



HAL
open science

Conception et réalisation d'un capteur de corrosion pour métaux massifs basé sur un transducteur piézoélectrique.

Hervé Ehahoun

► To cite this version:

Hervé Ehahoun. Conception et réalisation d'un capteur de corrosion pour métaux massifs basé sur un transducteur piézoélectrique.. Chimie. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, 2001. Français. NNT : 2001PA066084 . tel-04133618

HAL Id: tel-04133618

<https://theses.hal.science/tel-04133618v1>

Submitted on 20 Jun 2023

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS VI

Spécialité : Acoustique Physique.

présentée par

Hervé EHAHOUN

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paris VI

Sujet :

**CONCEPTION ET REALISATION
D'UN CAPTEUR DE CORROSION POUR METAUX MASSIFS
BASE SUR UN TRANSDUCTEUR PIEZOELECTRIQUE**

soutenue le 19 janvier 2001

devant le jury composé de :

Madame Myriam FISCHER
Présidente

Université Paris VI (LPMC)

Monsieur Rémi BRENDEL
Rapporteur

CNRS (LPMO , Besançon)

Monsieur Henri MAZILLE
Rapporteur

INSA de Lyon (LPI)

Monsieur Claude GABRIELLI
Directeur de thèse

CNRS (LPLE , Paris)

Monsieur Yves CETRE
Examineur

Rhodia (Rhône-Poulenc , Lyon)

Le travail présenté ici a été réalisé au **Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie du CNRS** dans le cadre d'un contrat entre ce laboratoire et l'entreprise **RHÔNE-POULENC Industrialisation**, qui a financé cette étude.

Je tiens tout d'abord à remercier **Monsieur M. KEDDAM**, Directeur de Recherche au CNRS, Directeur du Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie, de m'avoir accueilli dans son laboratoire, et de m'avoir confié la réalisation de cette étude. Je le remercie de l'intérêt avec lequel il a suivi mes travaux, de ses encouragements et de son aide.

Je remercie **Monsieur C. GABRIELLI**, Directeur de Recherche au CNRS, qui dirigea ma thèse, de la confiance constante qu'il m'a témoignée et de sa disponibilité. Je tiens à le remercier profondément de son soutien permanent, de son aide précieuse, de la liberté qu'il laissa à ma curiosité et de l'avoir toujours encouragée.

Je tiens à remercier particulièrement les représentants de l'entreprise **RHÔNE-POULENC Industrialisation**, **Monsieur Y. CETRE** et **Monsieur Laurent DIGUET**, ainsi que **Monsieur MAZILLE** de l'INSA de Lyon, également de leur confiance constante, et de leur soutien.

J'exprime toute ma gratitude à **Monsieur H. PERROT**, Chargé de Recherche au CNRS, pour son aide, sa disponibilité et les nombreux conseils qu'il me donna tout au long de ma thèse.

Je remercie **Monsieur H. TAKENOUTI**, Directeur de Recherche au CNRS, pour l'intérêt qu'il a témoigné à mon travail, de sa précieuse présence, scientifique et humaine.

J'adresse une reconnaissance toute particulière à **Monsieur J.P. TOQUE**, électronicien, qui a bien voulu mettre quotidiennement à ma disposition son expérience, et **Monsieur D. ROSE**, qui réalisa nombre des circuits électroniques. Je les remercie tous deux du plaisir que j'ai eu à travailler à leurs côtés, et de leur sympathie.

Je remercie chaleureusement **Monsieur A. BULLIER** et **Monsieur J.L. PERNIERE**, mécaniciens, pour leur talent à réaliser toutes sortes de pièces improbables, au centième de millimètre. Je les remercie aussi de leur compagnie agréable.

Je remercie **Monsieur S. BORENSZTAJN**, technicien du microscope électronique à balayage, pour ses nombreuses photos et son talent à naviguer tout près de la matière. Pour son humour aussi.

Je remercie **Madame F. PILLIER**, d'avoir accordé beaucoup de soin et de temps à la préparation de mes échantillons métalliques.

Je tiens également à remercier **Monsieur Sergio HERRERO**, étudiant en maîtrise de l'Université de Saragosse (Espagne), qui s'intéressa durant 2 mois, aux sources de bruit des oscillateurs microbalance développés au cours de cette thèse. Je le remercie aussi des liens amicaux que nous entretenons depuis.

J'adresse également toute ma gratitude à tous ceux que j'ai eu le privilège et le plaisir de rencontrer durant ces trois années, au sein du laboratoire, et qui m'ont conseillé, aidé par leurs compétences diverses, ou simplement distrait. Je les remercie tous, chaleureusement, pour ce temps agréable que j'ai passé en leur compagnie. Certains m'en veulent sans doute de ne pas les avoir nommés. Je tiens à m'en expliquer : si j'avais voulu tous vous citer, il m'aurait fallu classer tous vos noms dans un certain ordre. Disons que je n'en ai pas eu envie. Merci à tous, donc.

Je dédie ma thèse à ma mère,

Laure.

J'avais en tête de recourir à quelque citation, comme c'est parfois l'usage, d'un auteur connu et respecté, ou d'un mathématicien, d'un physicien, voire d'un électrochimiste, au début de ce mémoire, pour me porter chance. La citation de quelqu'un qui aurait déjà fait ses preuves et dont j'aurais alors pu emprunter un peu de l'assurance. J'ai cherché quelque temps et je n'ai rien trouvé qui ne me satisfasse vraiment. J'ai en revanche trouvé ce que je ne voulais pas : au fond d'un tiroir, dans une vieille chemise en carton rouge, aux coins abîmés et à l'élastique fatigué, au milieu d'autres papiers, une ancienne dissertation de philo, souvenir de terminale, m'attendait presque innocemment. Presque seulement, car son sujet sonne aujourd'hui encore, aujourd'hui surtout, comme une menace réelle : « Ce qui est vrai le restera-t-il toujours ? ». Mon sourire sur la découverte d'une de mes œuvres majeures d'il y a dix ans me passa vite, lorsque je compris enfin le sens réel de la question : combien de temps tiendra ma thèse ?

J'eus une bonne note, alors plutôt que la citation de « quelqu'un de connu », j'ai choisi de vous livrer ma conclusion d'alors, quelques lignes rassurantes, où il est question de Pythagore, du Temps et de la Vérité, la conclusion d'un post-adolescent qui garantit à la thèse de son aîné de dix ans, au moins l'éternité :

« Nous pensons indubitable le théorème de Pythagore, sans nous demander si le triangle rectangle existe ailleurs que dans notre imagination. La vérité n'est pas la conformité de la connaissance de l'objet réel avec l'objet réel lui-même, mais plutôt dans l'énoncé d'un principe qui se vérifierait nécessairement si l'objet sur lequel porte ce principe était réel. La vérité est donc hors du concept de Temps. »

Je croise les doigts.

INTRODUCTION GENERALE	7
CHAPITRE I : PRESENTATION DU SUJET – ETAT DE L’ART	10
1 - Introduction	10
2 - L’effet piézoélectrique	11
2.1 - Structure du quartz α	11
2.2 - Effet piézoélectrique	11
2.3 - Coupes du cristal	12
2.4 - Cisaillement d’épaisseur	13
2.5 - Fréquence de résonance	15
2.6 - Influence de la température	16
2.7 - Autres matériaux piézoélectriques	17
3 - La microbalance à quartz	18
3.1 - L’équation de SAUERBREY	18
3.2 - Dispositif de mesure microbalance	20
3.3 - Autres dispositifs piézoélectriques	21
4 - Modèle de l’admittance électroacoustique	24
4.1 - Hypothèses de modélisation	24
4.2 - Circuit équivalent du quartz seul	25
4.3 - Admittance électroacoustique du quartz	27
4.4 - Quartz chargé dans l’air ou le vide	29
4.5 - Quartz chargé en milieu liquide	30

5 -	Modèle des lignes de transmission	31
5.1 -	Cas d'un matériau non piézoélectrique	31
5.2 -	Modélisation du quartz seul	32
5.3 -	Résonateur à plusieurs couches	33
6 -	Situation et problématique du sujet de thèse	36
6.1 -	Historique de la microbalance	36
6.2 -	Utilisations courantes de la microbalance à quartz	37
6.3 -	Développements récents	38
6.4 -	Problématique du sujet de thèse	40
7 -	Conclusion	42
CHAPITRE II :	ETUDE DE L'ADMITTANCE ELECTROACOUSTIQUE	45
1 -	Introduction	45
2 -	Mesure et traitement des données	46
2.1 -	Mesure de l'admittance électroacoustique	46
2.2 -	Représentation de NYQUIST	46
2.3 -	Calcul des éléments du circuit équivalent	48
3 -	Dépôts électrochimiques	50
3.1 -	Conditions expérimentales	50
3.2 -	Domaine de validité pratique de la loi de SAUERBREY	50
3.3 -	Evolution des éléments du circuit équivalent	52
3.4 -	Justification du choix de considérer C_m variable	54
3.5 -	Dissolution de films électrochimiques	57
4 -	Introduction de la résistance d'électrode	58
4.1 -	Circuit équivalent du résonateur à électrodes résistives	59
4.2 -	Etude de l'admittance électroacoustique	59
4.3 -	Cohérence du modèle pour les électrodes conductrices	61
4.4 -	Electrodes en dioxyde d'étain – étude dans l'air	64
4.5 -	Electrodes en dioxyde d'étain – étude dans une huile siloxanne	66
5 -	Conclusion	68

CHAPITRE III :	STRUCTURE QUARTZ-COLLE-METAL	70
1 -	Introduction	70
2 -	Généralités sur le collage	71
2.1 -	Définitions	71
2.2 -	Préparation des surfaces	72
2.3 -	Impératifs liés à l'application	73
3 -	Presse d'assemblage	76
3.1 -	Fonctions	76
3.2 -	Plans techniques et fonctionnement	76
3.3 -	Performances	78
4 -	Méthode de collage de l'échantillon	80
4.1 -	Technique du spin coating	80
4.2 -	Colle retenue	81
4.3 -	Protocole de collage	82
4.4 -	Epaisseur du joint de colle	82
4.5 -	Polarisation de l'échantillon	86
5 -	Réponse électroacoustique de la structure	89
5.1 -	Translation de la fréquence de résonance	89
5.2 -	Etude de l'admittance électroacoustique	91
5.3 -	Observation du contact électrique interne	93
6 -	Etude et validation du protocole de collage	96
6.1 -	Choix de la fréquence des quartz	96
6.2 -	Modes parasites et polissage de la rondelle	97
6.3 -	Influence des conditions de polymérisation	98
6.4 -	Reproductibilité	100
7 -	Etalonnage électroacoustique de la structure	102
7.1 -	Détermination de la sensibilité de la structure	102
7.2 -	Commentaires	103
8 -	Conclusion	104

CHAPITRE IV :	L'OSCILLATEUR ELECTRONIQUE, THEORIE , CONCEPTION ET REALISATION	105
1 -	Introduction	105
2 -	Généralités sur les oscillateurs électroniques	106
2.1 -	Fonction de transfert d'un quadripôle	106
2.2 -	Réaction – Formule de BLACK	107
2.3 -	Conditions de BARKHAUSEN	108
3 -	Analyse de l'oscillateur de la microbalance	110
3.1 -	Schéma équivalent d'un transistor	110
3.2 -	Conditions de BARKHAUSEN	111
3.3 -	Expression analytique de la fréquence microbalance	113
3.4 -	Résistance dynamique critique de l'oscillateur	118
3.5 -	Fréquence de repos de l'oscillateur	120
3.6 -	Influence de la résistance dynamique	122
4 -	Validation expérimentale de la théorie de l'oscillateur parallèle	126
4.1 -	Réalisation du circuit électronique	126
4.2 -	Comparaison expérimentale entre fréquences série et microbalance	128
4.3 -	Influence de la capacité parallèle	132
4.4 -	Influence de la fréquence de coupure du filtre	133
4.5 -	Méthode de réglage de l'oscillateur	135
4.6 -	Température du circuit électronique	135
5 -	Conclusion	138
CHAPITRE V :	CONCEPTION ET REALISATION DU CAPTEUR DE CORROSION :	140
1 -	Introduction	140
2 -	Contrôle de la température de l'oscillateur	141
2.1 -	Principe de la régulation thermique	141
2.2 -	Utilisation du régulateur WATLOW 988/989	142
2.3 -	Stabilité expérimentale de la température	145

3 - Blindage électromagnétique	147
3.1 - Sensibilité au champ électromagnétique ambiant	147
3.2 - Connexion triaxiale	150
4 - Corps de sonde	154
4.1 - Capacités parasites	154
4.2 - Plans techniques du corps de sonde	155
4.3 - Connexion du quartz et du câble triaxial	156
5 - Performances de l'oscillateur et du capteur	158
5.1 - Bruit sur le signal de sortie de l'oscillateur	158
5.2 - Stabilité de l'oscillateur	159
5.3 - Limite de détection du capteur	160
6 - Dispositif global de mesure	161
6.1 - Dispositif de mesure microbalance	161
6.2 - Dissolution contrôlée	161
6.3 - Mesure simultanée de l'impédance électrochimique	163
7 - Conclusion	167

