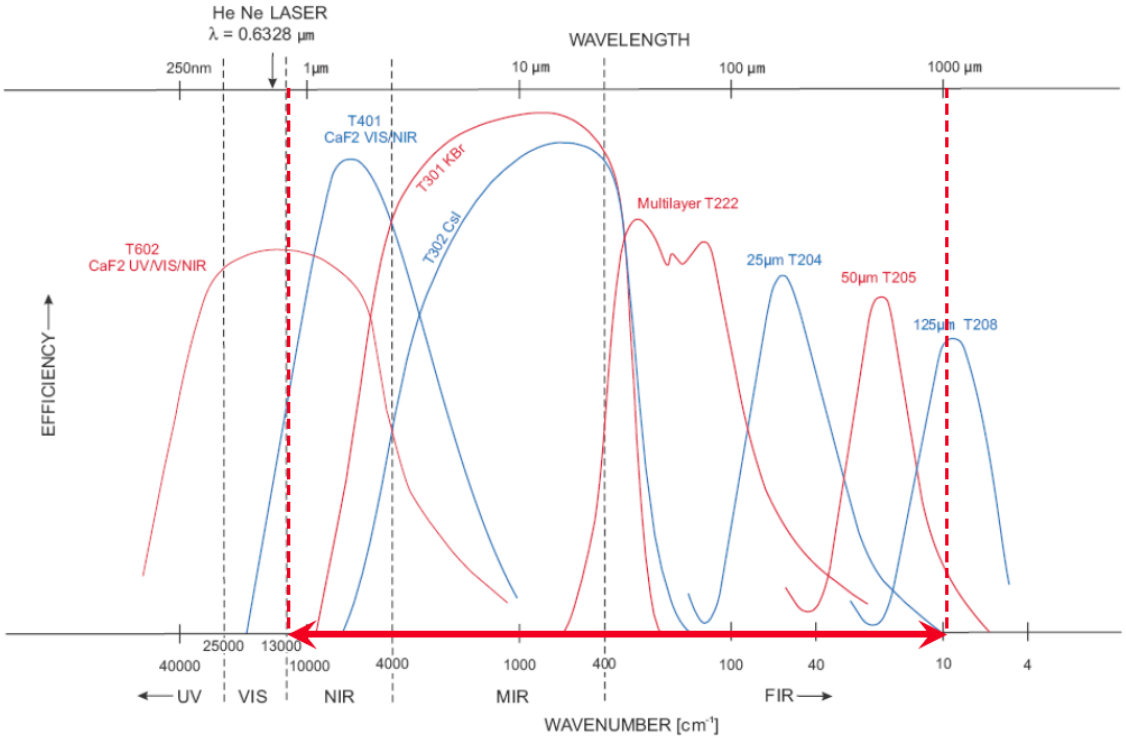


Figure G -26 Représentation des différentes séparatrices utilisable selon les nombres d'onde (145)

- ***Un détecteur***

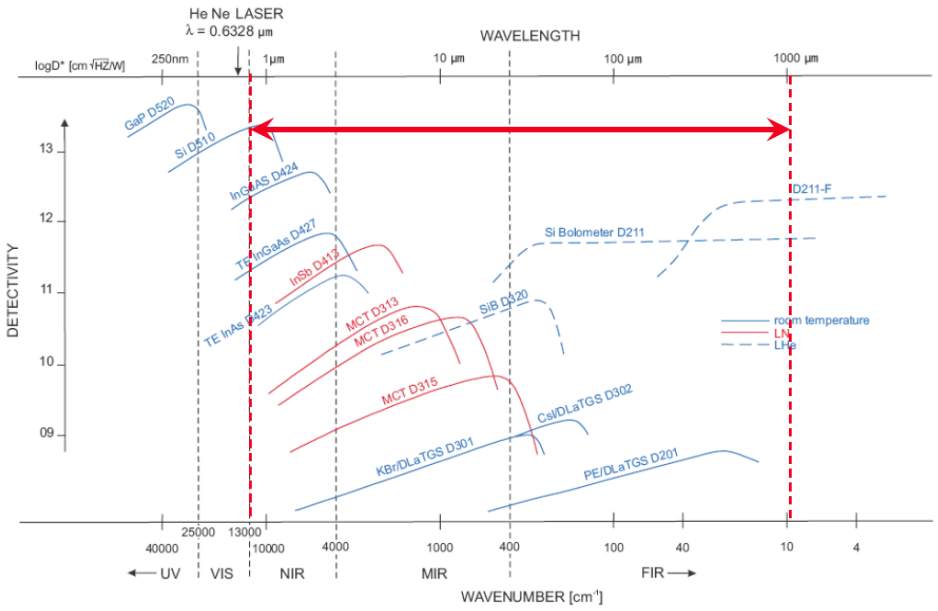


Figure G-27 Représentation des différents détecteurs utilisable selon les nombres d'onde (145)