**CHAPITRE VI : VALIDATION EXPERIMENTALE DU CAPTEUR -
APPLICATION A LA CORROSION LIBRE ET FORCEE** **170**

1 - Introduction	170
2 - Corrosion d'un alliage Ni-Fe-Cr en milieu FeCl₃	171
2.1 - Objectif de l'expérience	171
2.2 - Mesures de vitesses de corrosion	171
3 - Dissolution forcée de l'acier inoxydable 304 en milieu HCl	174
3.1 - Objectifs de l'expérience et protocole expérimentale	174
3.2 - Morphologie de la corrosion	174
3.3 - Loi de FARADAY	175
3.4 - Dissolution forcée potentiostatique	177
3.5 - Diffusion des cations de dissolution	178

4 - Corrosion du fer pur en milieu acide et influence d'un inhibiteur	182
4.1 - Objectif de l'expérience et protocole expérimental	182
4.2 - Mesures par le capteur des vitesses de corrosion	183
4.3 - Comparaison avec les mesures d'impédance électrochimique	184
5 - Observation de la dissolution d'une couche d'oxyde de fer en milieu Na₂SO₄ à pH = 5	187
5.1 - Objectif de l'expérience et protocole expérimental	187
5.2 - Détermination de la sensibilité du capteur	188
5.3 - Observation électrochimique et gravimétrique du domaine actif	189
5.4 - Détermination de la valence apparente du fer dissout à proximité du maximum d'activité	190
5.5 - Détermination de la valence apparente du fer dissout à proximité du maximum d'activité	191
5.6 - Dissolution de la couche d'oxyde	193
6 - Conclusion	194
CONCLUSION GENERALE	196
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	199
ANNEXE PHOTOGRAPHIQUE	

INTRODUCTION GENERALE

Si rien ne se perd, ni ne se crée, la matière, en tout cas, ne cesse de se transformer. Les objets changent de forme, de couleur, d'état et de nombre, en se combinant, en se dissociant, en interagissant. En réagissant. Le monde qui nous entoure est le lieu privilégié d'un nombre vertigineux, incalculable, de réactions chimiques où se cache la vie et se construit son décor. La corrosion est une des voies dont dispose la matière pour se transformer. Malheureusement. Car elle attribue alors aux objets que nous fabriquons, une durée de vie. Etudier, comprendre, mesurer la corrosion, c'est avant tout vouloir accroître la durée de ce que nous créons. C'est aussi, dans de nombreux cas, vouloir se protéger en étant capable de prévoir quand un objet devient dangereux parce que sa corrosion l'aura rendu fragile ou toxique.

La corrosion est un problème d'ampleur mondiale, qui affecte une variété très large de domaines tels que le conditionnement alimentaire, le transport par pipelines de matières premières, la construction des bâtiments, le stockage numérique de l'information ou la santé humaine.

La corrosion des métaux est donc un domaine important de la recherche, qui s'intéresse d'une part à l'étude du phénomène, étude des mécanismes, de leurs conditions, de leurs cinétiques, et d'autre part à sa prévention, en recherchant par exemple, des inhibiteurs chimiques ou des revêtements protégeant le métal. De nombreuses voies existent aujourd'hui, pour étudier la corrosion, associant des méthodes physiques (spectrométrie, observation microscopique,...) et chimiques (impédance électrochimique, voltamétrie,...). La microbalance à quartz, depuis une dizaine d'années, est venue s'ajouter de manière originale et performante aux autres outils d'étude de la réactivité des surfaces métalliques. Elle est la seule technique pouvant mesurer la variation de masse, en temps réel et in situ, d'un film métallique mince en solution et, lorsqu'elle est couplée à des mesures électrochimiques (microbalance à quartz électrochimique), la masse, le potentiel du métal et les charges échangées par celui-ci avec la solution peuvent être connus simultanément. Enfin, depuis quelques années, elle se révèle être un outil précieux pour l'étude du rôle d'inhibiteur de la corrosion de certains composés organiques.

Toutefois, les microbalances à quartz utilisées jusqu'à maintenant ont un défaut d'importance : elles sont limitées à l'étude des films métalliques électrolytiques ou déposés sous vide (CVD, MBE). Or ces couches métalliques ne présentent pas, dans la plupart des cas, la même réactivité que le métal massif correspondant. Cette différence reconnue dans le cas des métaux, purs est plus grande encore dans le cas des alliages. Les couches minces d'alliages, déposées sous vide, ne peuvent pas être considérées comme rigoureusement représentatives des alliages massifs utilisés par l'industrie, d'une part parce que leur structure cristallographique est très différente. D'autre part, la technique sous vide ne permet de réaliser que des alliages issus de deux, voire trois métaux purs distincts, alors que tout alliage industriel contient un nombre beaucoup plus important de composants, dont bien souvent quatre, cinq, et plus, contribuent de manière non négligeable à la réactivité expérimentale de la surface.

En dépit de leur précision, ces microbalances rendent compte, en toute rigueur, de la réactivité des films métalliques déposés. Dès que l'on souhaite rapporter l'information qu'elles livrent au métal massif associé, le résultat de mesure devient qualitatif : si la mesure microbalance indique que tel composé organique est un inhibiteur plus efficace que tel autre pour le métal déposé, le résultat sera, en toute vraisemblance, vrai pour le métal massif. Mais, même à conditions expérimentales identiques, les vitesses de corrosion mesurées ne pourront être transposées, sans autre vérification, au métal massif. Le cas des alliages appelle par ailleurs à plus de prudence encore.

L'objet de cette thèse fut donc de réaliser une microbalance qui soit un capteur de corrosion pour métaux et alliages massifs, en collant sur le cristal un échantillon du matériau d'étude. Ce travail, financé par l'entreprise Rhône-Poulenc, se devait de concevoir et de réaliser un nouveau capteur permettant, en particulier, de mesurer la vitesse de corrosion d'alliages industriels en milieu acide.

Ce mémoire, qui rapporte les travaux effectués jusqu'à la réalisation d'un prototype de capteur, est composé de six chapitres, présentant successivement le sujet et l'état de l'art en début de thèse, les études fondamentales effectuées sur la modélisation du quartz, la technique de collage mise au point, l'étude théorique et expérimentale du circuit électronique réalisé pour la microbalance, la conception technologique du capteur et enfin, sa validation expérimentale.

Notations

Nous souhaitons faciliter la lecture de ce mémoire en apportant les indications suivantes :

- La n-ième figure d'un chapitre N sera nommée : Figure N.n. Par exemple, la troisième figure du chapitre II est notée : Figure II.3. Les figures et tableaux, étant considérés comme illustrations, sont notés à la suite. Par exemple, le tableau N.n+1 fait suite indifféremment à une figure ou à un tableau noté N.n.
- La première équation de chaque chapitre est notée (Eq. 1), puis au sein d'un même chapitre, l'incrémentatation se poursuit normalement. Le renvoi à une équation par (cf. Eq. n) implique que l'équation désignée se situe dans le chapitre actuellement lu. Le renvoi par (cf Eq. n, Ch N) implique que l'équation se situe dans un chapitre antérieur, à savoir le chapitre N.
- Les lettres romaines f et F désignent des fréquences (unité : Hz). Les lettres grecques ω et Ω désignent des pulsations (unité : rad.s^{-1}). Fréquences et pulsations sont liées par la relation classique : $\omega = 2\pi.f$. En termes de vocabulaire, nous appellerons indifféremment fréquences, les fréquences et les pulsations. Cet excès fréquent de langage ne prête pas à confusion : *fréquence* ω est à comprendre *pulsation* ω .

1 - Introduction

Ce premier chapitre a deux objectifs : présenter les principaux aspects relatifs au quartz et à la microbalance à quartz, et exposer la problématique du sujet de notre thèse.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons au cristal sur lequel nous avons travaillé à travers plusieurs de ses propriétés, sollicitées ou intervenant lors de son utilisation en tant que résonateur électroacoustique.

Nous présenterons ensuite la microbalance à quartz, son principe de fonctionnement ainsi que ses applications courantes. Les derniers développements propres à cet instrument de mesure seront également illustrés à l'aide de quelques exemples représentatifs de la diversité et de la finesse des domaines où la microbalance se révèle être un précieux outil d'investigation ou de détection.

Les deux modélisations majeures du comportement électroacoustique du quartz seront également présentées, celle de l'impédance électroacoustique et celle des lignes de transmission. Toutes deux présentent de nombreux intérêts, que ce soit dans la compréhension ou la simulation du comportement expérimental du résonateur à quartz.

Enfin, le cadre dans lequel elle s'inscrit ayant été décrit, nous définirons les différents aspects du sujet de notre thèse, et présenterons les difficultés qu'elle a nécessité de lever.

2 - L'effet piézoélectrique

2.1 - Structure du quartz α :

Le quartz α , de formule brute SiO_2 , a une structure cristallographique hexagonale. Chaque atome de silicium est entouré de quatre atomes d'oxygène (Figure I.1-a).

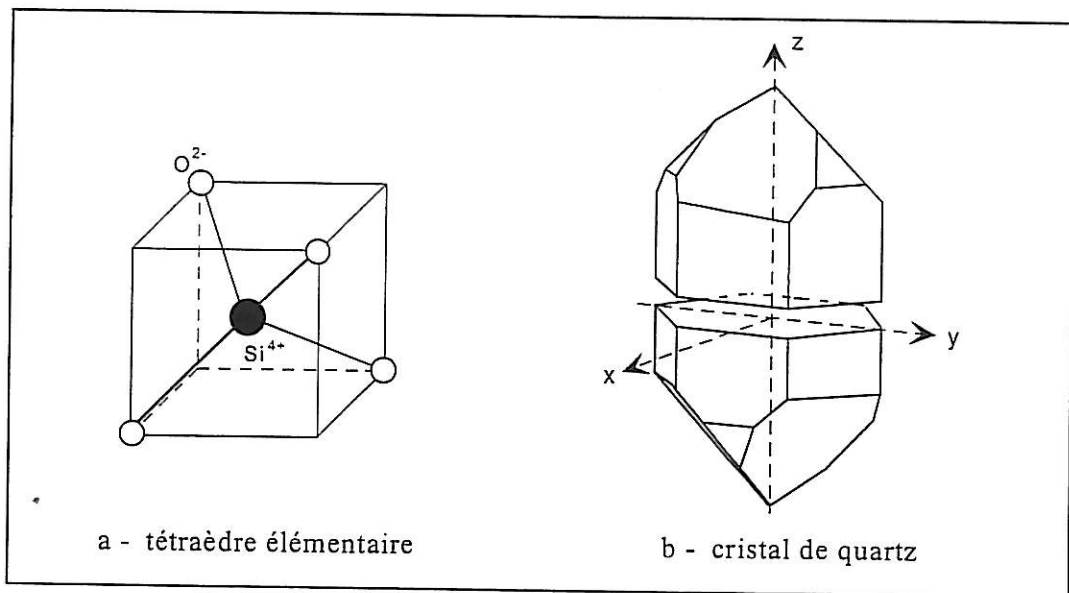


Figure I.1 : Représentation du cristal de quartz.

La structure cristallographique naturelle du quartz n'a pas de centre de symétrie (Figure I.1-b). Pour cette raison, le quartz est un matériau piézoélectrique. Ce cristal possède une grande dureté et est chimiquement inerte. Seul l'acide fluorhydrique est susceptible de l'attaquer et, à température et pression ordinaires, sa solubilité est quasiment nulle en solution basique.

2.2 - Effet piézoélectrique :

L'effet piézoélectrique a été découvert par Jacques et Pierre CURIE en 1880¹. Il doit son nom au verbe grec *piezein* qui signifie presser.

L'effet piézoélectrique désigne la propriété de certains cristaux à manifester une polarisation de leurs faces lorsqu'est appliquée sur celles-ci une contrainte mécanique provoquant la déformation du cristal. Les potentiels acquis par les faces sont différents et le volume cristallin est le siège d'un champ électrique. On désigne par effet piézoélectrique inverse, l'apparition d'une contrainte mécanique au sein du cristal lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre les faces de celui-ci. Dans les deux cas, l'amplitude des déformations et celle des différences de potentiel sont proportionnelles. Ces deux propriétés sont manifestées uniquement par les cristaux acentriques.

L'application d'un champ électrique alternatif au sein du cristal provoque sa vibration. Une onde acoustique est ainsi générée. Elle est étroitement liée au champ électrique dont elle a la fréquence.

2.3 - Coupes du cristal :

La coupe du cristal du quartz, par rapport à ses axes cristallographiques, détermine son mode de vibration et son domaine de fréquence. La figure I.2 présente les coupes usuelles définies pour le quartz α (X, Y, Z désignent les directions cristallographiques principales)³.

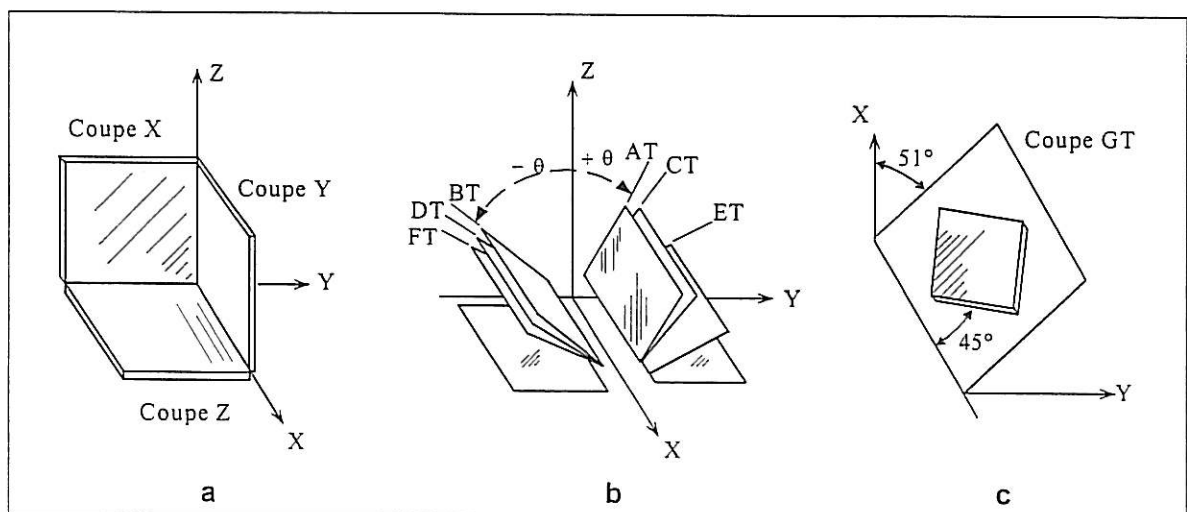


Figure I.2 : Coupes usuelles du cristal de quartz α .

Nous citerons ici deux premiers exemples afin d'illustrer l'importance de la coupe : le mode longitudinal de vibration (coupe $5^\circ X$) et le cisaillement de face (coupes BT, CT et DT). Le mode longitudinal (cf. fig. I.3-a) se caractérise par la succession alternée d'élongations et de contractions du cristal taillé en parallélépipède. Le cisaillement de face, obtenu pour un quartz taillé en losange, se caractérise par la succession alternée de diminutions et d'allongements des diagonales. La figure I.3-b présente le cristal vu de dessus à trois instants. La lettre N désigne le nœud de la vibration. Le cisaillement d'épaisseur qui est le mode utilisé pour la microbalance est exposé dans le paragraphe suivant.

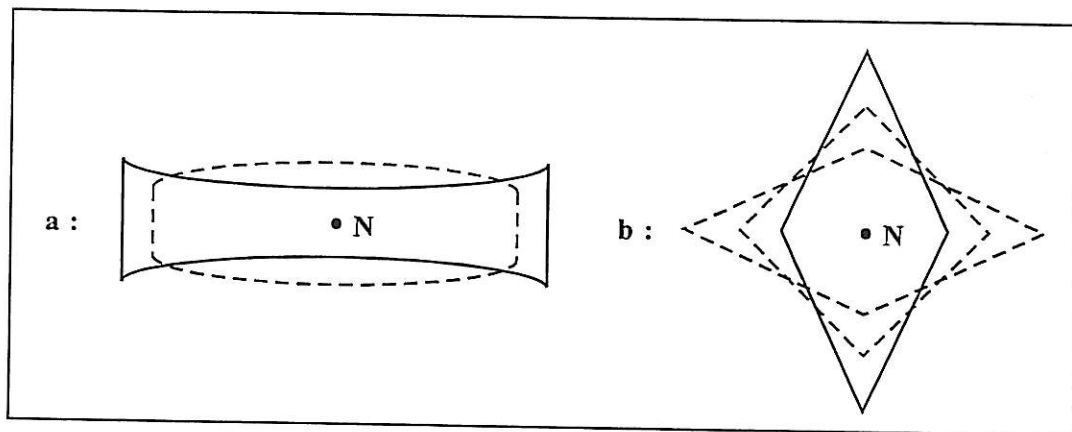


Figure I.3 : Mode longitudinal (a) et cisaillement de face (b).

2.4 - Cisaillement d'épaisseur :

Le mode de cisaillement d'épaisseur ², associé à la coupe AT, est le seul mode de vibration que nous considérerons par la suite. Il est le mode de la microbalance à quartz. Le cristal est taillé en forme de disque fin (cf. Fig. I.4), de diamètre 14 mm pour les quartz que nous avons utilisés. L'épaisseur du disque détermine la fréquence de travail, ce que nous préciserons ultérieurement. Sur chacune des faces a été déposée une électrode d'or par évaporation sous vide. Chaque électrode se présente sous la forme d'un disque de 5 mm de diamètre prolongé par une bande (« patte ») servant à la connexion. La zone active piézoélectriquement se situe entre les deux disques. Les régions situées sous les pattes ne sont pas actives en théorie, puisqu'elles ne se superposent pas. Le quartz muni de ses électrodes sera appelé *résonateur*.

Signalons enfin qu'en raison de la faible adhésion de l'or sur le quartz, une sous-couche de chrome (ou d'un mélange chrome-nickel) est intercalée entre le cristal et l'or. Classiquement, l'électrode d'or a une épaisseur de 1 à 2 milliers d'angströms et la sous-couche de chrome est environ dix fois plus fine.

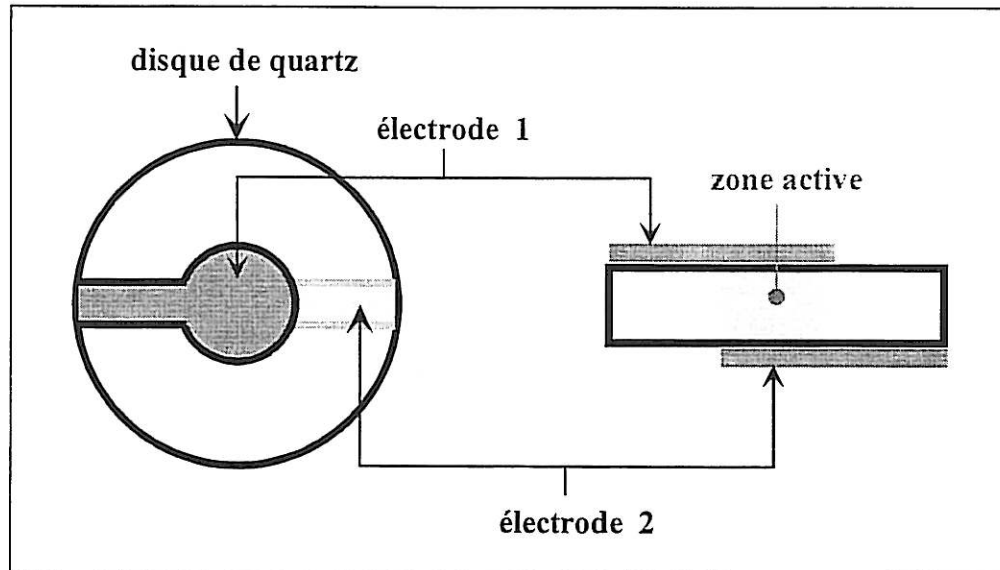


Figure I.4 : Résonateur à quartz piézoélectrique.

Lorsqu'une tension sinusoïdale est appliquée entre les deux électrodes, les faces supérieure et inférieure de la zone active du cristal vibrent parallèlement l'une à l'autre (cf. Fig. I.5). On considère généralement qu'en dehors de la zone active, il n'y a pas de vibration.

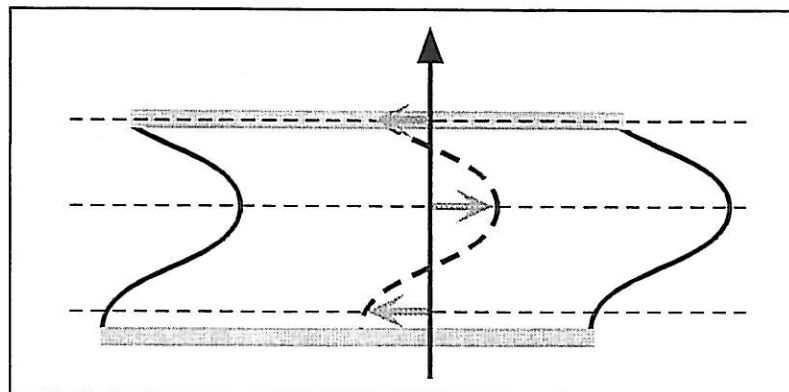


Figure I.5 : Mode de cisaillement d'épaisseur

2.5 - Fréquence de résonance :

Lorsqu'une tension sinusoïdale est appliquée aux bornes du cristal, la conversion entre énergie électrique et énergie mécanique (acoustique) est maximale pour une fréquence d'excitation électrique particulière. Cette fréquence est appelée fréquence de résonance du quartz. Sa valeur est déterminée par l'épaisseur du disque de cristal. Ainsi, il y a résonance électroacoustique lorsque la longueur d'onde de la vibration acoustique générée est égale à deux fois l'épaisseur du quartz (cf. fig. I.6). Les faces du quartz vibrent donc en opposition de phase. Le plan médian de la zone active est plan nodal du mode de vibration.

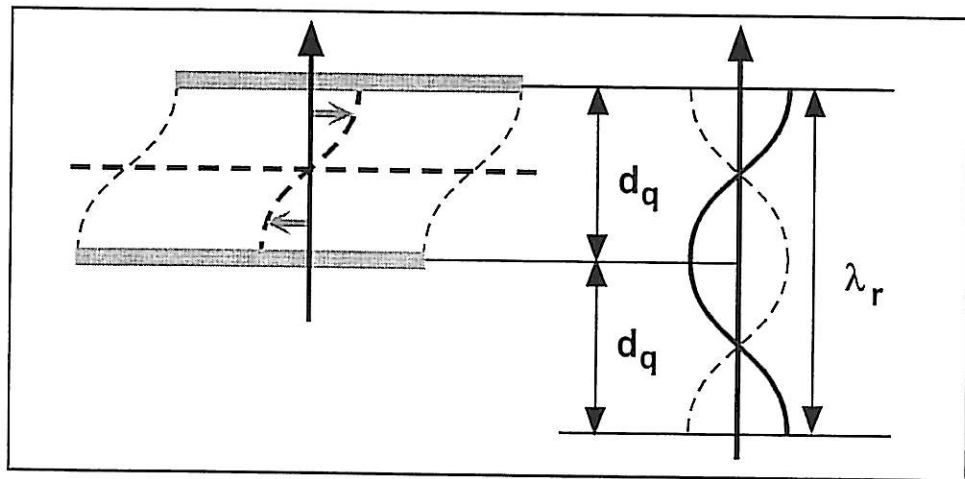


Figure I.6 : Condition de résonance.

La fréquence de l'excitation électrique f est également la fréquence de l'onde acoustique générée dans le cristal. Elle est reliée à la période T et à la pulsation de l'onde par les relations bien connues :

$$T = \frac{1}{f} \quad \text{et} \quad \omega = 2\pi \cdot f \quad (\text{Eq. 1 et 2})$$

La longueur d'onde λ de la vibration acoustique est égale à :

$$\lambda = v_q \cdot T \quad (\text{Eq. 3})$$

où v_q est la vitesse de propagation du mode dans le cristal.

La résonance est obtenue pour une longueur d'onde λ_r égale à deux fois l'épaisseur d_q du quartz :

$$\lambda_r = 2 \cdot d_q \quad (\text{Eq. 4})$$

La fréquence de résonance f_r du quartz, en fonction de son épaisseur, est donc :

$$f_r = \frac{v_q}{2d_q} \quad (\text{Eq. 5})$$

Cette fréquence correspond au mode fondamental du cisaillement d'épaisseur. Il existe également des résonances d'ordre supérieur correspondant aux partiels impairs. Les fréquences des résonances d'ordre supérieur sont donc données par :

$$f_{r,p} = (2p + 1) \cdot f_r \quad (\text{formule approchée})$$

Application numérique :

La vitesse de propagation des ondes acoustiques de cisaillement d'épaisseur dans le quartz est : $v_q = 3\,300 \text{ m.s}^{-1}$. L'épaisseur des quartz de fréquences usuelles est donnée dans le tableau suivant :

fréquence nominale (MHz)	épaisseur (μm)
5	330
6	275
9	183

Tableau I.7 : Epaisseur des quartz usuels.

2.6 - Influence de la température :

Une variation de la température³ entraîne une variation de la fréquence de résonance. La sensibilité de la fréquence du quartz à la température dépend de la coupe. La figure I.8 présente le cas des coupes usuelles. La coupe AT, qui conduit au cisaillement d'épaisseur, est l'une des moins sensibles à une variation de température ambiante. La

variation de fréquence d'origine thermique est, pour notre application, aisément négligeable entre -10 et 60 °C. Elle est donc relativement bien adaptée à une utilisation du quartz comme élément actif du capteur de corrosion envisagé.