La plupart des méthodes de détection des radiations IR utilise des récepteurs thermiques où l'énergie radiante se transforme en énergie par absorption. Puis la chaleur se transforme en impulsion électrique. Il existe différents détecteurs utilisables selon la longueur d'onde comme le montre la Figure G-27. Chaque détecteur est sensible selon un domaine spectral particulier.

Dans le lointain infrarouge, le bolomètre est le détecteur qui a la meilleure sensibilité. Le principe du bolomètre repose sur l'utilisation du pont de Weastone en équilibre de telle sorte que le galvanomètre, de faible résistance, n'indique n'avoir pas de passage de courant.

c) Un convertisseur analogique numérique

Il interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par un système informatique.

G.3 Les différentes spectroscopies

La spectroscopie IRTF peut être de différents types selon les échantillons à analyser. Elle peut être à transmission pour tout ce qui est liquide, gazeux ou solide, mais de très faible épaisseur. Elle

peut être également réalisée en réflexion avec différents accessoires selon l'échantillon à analyser. Le premier est un accessoire de Réflexion Totale Atténuée (ATR). Le deuxième est un accessoire de Réflexion Diffuse et le troisième est un dispositif de Réflexion Spéculaire. La spectroscopie en réflexion est possible sur les échantillons qui réfléchissent un minimum la lumière. En spectroscopie IRTF en réflexion, on mesure la réflectance, c'est-à-dire la lumière réfléchie par l'échantillon dans une direction symétrique à celle incidente. Les radiations recueillis sont partiellement semblables à la lumière incidente mais en partie absorbée.

Cette technique présente certains avantages par rapport aux techniques de spectroscopies dispersives. Dans cette technique, l'obtention du spectre avec un seul détecteur se fait par un enregistrement simultané de tous les éléments spectraux issus de la source. Cette méthode permet d'avoir un rapport signal sur bruit amélioré de trois ordres de grandeurs et un éclairement optimal du détecteur.

G.4 Le matériel utilisé

Dans ce travail, le spectromètre IRTF utilisé est un IFS 113 v de « Bruker Optics » fonctionnant sous vide. Il utilise comme référence un miroir en aluminium. Ce spectromètre permet de réaliser des acquisitions allant de 20 à 7000 cm^{-1}, avec une résolution de 4cm^{-1}. Le changement de domaine spectral entraine un changement de détecteur, de séparatrice et de source.

Dans le moyen infrarouge, 400 à 4000cm^{-1}, on utilise une séparatrice et un détecteur de type kBr.

Aux basses fréquences, c'est-à-dire dans le lointain infrarouge, il utilise un détecteur bolométrique. Ce détecteur est refroidi à 4,2K, cela permet d'assurer une sensibilité de mesure. Le refroidissement se fait par azote et hélium liquide. Dans ce domaine spectral, le spectromètre utilise une séparatrice de type « Mylar » de 6µm

Ce spectromètre utilise un montage en réflexion. La Figure G-28 montre le chemin optique du faisceau lumineux à travers le dispositif.

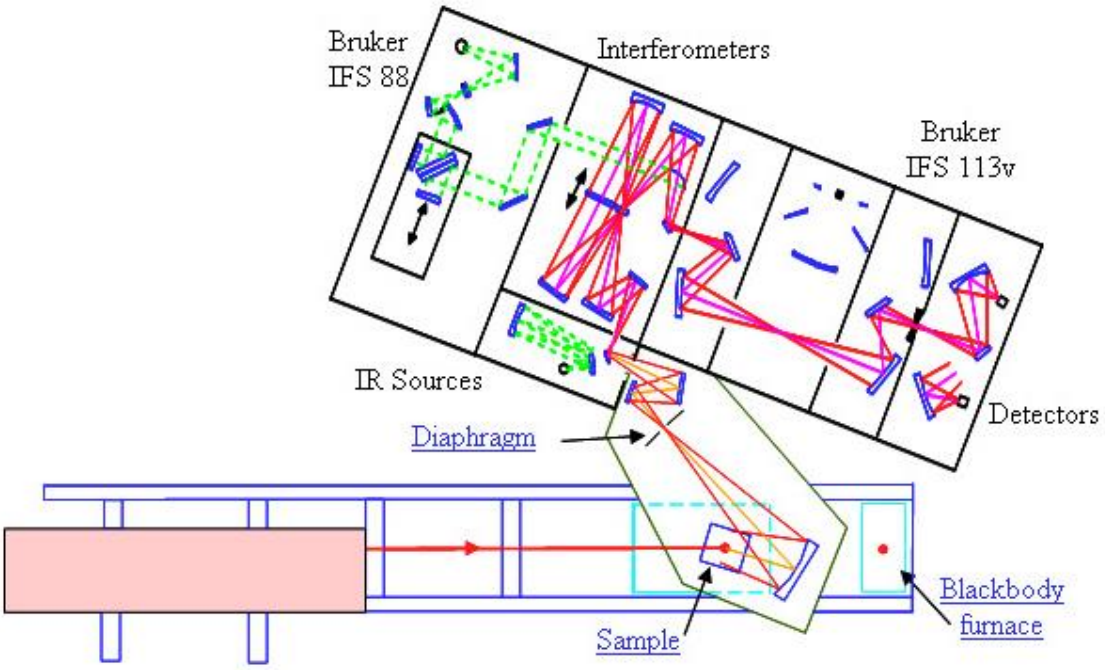


Figure G-28 Représentation du trajet optique à travers le spectromètre (119)

Ce spectromètre est contrôlé à l'aide du logiciel « Opus », qui permet de vérifier le signal, de paramétrer les acquisitions et de les lancer, ainsi que de changer les détecteurs et séparatrices selon le domaine spectral de la mesure.