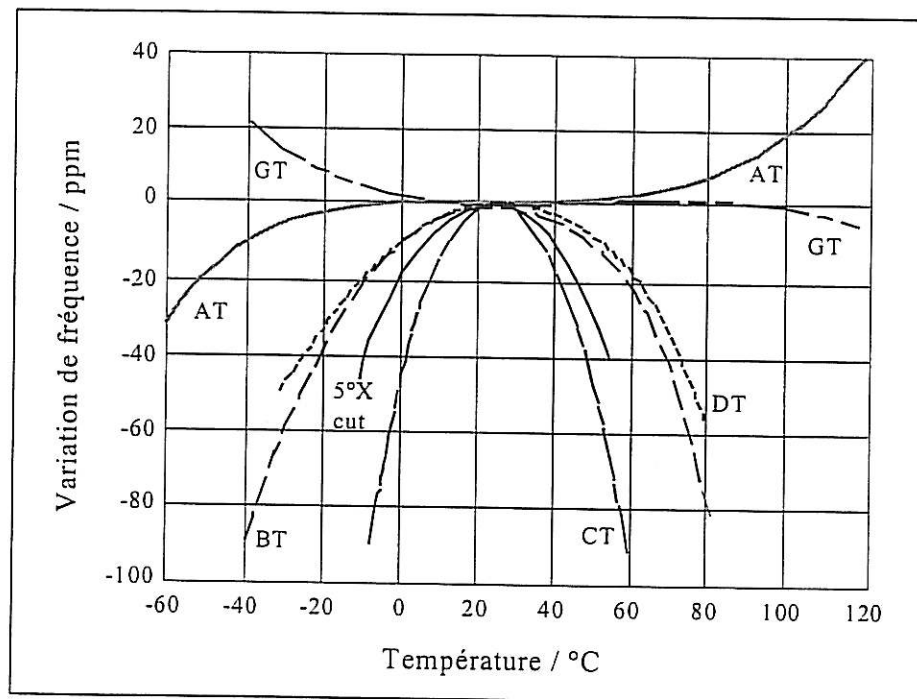


Figure I.8 : Variation relative de la fréquence de résonance en fonction de la température pour les coupes usuelles ³.

2.7 - Autres matériaux piézoélectriques :

Si plusieurs dizaines de milliers de cristaux manifestent des propriétés piézoélectriques, une dizaine d'entre eux seulement est adaptée à une utilisation en tant que résonateur. Le quartz synthétique est de loin le matériau le plus utilisé, en étant employé dans environ 90 % des cas. D'autres matériaux plus récemment étudiés se révèlent être des concurrents sérieux au quartz, en présentant une conversion électromécanique supérieure. Parmi les plus connus figurent les céramiques PZT (Titanate Zirconate de Plomb) et les monocristaux tels que le tantalate de lithium (TaLiO_3), le phosphate d'aluminium (AlPO_4) et le tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$). En dépit de leur qualité supérieure, leur faible production en fait pour l'heure des matériaux relativement coûteux (généralement au moins 20 fois plus chers que le quartz).

3 - La microbalance à quartz

3.1 - L'équation de SAUERBREY :

- **expression :**

La présence, sur l'une des faces du quartz, d'un film rigide, purement élastique, homogène et d'épaisseur constante, entraîne l'abaissement de la fréquence de résonance du quartz. Lorsque le film est suffisamment fin (nous préciserons ultérieurement le domaine d'épaisseur), la relation entre la masse du film solidaire ΔM_f et la translation de la fréquence de résonance Δf_r du quartz est linéaire et peut s'exprimer ainsi ⁴ :

$$\Delta f_r = -C_f \cdot \frac{\Delta M_f}{A} \quad (\text{Eq. 6})$$

où : A est l'aire active d'une face du cristal (m^2)

- et C_f est la constante de proportionnalité ($\text{Hz} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$).

Cette équation est appelée **loi de SAUERBREY**.

En notant Δm_f la densité surfacique en masse du film ($\Delta m_f = \frac{\Delta M_f}{A}$), la relation s'écrit :

$$\Delta f_r = -C_f \cdot \Delta m_f \quad (\text{Eq. 7})$$

Le coefficient de proportionnalité C_f est appelé sensibilité en masse du quartz. Il dépend de la fréquence de résonance initiale f_{r0} du quartz (c'est-à-dire de son épaisseur), de son module de cisaillement μ_q ($\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$) et de sa masse volumique ρ_q ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, par abus de langage, nous utiliserons parfois le terme densité pour masse volumique). Il a ainsi pour expression :

$$C_f = \frac{2 \cdot f_{r0}^2}{\sqrt{\mu_q \cdot \rho_q}} \quad (\text{Eq. 8})$$

- **sensibilité des quartz usuels :**

Le module de cisaillement d'épaisseur a pour valeur : $\mu_q = 2,947.10^{10} \text{ N.m}^{-2}$. La densité du quartz est : $\rho_q = 2651 \text{ kg.m}^{-3}$. Le tableau I.9 présente les sensibilités théoriques, calculées à partir de l'équation Eq. 8, des quartz usuels en fonction de leur fréquence. La sensibilité pour une surface active de $0,2 \text{ cm}^2$ est également donnée, cette surface correspondant à la géométrie des quartz que nous utilisons.

fréquence (MHz)	$C_f \text{ (Hz.cm}^2.\mu\text{g}^{-1}\text{)}$	$C_f \text{ (Hz.}\mu\text{g}^{-1}\text{) (0,2 cm}^2\text{)}$
5	57	283
6	81	407
9	183	916

Tableau I.9 : Sensibilité des quartz usuels.

- **domaine de validité :**

Les études faites sur la relation expérimentale entre variation de masse et variation de fréquence mettent en évidence l'existence d'une limite pour la masse du film à la surface du quartz, limite au delà de laquelle la sensibilité du quartz ne peut plus être considérée comme constante. Le quartz devient moins sensible à mesure que le film s'alourdit. La limite de 2 % en masse du quartz est communément acceptée comme masse maximale du film pour laquelle la loi de SAUERBREY est rigoureusement valide⁵. Le tableau I.10 fournit à titre d'indication la limite en épaisseur du domaine de validité de la loi de SAUERBREY dans le cas d'un matériau non visqueux de densité 8 g.cm^{-3} (cas représentatif de nombreux métaux tels que le fer, le cuivre, le nickel,...), en fonction de la fréquence du quartz.

fréquence (MHz)	Epaisseur maximale (μm)
5	2,2
6	1,8
9	1,2

Tableau I.10 : Domaine de validité de la loi de SAUERBREY pour un matériau purement élastique de densité 8 g.cm^{-3} .

Dans la pratique, la validité reste vérifiée pour des épaisseurs quatre fois supérieures à cette limite rigoureuse, dès lors que l'on s'accorde une erreur inférieure à 5 % sur la mesure de masse. Le chapitre II justifiera l'étendue du domaine de validité pratique de la loi de SAUERBREY.

3.2 - Dispositif de mesure microbalance :

Une microbalance à quartz est un dispositif permettant de mesurer les changements de la fréquence de résonance du quartz occasionnés par une modification des caractéristiques physiques du matériau en contact immédiat avec l'une des faces du cristal. Un tel dispositif implique donc la mesure électronique de la fréquence de résonance, et de transcrire de manière fidèle ses variations. L'application la plus répandue de la microbalance est la mesure de la variation de la masse d'un film solidaire de la surface du cristal. D'autres applications, qui seront justifiées ultérieurement, permettent notamment d'observer un changement des propriétés viscoélastiques du milieu environnant la face utile du quartz.

Un dispositif classique de mesure microbalance comprend les trois éléments suivants, représentés sur la figure I.11 :

- **la microbalance** : elle est constituée d'une sonde et d'un circuit électronique. La sonde se compose du résonateur monté sur un support. Un ensemble de connexions électriques s'appuyant sur le support permet de relier les électrodes du cristal au circuit électronique. Ce circuit constitue, avec le quartz monté, un oscillateur électronique délivrant une tension alternative ayant une fréquence caractéristique des paramètres du résonateur. La présence d'éléments actifs dans le circuit électronique impose l'utilisation d'une alimentation continue du circuit, non représentée sur la figure I.11.
- **le fréquencemètre** : son signal d'entrée est le signal délivré par l'oscillateur dont il calcule la fréquence.
- **l'ordinateur d'acquisition** : il donne l'ordre au fréquencemètre d'effectuer la lecture de la fréquence et enregistre le résultat. L'utilisation d'un logiciel approprié

permet l'acquisition automatique et en continu de la variation de la fréquence microbalance.

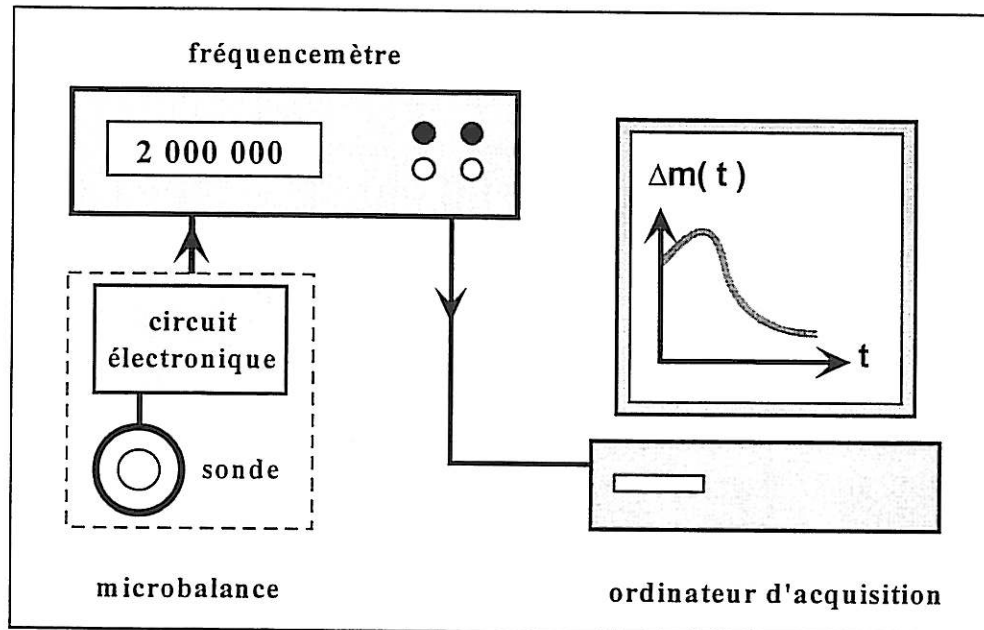


Figure I.11 : Dispositif de mesure microbalance.

3.3 - Autres dispositifs piézoélectriques

Outre la microbalance à quartz qui est basée sur le mode de cisaillement d'épaisseur, d'autres dispositifs de mesure de changement de masse ou de propriétés physiques à la surface d'un matériau piézoélectrique ont été développés depuis un peu plus d'une dizaine d'années. Les dispositifs principaux se classent en deux catégories : les capteurs à ondes de surface et les capteurs à ondes de plaque.

- **dispositif à ondes de surface (SAW : Surface Acoustic Wave) :**

L'onde acoustique se propage à la surface du substrat piézoélectrique^{6,7,8}. Elle est générée par un système d'électrodes interdigitées. De telles électrodes forment deux peignes s'emboîtant⁹ (cf. figure I.12).

La distance d entre deux dents consécutives d'un même peigne définit la fréquence de travail d'un tel dispositif, selon la formule $f = v / d$, où v désigne la vitesse de propagation de l'onde à la surface du substrat piézoélectrique.

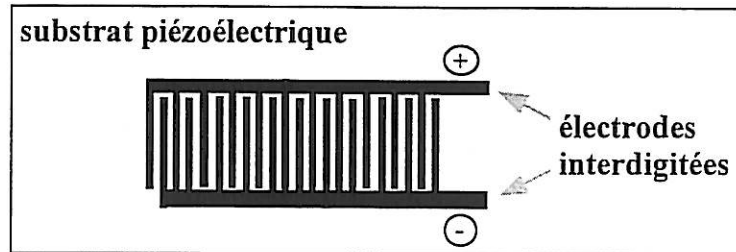


Figure I.12 : Exemple d'électrodes interdigitées.

La figure I.13 présente un exemple de configuration d'utilisation d'un tel dispositif.

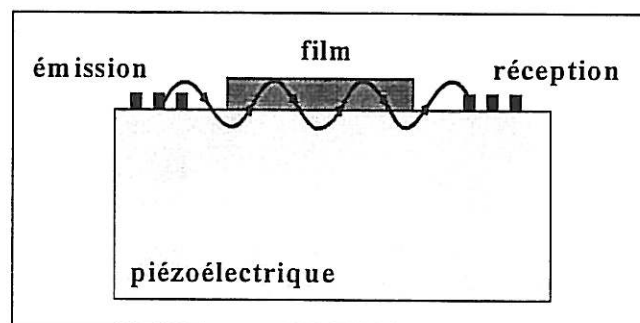


Figure I.13 : Exemple de configuration de dispositif à ondes de surface.

La vitesse de propagation de l'onde générée par un système d'électrodes interdigitées (émission) est modifiée par la présence, à la surface du quartz, du film d'étude. Un second système d'électrodes (réception) permet de recueillir la modification de cette vitesse. Du signal de sortie sont ensuite déduites certaines caractéristiques du film. En particulier, une augmentation de la masse du film entraîne un abaissement proportionnel de la vitesse de propagation du signal. De tels dispositifs fonctionnent à des fréquences typiquement comprises entre 30 et 300 MHz. Cette technique est souvent réservée à la détection en phase gazeuse, les électrodes et le film étant sur la même face du quartz.

- **dispositifs à ondes de plaque (APM : Acoustic Plate Mode) :**

La figure I.14 présente le principe de fonctionnement d'un dispositif à ondes de plaque ^{10,11}.