G.5 Le spectre de réflectance du verre

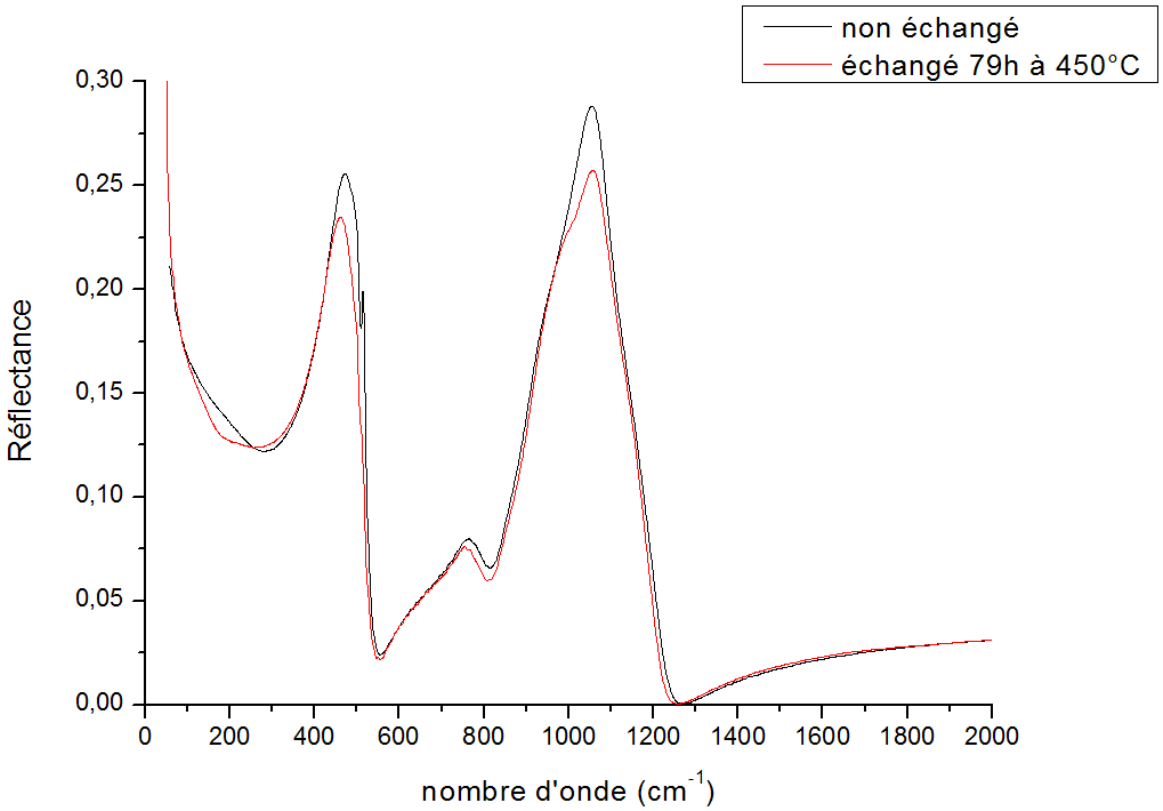


Figure G-29 Représentation du spectre infrarouge d'un verre Planilux SGG non échangé et d'un verre échangé 79h à 450°C

La Figure G-29 montre le spectre de réflectance d'un verre Planilux SGG non traité et d'un verre échangé pendant 79h à 450° C. Il exprime la réflectance (en unité arbitraire) en fonction du nombre d'onde. Ce nombre d'onde est associé à la fréquence de vibrations des molécules. Il a été montré qu'un spectre de réflectance pouvait être décomposé en différents intervalles spectraux liés aux différents oxydes du verre. La Figure G-30 montre ces différents intervalles pour le spectre de réflectance d'un verre silico-sodo-calcique en fonction du nombre d'onde. Ces nombres d'onde sont associés aux fréquences de vibrations des molécules composant le verre. Il a été montré (123) que le spectre de réflectance d'un verre pouvait être décomposé en différents intervalles spectraux correspondant aux différents oxydes du verre.