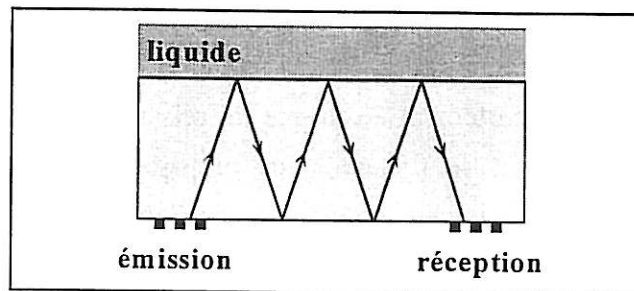


Figure I.14 : Principe d'un dispositif à ondes de plaque.

Comme dans le cas précédent, l'onde est générée par un système d'électrodes interdigitées et recueillie par un second. Dans le cas des ondes de plaque, l'onde émise traverse le volume du substrat piézoélectrique et subit un certain nombre de réflexions sur les faces de ce substrat. La présence d'un film à la surface du substrat abaisse encore la vitesse de propagation, en augmentant le chemin parcouru par l'onde. Nous ne détaillerons pas davantage le fonctionnement d'un tel dispositif. Nous signalerons seulement que le substrat est parcouru par une série d'ondes de fréquences différentes et qu'il appartient alors au circuit électronique, par filtrage, de ne fonctionner que sur un mode. Les fréquences de tels dispositifs s'échelonnent typiquement entre 25 et 200 MHz.

Bien qu'ayant leurs avantages propres, en particulier une précision élevée, ces dispositifs (SAW et APM) ont un principe de fonctionnement plus complexe que celui de la microbalance à quartz. Par ailleurs, leurs fréquences élevées compliquent également les circuits électroniques et ne sont pas adaptées à des charges en masse élevées à la surface du quartz.

4 - Modèle de l'admittance électroacoustique de BUTTERWORTH – Van DYKE

Le modèle de BUTTERWORTH – Van DYKE (BVD) ¹²⁻¹⁶ associe au quartz muni de ses deux électrodes un circuit équivalent, constitué uniquement d'éléments passifs et caractérisant le comportement électrique du cristal. Ce circuit équivalent est obtenu à partir de la résolution de l'équation de propagation des ondes acoustiques dans le matériau piézoélectrique pour le mode de cisaillement d'épaisseur. Nous présentons ici les principaux résultats et les hypothèses de départ du développement théorique.

4.1 - Hypothèses de modélisation :

L'énoncé des hypothèses à la base du modèle de BUTTERWORTH – Van DYKE est important car il indique dans quel cadre ont été formulées puis résolues les équations de la propagation acoustique, de la piézoélectricité, de l'électrostatique et du principe fondamental de la dynamique liées au problème. Ces hypothèses sont les suivantes :

matériau illimité : le système étudié est constitué d'une plaque de cristal plane de coupe AT (coupe à simple rotation), infinie (cf. figure I.15) et recouverte sur chacune de ses faces d'un film idéalement conducteur d'épaisseur négligeable (en $y = 0$ et $y = d_q$).

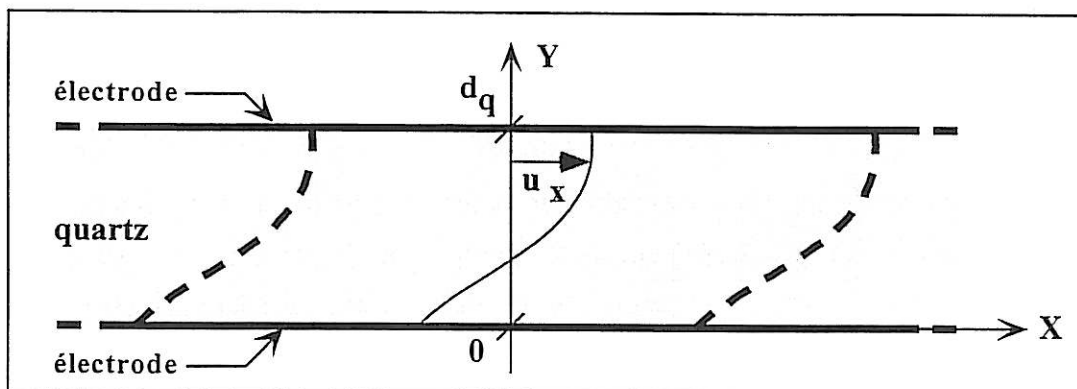


Figure I.15 : Description du système étudié.

linéarité : les déformations au sein du cristal sont de faible amplitude et le milieu admet des coefficients élastiques constants pour la vibration envisagée.

potentiel : l'excitation du cristal se présente sous la forme d'une différence de potentiel sinusoïdale, de fréquence acoustique, appliquée entre les deux plans d'électrodes.

mode de cisaillement : l'onde correspond à un mouvement de translation parallèle des plans atomiques les uns par rapport aux autres. Les déplacements u_x ont lieu selon une seule et même direction X et ne sont fonctions que de la cote y (cf. figure I.15).

approximation du champ électrique quasi-statique : la vitesse de propagation de l'onde acoustique étant négligeable devant celle d'un rayonnement électromagnétique, le champ électrique au sein du cristal sera considéré comme dérivant d'un potentiel.

forces volumiques : le cristal n'est soumis à aucune force volumique. En particulier, la pesanteur sera négligée devant l'action des contraintes mécaniques.

4.2 - Circuit équivalent du quartz seul

La résolution du problème s'appuyant sur les hypothèses précédentes conduit à l'obtention d'un circuit équivalent pour le cristal de quartz, représenté sur la figure I.16.

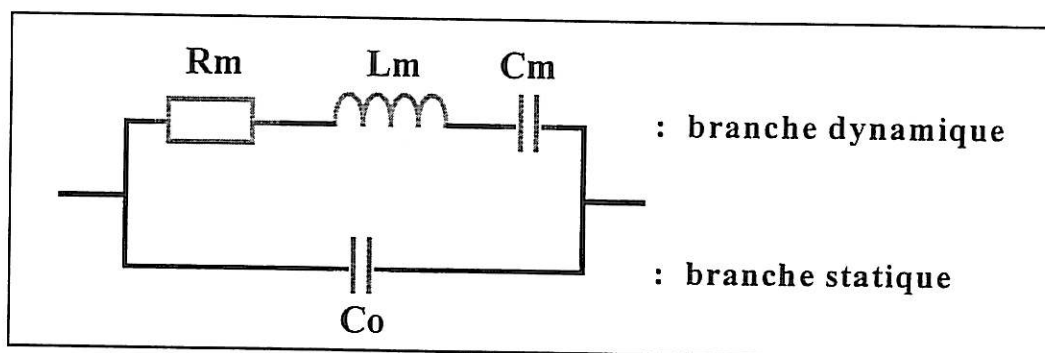


Figure I.16 : Circuit électronique équivalent du quartz.

Le circuit électronique est composé d'une branche dite **statique** et d'une seconde dite **dynamique**. La branche statique est composée d'une capacité seule, représentant le condensateur plan formé par le cristal isolant et les deux électrodes sur ses faces. Les éléments de la branche dynamique traduisent la contribution des propriétés élastiques et piézoélectriques du quartz (l'indice m est hérité du terme anglais *motional* : dynamique).

- **capacité statique :**

En supposant que seule la surface des disques des électrodes (surfaces en vis-à-vis) intervient, la formule du condensateur plan permet alors d'exprimer la capacité C_0 de la branche statique ainsi :

$$C_0 = \varepsilon_{22} \cdot \frac{A}{d_q} \quad (\text{Eq. 9})$$

avec : ε_{22} : constante diélectrique du quartz dans la direction Y
 A : surface active d'une électrode (surface du disque)
 d_q : épaisseur du quartz.

- **résistance dynamique R_m :**

Elle a pour expression :

$$R_m = \frac{d_q^3 \cdot \eta}{8 \cdot A \cdot e_{26}^2} \quad (\text{Eq. 10})$$

avec : e_{26} : constante de contrainte piézo-électrique du quartz
 η : viscosité du quartz

R_m est associée à l'amortissement de l'onde au sein du cristal, dû au fait que le quartz n'est pas purement élastique et qu'il présente donc une viscosité non nulle. De manière générale, la résistance R_m schématise les pertes énergétiques subies par l'onde au cours de sa propagation. Dans un circuit électronique classique, les résistances sont les seuls éléments passifs impliquant des pertes d'énergie électrique (par effet Joule).

- **inductance dynamique L_m :**

Elle a pour expression :

$$L_m = \frac{d_q^3 \cdot \rho_q}{8 \cdot A \cdot e_{26}^2} \quad (\text{Eq. 11})$$

où ρ_q désigne la masse volumique du quartz.

L'inductance dynamique est l'élément inertiel du circuit équivalent, en tant que seul composant faisant intervenir la densité du milieu de propagation.

- **capacité dynamique C_m :**

Elle a pour expression :

$$C_m = \frac{8 \cdot A \cdot e_{26}^2}{\pi^2 \cdot d_q \cdot \bar{C}_{66}} \quad (\text{Eq. 12})$$

avec : \bar{C}_{66} : module piézoélectrique du mode de cisaillement

$$\bar{C}_{66} = C_{66} + \frac{e_{26}^2}{\epsilon_{22}} \quad (\text{module élastique intégrant l'effet piézoélectrique})$$

C_{66} : module réel du mode de cisaillement d'épaisseur

La capacité dynamique est donc le terme élastique du circuit équivalent, puisqu'elle est le seul composant à faire intervenir une constante élastique du cristal.

4.3 - Admittance électroacoustique du quartz :

Le circuit équivalent du quartz a l'admittance électrique Y_q suivante :

$$Y_q(\omega) = jC_o\omega + \frac{1}{R_m + j\left(L_m\omega - \frac{1}{C_m\omega}\right)} \quad (\text{Eq. 13})$$

Cette admittance est appelée **admittance électroacoustique du quartz**. Elle dépend, à travers les expressions des différents composants, de l'ensemble des grandeurs physiques relatives au quartz, intervenant dans le mode de cisaillement d'épaisseur (constantes élastiques, piézoélectriques, masse volumique, épaisseur,...).

En notant :

$$X_m(\omega) = L_m\omega - \frac{1}{C_m\omega}$$

l'admittance peut s'écrire alors de la façon suivante :

$$Y_q(\omega) = jC_o\omega + \frac{1}{R_m + jX_m(\omega)} \quad (\text{Eq. 14})$$

Les parties réelle $G(\omega)$ et imaginaire $B(\omega)$ de l'admittance, vérifiant $Y_q = G + jB$, ont pour expression :

$$G(\omega) = \frac{R_m}{R_m^2 + X_m(\omega)^2} \quad (\text{Eq. 15})$$

et

$$B(\omega) = C_o \omega - \frac{X_m(\omega)}{R_m^2 + X_m(\omega)^2} \quad (\text{Eq. 16})$$

• **fréquence de résonance série et fréquence parallèle :**

La partie réelle de l'admittance est une conductance. Lorsque cette conductance est maximale, le quartz offre le minimum de résistance à la propagation de l'onde acoustique et la conversion entre l'énergie électrique d'excitation et l'énergie mécanique de vibration est optimale. Ce cas correspond donc à la fréquence associée au maximum de la fonction $G(\omega)$, c'est-à-dire annulant $X_m(\omega)$ (cf. Eq. 16). Cette fréquence, que nous noterons f_s a pour expression ¹⁷ :

$$f_s = \frac{\omega_s}{2\pi} \quad \text{avec :} \quad \omega_s = \frac{1}{\sqrt{L_m \cdot C_m}}$$

Cette fréquence est appelée fréquence de résonance série du cristal.

La fréquence de résonance évoquée précédemment (cf Eq. 5) et dont la longueur d'onde correspond au double de l'épaisseur du cristal est assimilable à la fréquence de résonance série. Une autre fréquence particulière est à retenir. Elle est appelée **fréquence de résonance parallèle**, f_p , ou **fréquence d'anti-résonance** et a pour expression ¹⁸ :

$$f_p = f_s \cdot \sqrt{1 + \frac{C_m}{C_o}} \approx f_s \cdot \left(1 + \frac{C_m}{2C_o}\right) \quad (\text{Eq. 17})$$

car dans la pratique $C_m \ll C_o$.

L'intérêt de définir cette autre fréquence particulière apparaîtra au cours du chapitre IV, consacré à la théorie de l'oscillateur que nous avons mis au point.

4.4 - Quartz chargé dans l'air ou le vide :

Nous désignerons par charge du quartz, tout film mince solidaire de l'une des électrodes du cristal. Dans ce paragraphe, nous ne considérerons que le cas d'un film purement élastique (i.e. de viscosité nulle), homogène et d'épaisseur constante sur toute la surface de l'électrode. Le circuit électronique équivalent correspondant à un quartz chargé, dans le vide (ou dans l'air) est présenté sur la figure I.17.