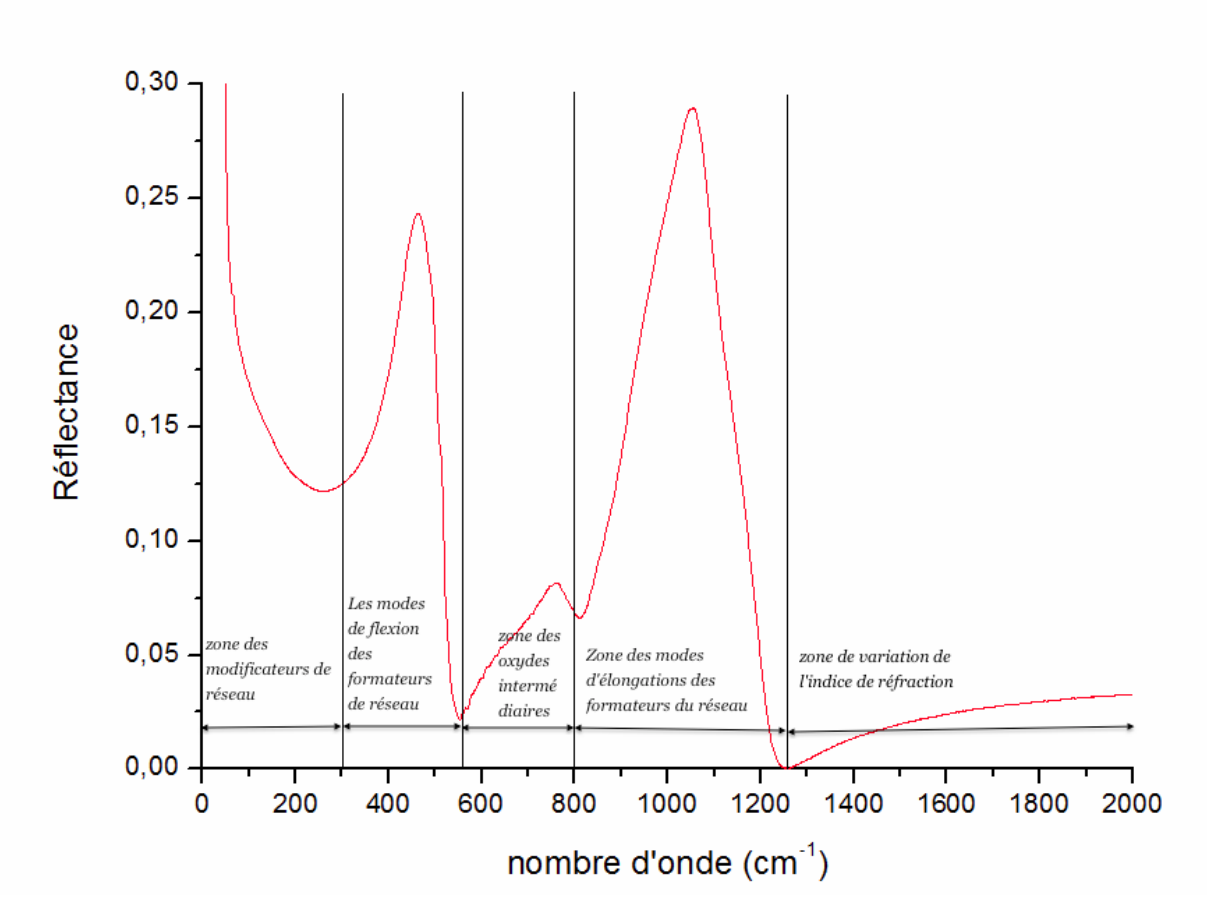


Figure G-30 Représentation des différents intervalles de vibrations des oxydes de verre silicaté

Aux basses fréquences, entre 0 et 400cm^{-1}, le spectre donne des informations sur les vibrations des oxydes modificateurs de réseau, en particulier sur les alcalins.

Les fréquences de vibrations des unités moléculaires sont liées à la constante de force associée aux liaisons cations-anions. Dans le cas des liaisons modificateurs-oxygène, cette constante est faible en comparaison avec les liaisons formateurs-oxygènes. Cette faible force de liaison vient des modificateurs qui ont de faibles charges et qui résident dans des sites de hautes coordinences. La position des fréquences de vibrations des cations modificateurs est mise en évidence par comparaison des spectres infrarouge avec les spectres infrarouge de la silice pure (Figure G-31).

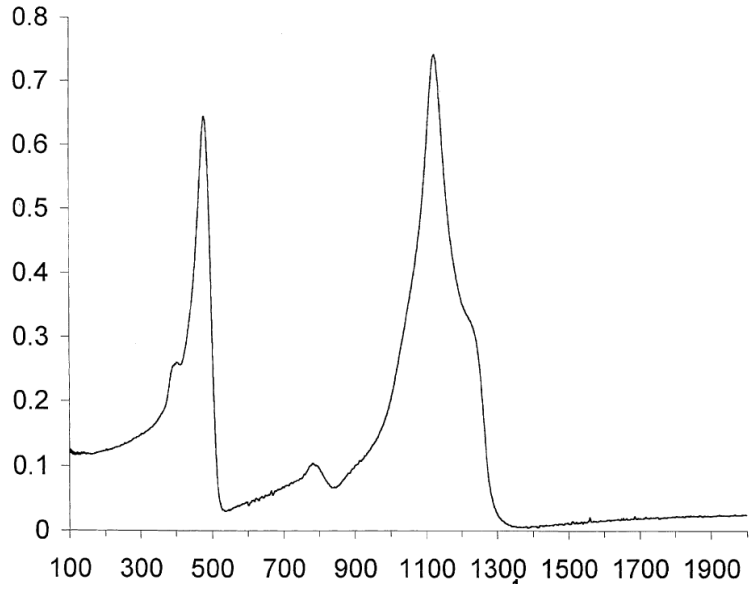


Figure G-31 Représentation du spectre ir de la silice pur

20cm^{-1} est la limite de mesure expérimentale. Elle est suffisante pour capturer le profil d'absorption au faible nombre d'onde car tous les verres deviennent semi transparent en infrarouge au-dessous de 50 cm^{-1}.

De 400 à 1200 cm^{-1}, le spectre correspond aux modes de vibrations des tétraèdres de la silice formatrice du réseau. Dans ce domaine spectral, deux pics y sont observés correspondant à deux modes de vibrations bien distincts.

Plus particulièrement, on observe entre 400 et 600 cm^{-1} un pic à environ 500 cm^{-1}. Ce pic correspond aux modes de flexion des tétraèdres SiO_4.