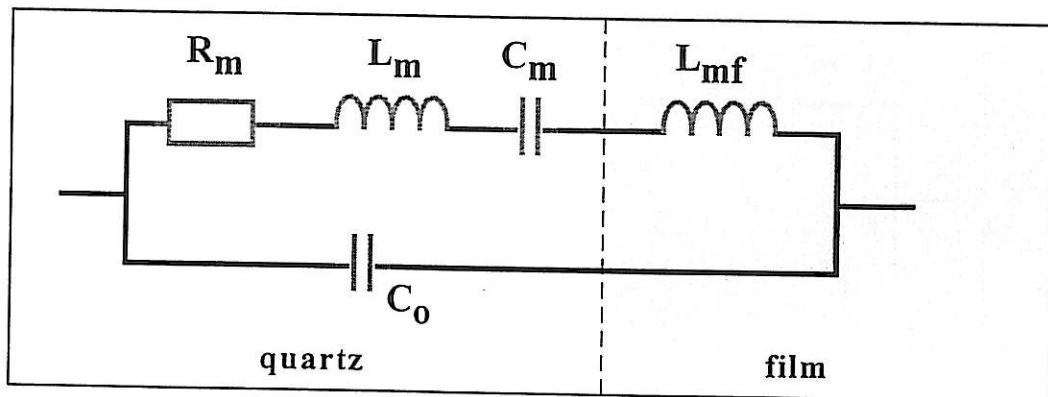


Figure I.17 : Schéma équivalent d'un quartz chargé, dans le vide.

La présence du film est associée à l'introduction d'une seconde inductance, L_{mf} , dans la branche dynamique. Cette inductance a l'expression suivante :

$$L_{mf} = \sigma_f \cdot \frac{\pi \cdot d_q}{4 \cdot e_{26}^2 \cdot A \cdot \omega_{s0}} \cdot \sqrt{\frac{C_{66}}{\rho_q}}$$

avec : σ_f : masse surfacique du film (masse par unité de surface ; par abus de langage, nous parlerons parfois de densité surfacique)

ω_{s0} : fréquence série du quartz sans le film

Nous avons signalé que l'inductance était le terme inertiel du circuit équivalent. L'inductance dynamique due à la présence du film varie linéairement avec la densité surfacique de celui-ci.

Il est important de noter qu'aucune résistance dynamique n'est associée au film, ce qui suppose que la présence de celui-ci ne s'accompagne pas de pertes énergétiques. Ce constat théorique est, dans la très grande majorité des cas, infirmée par l'expérience.

4.5 - Quartz chargé en milieu liquide :

Le milieu liquide intervient sur les caractéristiques de l'onde se propageant dans le cristal, en modifiant les propriétés physiques de l'interface quartz / milieu extérieur. La présence du milieu liquide se traduit par l'introduction d'une nouvelle inductance, L_{ml} , et d'une résistance, R_{ml} , dans la branche dynamique du circuit (cf. figure I.18).

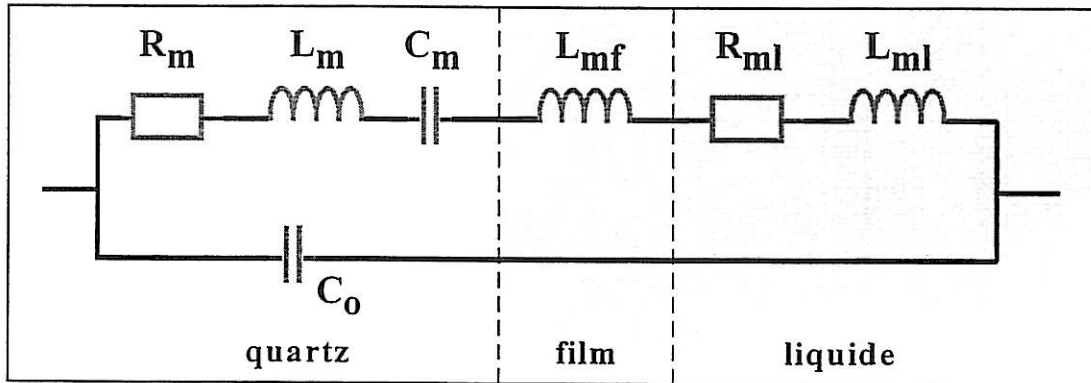


Figure I.18 : Schéma équivalent du quartz chargé en milieu liquide.

La résistance et l'inductance associées au liquide ont pour expression :

$$R_{ml} = \sqrt{\rho_l \cdot \eta_l} \cdot \frac{\pi \cdot d_d}{4 \cdot e_{26}^2 \cdot A \cdot \omega_{s0}} \cdot \sqrt{\frac{\bar{C}_{66} \cdot \omega}{2\rho_q}} \quad (\text{Eq. 18})$$

et

$$L_{ml} = \sqrt{\rho_l \cdot \eta_l} \cdot \frac{\pi \cdot d_d}{4 \cdot e_{26}^2 \cdot A \cdot \omega_{s0}} \cdot \sqrt{\frac{\bar{C}_{66}}{2\rho_q \cdot \omega}} \quad (\text{Eq. 19})$$

avec : ρ_l : masse volumique du liquide

η_l : viscosité du liquide

La présence du liquide correspond donc d'une part à un amortissement de l'onde. En effet, une partie de l'énergie de l'onde traverse le liquide et ne sera plus renvoyée vers le résonateur, ce qui correspond à une perte, traduite par une résistance. Par ailleurs, l'inductance indique que sur la profondeur de pénétration de l'onde dans le liquide, celui-ci s'apparente à une masse solidaire de la surface du résonateur. On remarquera par ailleurs que le produit $\sqrt{\rho_l \cdot \eta_l}$ est le paramètre caractérisant le liquide.

5 - Modèle des lignes de transmission de MASON et ROSENBAUM

Le second modèle que nous présentons ici, modèle des lignes de transmission^{12,19-20}, a l'avantage de pouvoir être utilisé de manière très simple en calcul et simulation numériques du comportement du résonateur acoustique, même en présence d'un nombre élevé de couches. Comme précédemment, nous ne reprendrons pas le développement théorique de ce second modèle.

5.1 - Cas d'un matériau non piézoélectrique :

Le milieu est supposé homogène et le problème adapté à un traitement monodimensionnel. L'onde se propage selon une direction X , au sein d'un milieu d'épaisseur d , limité par deux sections parallèles Π_1 et Π_2 de surface A (cf. Fig. I.19-a). Ce milieu a une masse volumique ρ , une vitesse de propagation acoustique v_{ac} , un module de cisaillement C et une impédance acoustique Z_{ac} donnée par :

$$Z_{ac} = \rho \cdot v_{ac} = \sqrt{\rho \cdot C} \quad (\text{Eq. 20})$$

Par ailleurs, nous noterons k , le vecteur d'onde. Il est défini par :

$$k = \frac{\omega}{v_{ac}} = \omega \cdot \sqrt{\frac{\rho}{C}} \quad (\text{Eq. 21})$$

Le plan frontière Π_i est soumis à la force F_i et a une vitesse de déplacement v_i .

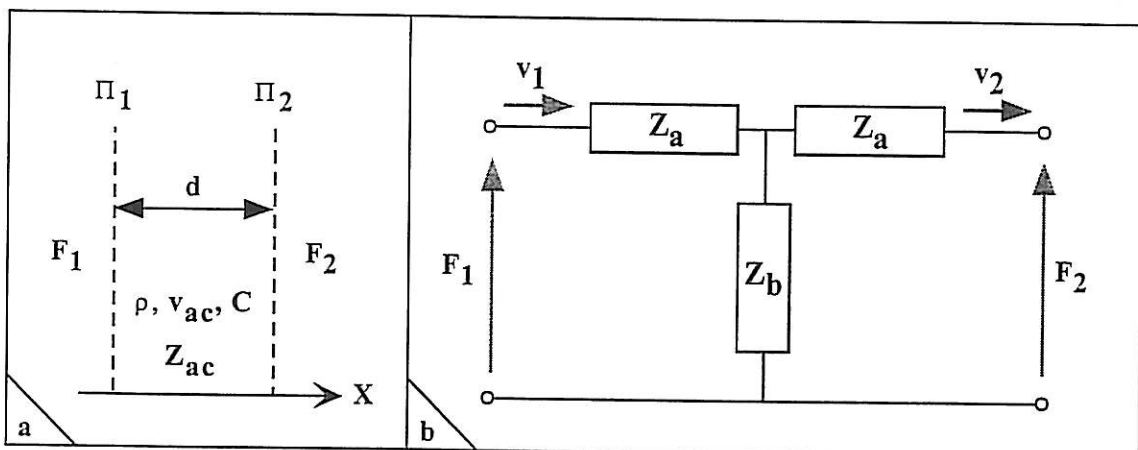


Figure I.19 : Modèle de MASON d'un matériau non piézoélectrique.

MASON propose de représenter la propagation de l'onde par une analogie avec l'électronique, en assimilant les forces F_i et les vitesses de déplacement v_i respectivement à des tensions et courants aux bornes d'un quadripôle. Ce quadripôle équivalent est présenté sur la figure I.19-b. Z_a et Z_b seront qualifiées d'impédances de charge acoustique lorsque le matériau non piézoélectrique est traversé par l'onde générée par un matériau piézoélectrique. Ces impédances de charge, à la différence des impédances acoustiques, ne sont pas des grandeurs intensives. Les impédances de charge acoustique dépendent de l'épaisseur du milieu et de ses propriétés. Elles ont pour expression :

$$Z_a = jZ_{ac} \cdot A \cdot \tan\left(\frac{k \cdot d}{2}\right) \quad \text{et} \quad Z_b = -\frac{jZ_{ac} \cdot A}{\sin(k \cdot d)} \quad (\text{Eq. 22 et 23})$$

5.2 - Modélisation du quartz seul :

La figure I.20 présente le modèle proposé par MASON pour un matériau piézoélectrique seul ²¹. Les propriétés du matériau, électriques et acoustiques sont figurées séparément. Le port électrique est le lieu de l'excitation en tension U ou courant I , il ne considère que le rôle de connexions électriques des électrodes physiques, supposées d'épaisseur nulle. Les deux interfaces acoustiques sont les lieux où est susceptible d'être présent un matériau (a priori non piézoélectrique), un milieu liquide ou gazeux (ou le vide) d'impédance acoustique différente de celle du quartz.

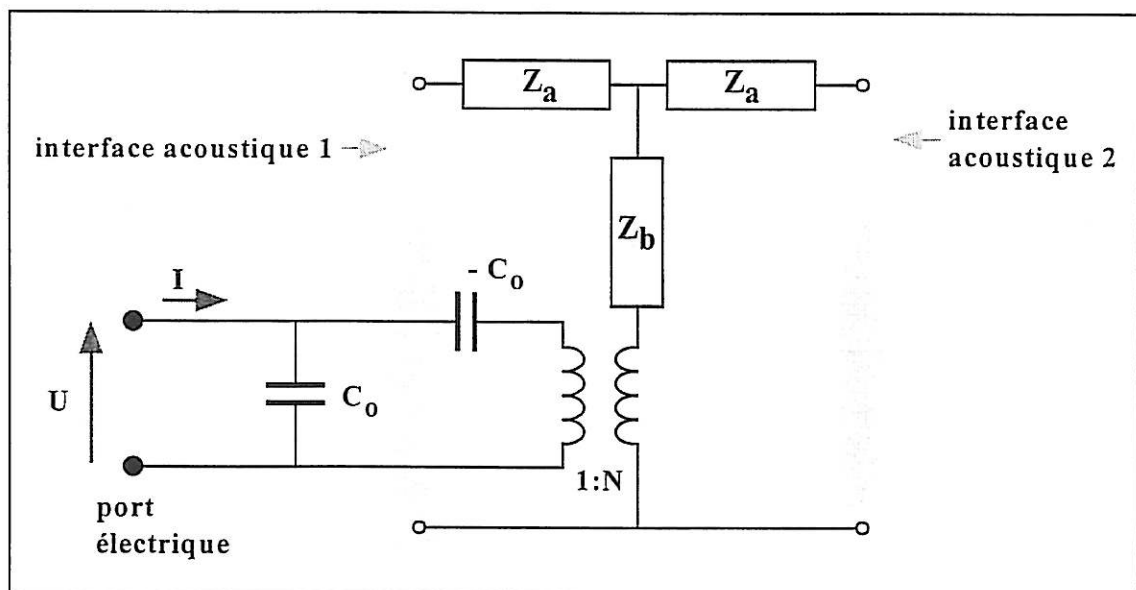


Figure I.20 : Représentation de MASON d'un matériau piézoélectrique.

La capacité C_0 correspond à la capacité de la branche statique du modèle de l'admittance électroacoustique (cf. Eq. 9). La piézoélectricité du matériau, c'est-à-dire, le couplage des deux aspects, acoustique et électrique, est figurée par un transformateur de rapport $1/N$, où N est défini par :

$$N = \frac{e_{26} \cdot C_0}{\epsilon_{22}}$$

où e_{26} et ϵ_{22} désignent respectivement les constantes piézoélectrique et diélectrique du quartz, sollicitées par le mode de cisaillement d'épaisseur.

5.3 - Résonateur à plusieurs couches :

Nous supposons que l'une des faces du quartz est à l'air libre, de densité négligeable, et que l'autre face est en contact direct avec un empilement de couches non piézoélectriques et d'impédances acoustiques différentes. La figure I.21 présente le schéma équivalent d'une telle situation.