La bande d'absorption comprise entre 600 et 800 cm^{-1} correspond aux modes de vibrations des liaisons inter-tétraédriques Si—O—Si. Cette bande d'absorption est extrêmement complexe. Elle ne subit que de faibles variations dans les spectres de réflectances.

Entre 800 et 1200 cm^{-1}, le spectre présente un second pic, centré à 1100 cm^{-1}. Il correspond aux modes d'élongation symétriques et antisymétriques des tétraèdres SiO_4. Cette bande d'absorption est la plus étudiée et la plus complexe. Elle met en évidence les unités structurales Q^n du verre, avec n allant de 0 à 4. Ces unités sont la signature de la polymérisation du réseau silicaté. Les Q^4 vibrent aux plus hautes fréquences et les Q^1 aux plus basses fréquences sous ce massif.

Entre 1200 et 2500 cm^{-1}, le spectre présente la signature d'une absorption de second ordre. Elle correspond aux interactions entre les vibrations du réseau. Cette partie est généralement utilisée

dans l'étude des guides d'onde. Elle permet de montrer les changements d'indice de réfraction de la surface du verre.

Au-dessus de 3000cm^{-1}, le spectre représente la signature des groupes hydroxyles contenus dans la structure silicatée du verre. Effimov (124) a montré que, dans les verres, les groupes hydroxyles occupés trois sites différents. Le premier forme une liaison avec un oxygène. Le deuxième et le troisième site forment une liaison avec un oxygène non pontant de la matrice vitreuse.

G.6 Bandes d'absorption caractéristiques (tiré de (69))

G.6.1 Verres silicatés

Positions du pic (cm^{-1})	attribution	Détails (forme)
462		Mode de flexion
766		(vibration de déformation angulaire ou Mode de flexion)
950	Si—O	Vibration de valence oxygène non-pontant
1050	Si—O	vibration de valence antisymétrique

Tableau G-3 Compositions verrières: SiO2 : 72.5%, R2O3 2%, RO 12%, R2O 13.5%, avec R représente des cations variés (72)

Positions du pic (cm^{-1})	attribution	Détails (forme)
460-480	Si—O—Si	Très pointu (vibration de déformation angulaire)
640-680	Si—O—Si et O—Si—O	Epaulement (vibration de déformation angulaire)
775-800	O—Si—O	Pointu O-Si-O (vibration symétrique de valence)
960		Epaulement Vibration d'oxygène non-pontant
1050-1060		Vaste et très pointu (vibration de valence antisymétrique et vibration d'oxygène pontant)
1120	Si—O—Si	Epaulement (vibration antisymétrique et vibration d'oxygène pontant)
1400-1420	Groupe carbonate	Pointu ou courbe

1630-1640	Molécule eau	Pointu
3420-3430	Molécule d'eau	Vaste et très pointu (vibration de valence de OH)

Tableau G - 4 Compositions verrières : SiO2 74%, Na2O 16% et autre 10% (notamment CaO ou MgO). (146)

G.6.2 Verres aluminosilicates avec calcium

Positions du pic (cm^{-1})	**attribution**	**Détails (forme)**
170	Ca^{2+}	Mouvement d'ion
200-250	Ca^{2+}	Vibration d'ion
450 (mid)	Al—O—Al	Ou Al-O-Si (vibration de flexion)
660 (low) et 810 (high)	AlO_4	Vibration de valence symétrique
650 à 800	AlO_4	isolé
700 à 900	AlO4	condensé
1010	Si—O	SiO4 (vibration de valence asymétrique)
710	AlO_6	Possible

Tableau G-5 Compositions verrières (%mol) ; 2 cas : SiO2 : 6.4% et 2.67%, Al2O3 : 53.35% et 5.48%, CaO : 40.25% et 41.85% . (147)

G.6.3 Autres influences (122) (148)

Le réseau de silice présente 3 bandes typiques autour de 1000, 800 et 450 cm^{-1}

Tétraèdre isolé : SiO_4	ν_3=1000 cm^{-1}	mode d'élongation (d'après Herzberg)
	ν_4=450 cm^{-1}	mode de flexion
Oxygène entre 2 réseaux	ν=800 cm^{-1}	mode de flexion