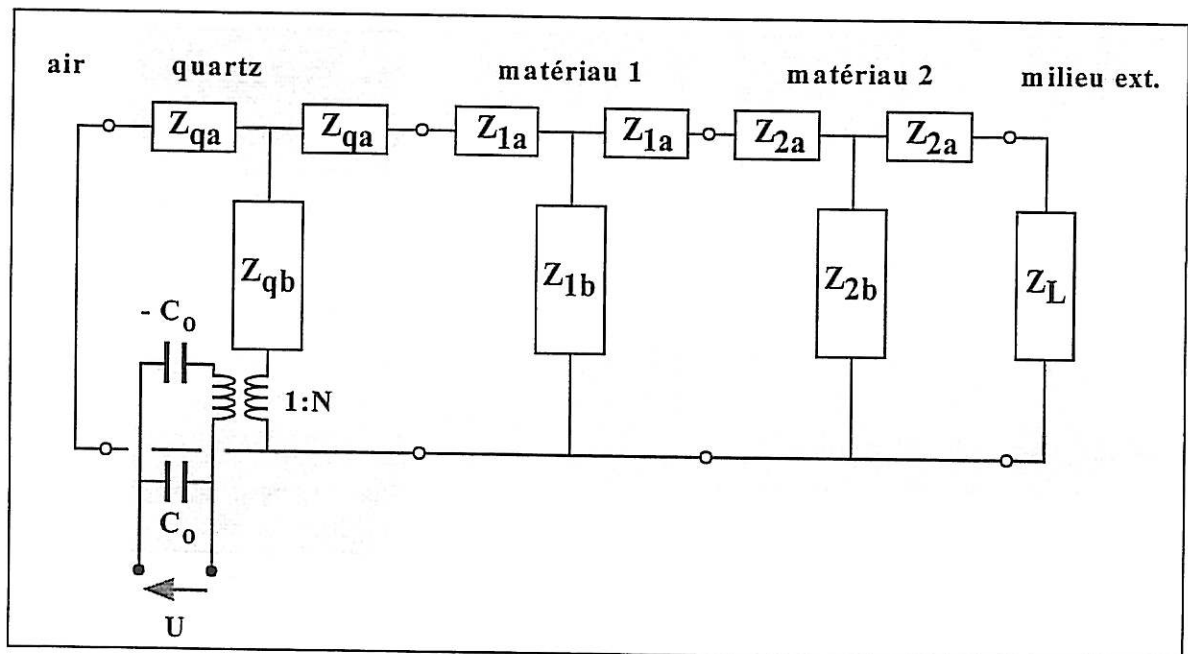


Figure I.21 : Exemple de résonateur à plusieurs couches.

L'air, dont la densité est négligeable en comparaison aux autres matériaux, a une impédance acoustique nulle (cf. Eq. 20), et est donc assimilé à un court-circuit. Dans le cas où le milieu extérieur situé à droite du quartz est également l'air, l'impédance de charge acoustique Z_L est également nulle.

Le calcul de l'impédance de charge acoustique résultant de l'empilement des couches matérielles et du milieu extérieur se résout numériquement par une méthode très simple. Cette méthode a en particulier l'avantage de permettre le traitement de situations présentant un nombre important de couches. Il s'agit de considérer dans un premier temps, la charge acoustique constituée par le milieu extérieur et la couche la plus externe (cf. Fig. I.22).

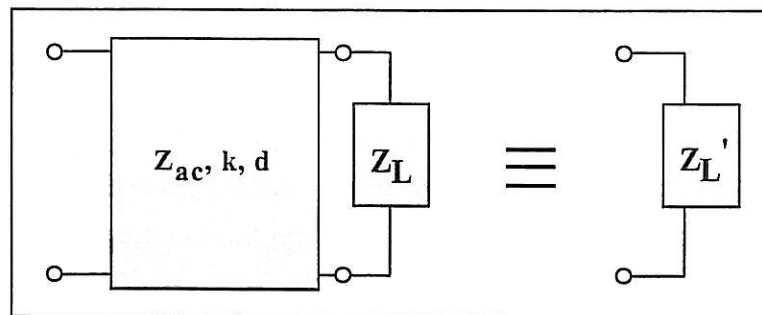


Figure I.22 : Principe de résolution d'un problème à plusieurs couches.

En utilisant la constante complexe de propagation θ définie par : $\theta = jk$, l'impédance de charge acoustique Z_L' équivalente au milieu extérieur et à la dernière couche a pour expression :

$$Z_L' = Z_{ac} \cdot \frac{Z_L + Z_{ac} \cdot \text{th}(\theta d)}{Z_{ac} + Z_L \cdot \text{th}(\theta d)} \quad (\text{Eq. 24})$$

La charge acoustique supportée par le quartz se prête donc à une mise en équation itérative simple. L'admittance électroacoustique Z_q du quartz est définie par le rapport :

$$Y_q = \frac{I}{U}$$

où U et I sont respectivement les tension et courant sinusoïdaux de pulsation ω aux bornes du quartz (cf. Fig. I.23).

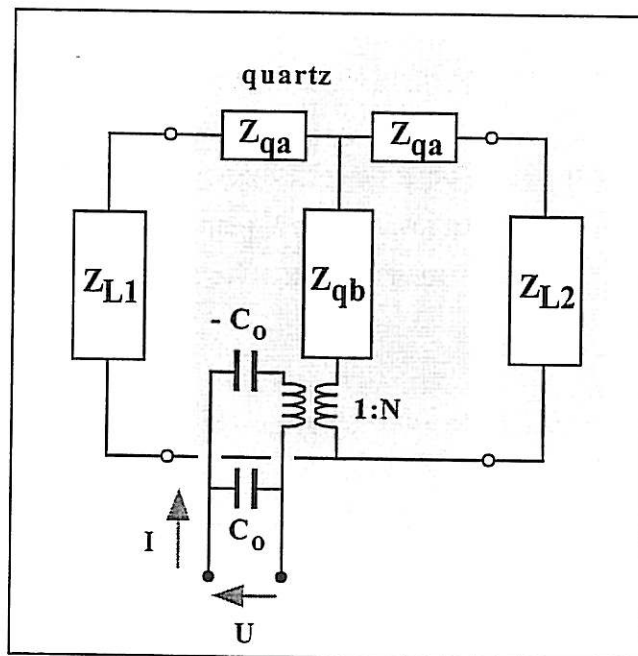


Figure I.23 : Représentation équivalente générale.

L'impédance électroacoustique a donc l'expression suivante :

$$Y_q = jC_0\omega + \frac{1}{Z_m}$$

où Z_m est l'impédance de la branche dynamique donnée par :

$$Z_m = -\frac{1}{jC_0\omega} + \tilde{Z}$$

où \tilde{Z} a pour expression :

$$\tilde{Z} = Z_{qb} + \frac{1}{\frac{1}{Z_{qa} + Z_{L1}} + \frac{1}{Z_{qa} + Z_{L2}}}$$

La connaissance de l'admittance électroacoustique permet d'accéder à la fréquence de résonance série qui correspond au maximum de la partie réelle de Y_q , ainsi qu'à la résistance dynamique qui est la partie réelle de Z_m . La modélisation de MASON permet donc une mise en équation simple, adaptée au traitement numérique de situations pouvant comporter de nombreuses couches.

6 - Situation et problématique du sujet de thèse

Ce paragraphe situe l'objet de cette thèse par rapport aux développements anciens et récents de l'utilisation des résonateurs à quartz dans la réalisation de microbalances, et a pour but de définir précisément le sujet et les aspects de notre travail de thèse.

6.1 - Historique de la microbalance :

Nous nous proposons dans un premier temps d'indiquer les étapes importantes relatives au développement de la microbalance à quartz.

- 1880 : Découverte de l'effet piézoélectrique par Jacques et Pierre CURIE (France)¹.
- 1922 : Premier circuit électronique oscillant dont la fréquence est maintenue constante par un quartz, par CADY (Etats-Unis)^{22, 23}.
- 1959 : Première microbalance à quartz pour films minces métalliques, par SAUERBREY (Allemagne)⁴.
- 1980 : Première microbalance à quartz en milieux aqueux par NOMURA et MINEMURA (Japon)²⁴.
- 1985 : Premières investigations électrochimiques utilisant une microbalance à quartz (EQCM) par BRUCKENSTEIN et SHAY (Etats-Unis)^{25, 26}.
- 1988 : Modèle de l'admittance électroacoustique de BUTTERWORTH et Van DYKE (Royaume-Uni) exposé par ROSENBAUM.¹²⁻¹⁶
 - : Modèle des lignes de transmission de MASON (Etats-Unis) exposé par ROSENBAUM.^{12, 19, 20}
- 1996 : Premiers collages d'échantillons métalliques sur des résonateurs à quartz et étalonnage en sensibilité par BUCUR, CARLSSON et MECEA (Suède)²⁷.
 - : Collage d'une électrode de carbone monocristallin de 4 μm d'épaisseur sur des résonateurs à quartz et validation du comportement microbalance, par Y. WANG, J. ZHANG, G. ZHU et E. WANG (Chine)²⁸.

Il s'agit des deux seuls rapports de collage sur quartz présents dans la littérature à ce jour. Nous détaillerons celui de MECEA et BUCUR, qui est proche de nos préoccupations, au cours du sous-paragraphe consacré aux développements récents relatifs à la microbalance à quartz.

6.2 - Utilisations courantes de la microbalance à quartz :

Les trois exemples suivants, présentés par la figure I.24, illustrent différents domaines d'application de la microbalance.

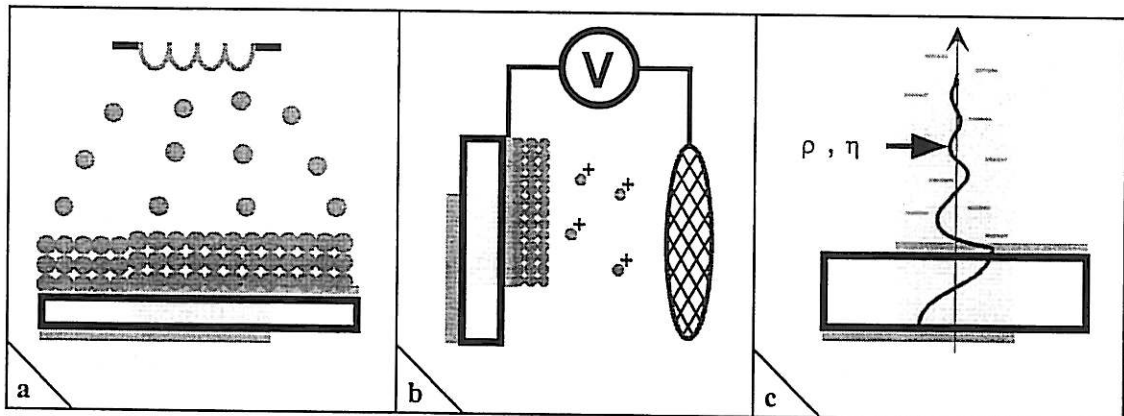


Figure I.24 : Exemples d'applications courantes de la microbalance.

a : mesure d'épaisseur des dépôts sous vide : dans la chambre à vide où a lieu le dépôt (par évaporation thermique ou par plasma), le quartz de la microbalance est placé à proximité de l'objet devant recevoir le dépôt. En supposant que le quartz et l'objet reçoivent de la même façon les particules déposées, la variation de fréquence du quartz permet de connaître l'épaisseur du film sur l'objet en temps réel.

b : étude de films obtenus par voie électrochimique²⁹⁻³¹ : l'électrode du quartz est utilisée comme électrode de travail au cours du dépôt ou de la dissolution électrolytique de films métalliques. L'évolution de la masse du film à la surface du quartz peut alors être suivie en même temps que celles des paramètres expérimentaux électrochimiques (courant et/ou tension).

c : viscosimètre / densimètre³² : la fréquence de la microbalance étant sensible à la viscosité et à la densité (à la racine carrée de leur produit) du milieu environnant le quartz, la microbalance est à la base de certains viscosimètres et densimètres.

6.3 - Développements récents :

Nous présentons ici quelques domaines d'étude où la microbalance se révèle être actuellement un outil d'investigation précieux.

- **corrosion et inhibition de la corrosion de métaux électrodéposés ou évaporés** ³³⁻³⁶

L'électrode libre du quartz, supportant un film métallique électrodéposé ou évaporé, constitue l'électrode de travail d'une cellule électrochimique. Le film est en contact avec une solution corrosive. L'ajout dans cette solution de composés organiques permet d'étudier le rôle d'inhibiteur de corrosion de ces composés.

- **adsorption sur surfaces métalliques** ^{37, 38}

La microbalance est également un outil avantageux dans l'étude de la cinétique de l'adsorption de gaz ou de composés organiques sur des surfaces métalliques. Le métal récepteur constitue directement l'électrode du quartz (or, platine, argent...) ou se présente sous la forme d'un film électrochimique réalisé sur l'électrode du cristal.

- **biodétecteurs et immunocapteurs** ³⁹⁻⁴¹

Il s'agit, par exemple, de détecter la présence d'une substance spécifique parmi les composés d'un milieu biologique. Sur le quartz est initialement présente une couche mince organique réagissant sélectivement avec le composé dont la présence est probable dans le milieu étudié. Lorsque ce composé est effectivement présent, il peut, par exemple, être fixé par la couche et entraîner une variation de la fréquence microbalance.