<u>Caractérisation d'autres ions</u>

- Calcium : influence autour de 300 cm^{-1}
- Verres d'alumine : influence autour de 700-800cm^{-1} assigné à AlO_4
- Zirconium : couplage Zr—O avec Si—O comme aluminium
- Boron : région ν_4 (1330-1400 cm^{-1})

- Magnésium : région 200-700 cm^{-1} la fréquence naturelle de vibration de Mg—O se situe autour de 400 cm^{-1} (oxyde de magnésium)

Remarques : Une bande de vibration en surface pour une liaison Si—OH localisée autour de 952 cm^{-1}, également une bande additionnelle autour de 870 cm^{-1} représente la liaison Si—O en surface (oxygène non pontant).

Valérie LEBOEUF

Caractérisation cinétique et structurale de verres sodo-silicatés soumis à un échange ionique au potassium

Résumé :

Le nouvel essor industriel du marché des applications mobiles telles que les smartphones ou les tablettes tactiles nécessite de nombreuses recherches afin de concevoir des écrans en verres encore plus résistant. Le procédé d'échange ionique au potassium permet d'améliorer la résistance mécanique des verres grâce à la substitution des ions Na^+ par des ions K^+, de plus gros rayon ionique. Elle permet ainsi de bloquer les fissures superficielles du verre et de réduire la casse du matériau. Ce travail est consacré à comprendre le principe de diffusion des ions K^+ au sein de la structure silicatée de différents verres. Les paramètres, temps, température et composition verrière, influent sur la cinétique de l'échange ionique. Dans les mêmes conditions de trempe, la réduction de la composition à un formateur et à l'ion mobile permet d'améliorer la diffusion et la propagation des ions au sein du matériau. Les conditions de trempe, thermique et temporelle, agissent sur la cinétique de diffusion des ions. Elles réduisent la facilité de déplacement des ions à travers la structure silicaté du matériau avec un changement de comportement au-delà de 8h d'immersion dans les sels fondus. La substitution des Na^+ par les ions K^+ et leur différence de taille modifient l'environnement des sites laissés vacants par les ions Na^+ et modifie la structure silicatée du verre. La spectroscopie IR permet de mettre en évidence les modifications structurales des verres soumis à ce procédé d'échange ionique. Lors de l'introduction des ions K^+, la structure du verre se dépolymérise et crée des oxygènes non pontants. Ceci permet de montrer que l'échange ionique conduit à l'amélioration du renforcement mécanique des verres.

Mots clés : Verre sodo-silicaté, échange ionique au potassium, loi de Fick, profil de diffusion, coefficient de diffusion, infrarouge, Q^n, structure silicatée, dépolymérisation

Structural characterization and kinetics of potassium ionic exchange on silica soda glass

Abstract :

The new industrial boom of the market for mobile applications such as smartphones or tablets requires much research in order to touch-screens design more resistant. The potassium ion exchange process improves the mechanical strength of glass by Na^+ ions substitution with K^+ ions, of larger ionic radius. It thus helps to block surface cracks in glass and reduce breakage of the material. This work is devoted to understand the principle of K^+ diffusion in the silicate structure of different glasses. The parameters: time, temperature and glass composition affect the kinetic of ion exchange process. In the same quenching conditions, the limitation of the composition just to a former network and a mobile ion can improve the diffusion and the penetration ions inside the material. The quenching conditions, temperature and time, act on the kinetic diffusion. They reduce the mobility of the ions through the structure of the silicate material with a change of behaviour above 8h immersion in molten salts. Substitution of Na^+ by K^+ ions having different size affect the environment of the sites left vacant by the Na^+ ions and modifies the silicate structure of the glass. IR spectroscopy allows highlighting the structural modifications of the glass submitted to this ion exchange process. During the introduction of the K^+ ions inside the glass, the silicate structure is depolymerized and creates no-bridging oxygens. This allows to demonstrate that the ion exchange lead to the mechanical improvement of the glass.

Keywords: soda-silicate glass, potassium ionic exchange, Fick's Law, diffusion profile, diffusion coefficient, infrared, Q^n, silicate structure, depolymerisation, Bridging and No-Bridging Oxygen ...

Condition Extrême Matériaux Haute Température et Irradiation
Site **Cyclotron**
3A rue de la Férolerie
45071 Orléans Cedex 2
France