- **électrogravimétrie** ⁴²⁻⁴⁴

L'utilisation couplée de la méthode de l'impédance électrochimique et de la mesure microbalance permet d'obtenir l'impédance électrogravimétrique d'une interface électrochimique. Cette impédance intègre la masse atomique des différents ions actifs du système. Cette méthode d'investigation, développée par GABRIELLI, permet notamment, par leur masse, d'identifier parmi les ions présents, ceux effectivement sollicités par les mécanismes électrochimiques. Elle est en particulier utilisée pour observer les échanges ioniques entre des films de polymères conducteurs et la solution.

- collage de métaux purs par MECEA et BUCUR (1996)²⁷ :

Cette équipe a réalisé les premiers collages de films de métaux purs sur des résonateurs à quartz. La méthode d'assemblage mise en œuvre utilise une colle isolante (wax 623, Gatan Ltd., G.B.) portée à 126 °C, qui forme un film mince par pression (de valeur non précisée) de l'échantillon sur le cristal. La colle étant isolante, les auteurs du rapport distinguent deux cas, selon que l'échantillon est polarisable ou non :

- échantillons non polarisables (QCM) :

- fréquence initiale des quartz : **1,5 MHz**
- métaux collés : **Al, Cu, Ni et Pt**
- charge maximale : **44,6 mg.cm⁻²**
soit : **50 µm de cuivre ($\rho = 8,92 \text{ g.cm}^{-3}$)**
- sensibilité finale du résonateur : **4,49 Hz.cm².µg⁻¹**
- fonctionnement microbalance : **dans l'air**

- échantillons polarisables (EQCM) :

- fréquence initiale des quartz : **1,8 MHz**
- métaux collés : **Pt**
- charge maximale : **10,7 mg.cm⁻²**
soit : **5 µm de platine ($\rho = 21,45 \text{ g.cm}^{-3}$)**
- sensibilité finale du résonateur : **7,85 Hz.cm².µg⁻¹**
- fonctionnement microbalance : **dans l'air et en milieux aqueux**

La différence dans la conception des QCM et EQCM tient au fait que le contact de l'échantillon est obtenu en prolongeant le disque métallique sur la patte d'arrivée du courant (l'échantillon a le contour d'un trou de serrure). Le contact ainsi réalisé amortit de manière importante le quartz, divise la charge maximale supportée par 4 et réduit donc considérablement l'épaisseur des échantillons (quelques µm). Il n'est alors plus certain du tout que leur réactivité puisse être considérée comme représentative du métal massif.

Enfin, le rapport décrit l'étalonnage des EQCM par dépôt de cuivre sur le quartz supportant un échantillon de 5 µm d'épaisseur. Pour les QCM, la sensibilité est obtenue, dans l'air, en collant des échantillons d'épaisseurs différentes.

Aucune expérience sur les échantillons n'est rapportée, et en particulier, aucune application à la corrosion n'est citée. Ce fait surprenant, en dépit de la réussite des collages, est très vraisemblablement imputable aux difficultés légitimes que cette équipe a rencontrées lors de la mise au point de l'oscillateur de la microbalance :

- aucune mesure en milieu liquide n'est rapportée pour les QCM (fortement chargés), or on sait que le liquide ajoute un fort amortissement du résonateur, qui peut alors ne plus être en mesure d'imposer sa fréquence au circuit électronique. La microbalance est alors inutilisable,
- aucune description de l'oscillateur, dont il est simplement indiqué qu'il s'agit d'un circuit de type COLPITTS, n'est fournie. Or le paramètre déterminant et le problème majeur de la microbalance est la stabilité de la fréquence de l'oscillateur en milieu inerte. Cette stabilité détermine la limite de détection d'un capteur, c'est-à-dire, la vitesse réactionnelle minimale mesurable. A supposer que l'oscillateur soit très instable, les dérives parasites de sa fréquence ne sont pas discernables des variations de masse dues aux mécanismes réactionnels.

Le travail réalisé par cette équipe a le mérite d'ouvrir la voie vers l'obtention d'un capteur de corrosion. Il laisse également entrevoir les difficultés importantes liées à sa conception et en particulier à celle du circuit oscillateur qui représente l'un des problèmes majeurs d'une telle microbalance.

Nous ne nous sommes à aucun moment, au cours de notre thèse, inspirés des travaux de cette équipe. La colle, la méthode de collage, l'oscillateur et les quartz que nous avons utilisés sont d'ailleurs différents de ceux employés par cette équipe.

6.4 - Problématique du sujet de thèse :

Dans un premier temps, nous avons analysé les différents problèmes posés par la réalisation du capteur de corrosion que nous souhaitons réaliser. Notre démarche a été de traiter séparément et successivement ces problèmes et de considérer la résolution de l'un d'eux comme le franchissement d'un obstacle en direction du capteur. Nous avons distingué quatre étapes, chacune d'elle donnant lieu, dans ce mémoire, à un chapitre. Ces quatre étapes sont les suivantes :

- **choix d'une colle et mise au point d'une technique de collage :**

Le premier objectif fut de trouver un adhésif réalisant l'assemblage de l'échantillon et du quartz, et de définir un protocole de collage conduisant à des résultats reproductibles. Le choix de la colle dépend de ses propriétés viscoélastiques. Elle doit, autant que possible, ne pas absorber les vibrations ultrasonores et permettre la réalisation d'un film fin. La colle ayant aussi une masse, plus son film est épais, moins l'échantillon collé pourra l'être, car une charge du quartz trop élevée empêche celui-ci d'imposer sa fréquence au circuit électronique. Elle doit être dotée d'une grande résistance chimique en milieu acide. Par ailleurs, il faut également choisir la fréquence du quartz et l'épaisseur de l'échantillon en sachant que, premièrement, plus un quartz est mince, plus fins seront les échantillons qu'il pourra supporter. Mais plus un quartz est épais, moins sa sensibilité à une variation de masse est élevée. Deuxièmement, l'échantillon doit être suffisamment épais pour que sa structure métallurgique puisse être considérée comme assimilable à celle du métal massif.

- **conception et réalisation de l'oscillateur électronique :**

L'oscillateur est un des aspects majeurs du capteur. Il doit dans un premier temps vibrer à la fréquence d'un quartz fortement chargé. Il doit également supporter l'amortissement supplémentaire du résonateur en milieu liquide. Par ailleurs, sa fréquence doit avoir une stabilité élevée lorsque le quartz est en milieu liquide inerte, cette stabilité définissant la limite de détection du capteur. Les utilisations courantes de la microbalance ne faisant intervenir que des films d'au plus quelques μm d'épaisseur, les oscillateurs à quartz proposés par la littérature ne sont pas, en l'état, adaptés à une microbalance supportant plusieurs dizaines de μm d'un métal massif en milieu liquide.

- **réalisation technologique du capteur de corrosion :**

Lorsque l'assemblage du quartz et de l'échantillon est maîtrisé et un oscillateur mis au point, un prototype global de capteur microbalance doit être réalisé. Cette étape est également déterminante, car elle comprend de nombreux aspects affectant la stabilité en fréquence du capteur : conception d'une sonde à quartz étanche et inerte, blindage électromagnétique du capteur et des connexions sensibles, contrôle de la température du circuit électronique... L'objectif est d'obtenir un outil de mesure de comportement

reproductible, un capteur indépendant du réacteur chimique, aisément transposable à divers métaux et solutions corrosives, d'utilisation simple et fiable, et si possible peu coûteux.

- **validation du capteur et mesures de corrosion :**

Le prototype étant réalisé, son comportement en mesure doit être validé. Il s'agira de réaliser, simultanément aux mesures de corrosion par le capteur, des mesures utilisant d'autres méthodes d'estimation de la dissolution métallique. L'objectif de conception et de réalisation d'un premier capteur de corrosion microbalance pour métaux massifs sera alors atteint.

7 - **Conclusion :**

Ce chapitre a dressé le cadre dans lequel s'est inscrit notre travail. Il a exposé les aspects essentiels de l'état de l'art concernant la microbalance tel qu'il se présentait en début de thèse. La problématique du sujet de thèse a été dégagée, et les différentes étapes de l'étude définies.

L'originalité du sujet de thèse est apparue : à l'exception de deux rapports très récents de collage de matériaux massifs, la quasi-totalité des applications des microbalances mises au point dans le monde utilise des films fins, voire ultra-fins, dont l'épaisseur s'étend de la monocouche atomique (adsorption gazeuse) à quelques micromètres (dépôts métalliques). La réalisation d'un capteur de corrosion utilisant une sonde dotée d'un échantillon massif de plusieurs dizaines de microns, en milieu liquide, constitue un développement significatif de la microbalance, en repoussant les limites communément admises sur le fonctionnement d'un tel dispositif.

La microbalance se libère surtout d'un de ses grands handicaps, à savoir sa restriction, dans les cas des métaux, aux films électrodéposés ou évaporés. Cet aspect, s'il en faisait un outil précieux pour l'étude fondamentale des mécanismes réactionnels, tenait la microbalance à distance de l'étude des métaux quotidiennement utilisés par l'homme.

INDEX DES FIGURES ET TABLEAUX DU CHAPITRE I

Figures :

Fig. I.1	: Représentation du cristal de quartz	p 11
Fig. I.2	: Coupes usuelles du cristal de quartz α	p 12
Fig. I.3	: Mode longitudinal et cisaillement de face	p 13
Fig. I.4	: Résonateur à quartz piézoélectrique	p 14
Fig. I.5	: Mode de cisaillement d'épaisseur	p 14
Fig. I.6	: Condition de résonance	p 15
Fig. I.8	: Variation relative de la fréquence de résonance en fonction de la température pour les coupes usuelles	p 17
Fig. I.11	: Dispositif de mesure microbalance	p 21
Fig. I.12	: Exemple d'électrodes interdigitées	p 22
Fig. I.13	: Exemple de configuration de dispositif à ondes de surface	p 22
Fig. I.14	: Principe d'un dispositif à ondes de plaque	p 23
Fig. I.15	: Description du système étudié	p 24
Fig. I.16	: Circuit électronique équivalent du quartz	p 25
Fig. I.17	: Schéma équivalent d'un quartz chargé, dans le vide	p 29
Fig. I.18	: Schéma équivalent du quartz chargé en milieu liquide	p 30

Fig. I.19	: Modèle de MASON d'un matériau non piézoélectrique	p 31
Fig. I.20	: Représentation de MASON d'un matériau piézoélectrique	p 32
Fig. I.21	: Exemple de résonateur à plusieurs couches	p 33
Fig. I.22	: Principe de résolution d'un problème à plusieurs couches	p 34
Fig. I.23	: Représentation équivalente générale	p 35
Fig. I.24	: Exemples d'applications courantes de la microbalance	p 37

Tableaux :

Tab. I.7	: Epaisseur des quartz usuels	p 16
Tab. I.9	: Sensibilité des quartz usuels	p 19
Tab. I.10	: Domaine de validité de la loi de SAUERBREY pour un matériau purement élastique densité de 8 g.cm^{-3}	p 19

CHAPITRE II : ETUDE DE L'IMPEDANCE ELECTROACOUSTIQUE.

1 - Introduction

L'objet de ce chapitre est de présenter la mesure de l'admittance électroacoustique et d'illustrer son utilité. Ce chapitre, contrairement à ceux qui lui font suite, n'est pas consacré directement à la réalisation du capteur de corrosion, mais s'intéresse de manière détaillée au résonateur à quartz. Il rend en particulier compte de certains travaux réalisés dans le but principal d'acquérir une certaine maîtrise des raisonnements, méthodes et outils, dont nous avons disposé pour la réalisation du capteur.

Nous présenterons dans un premier temps la méthode utilisée pour la mesure de l'admittance électroacoustique, ainsi que la procédure de traitement informatique des données permettant de calculer les valeurs des paramètres du circuit équivalent.

Nous nous intéresserons ensuite au comportement du résonateur à quartz au cours de dépôts et dissolutions électrochimiques ayant lieu sur l'une de ces électrodes. Il s'agira donc d'observer expérimentalement les variations de fréquence occasionnées par les variations de masse.

Enfin, nous nous intéresserons au cas de quartz ayant une ou des électrodes résistives, c'est-à-dire, non idéalement conductrices. Ce travail, s'il ne s'inscrit pas directement dans la réalisation du capteur, fut l'occasion pour nous de comprendre la procédure de traitement des données expérimentales et d'en observer les limites, à travers l'étude d'un problème concret. Cette étape de « familiarisation » avec les méthodes à notre disposition a conduit à certains résultats que nous avons donc souhaité inclure dans notre mémoire.

2 - Mesure et traitement des données

2.1 - Mesure de l'admittance électroacoustique

L'admittance électroacoustique du quartz est mesurée à l'aide de l'analyseur d'impédance Hewlett Packard 4194 A, dont la gamme de fréquence s'étend de 100 Hz à 40 MHz (cf. figure II.1). L'analyseur crée un **fichier expérimental** de 201 points, contenant les 201 fréquences auxquelles est mesurée la réponse électroacoustique du cristal, et les valeurs correspondantes des parties réelles et imaginaires de l'admittance. Une procédure de traitement informatique permet ensuite, à l'aide d'un ordinateur, d'extraire de ces fichiers les valeurs des composants du circuit électronique équivalent associé au résonateur à quartz étudié.

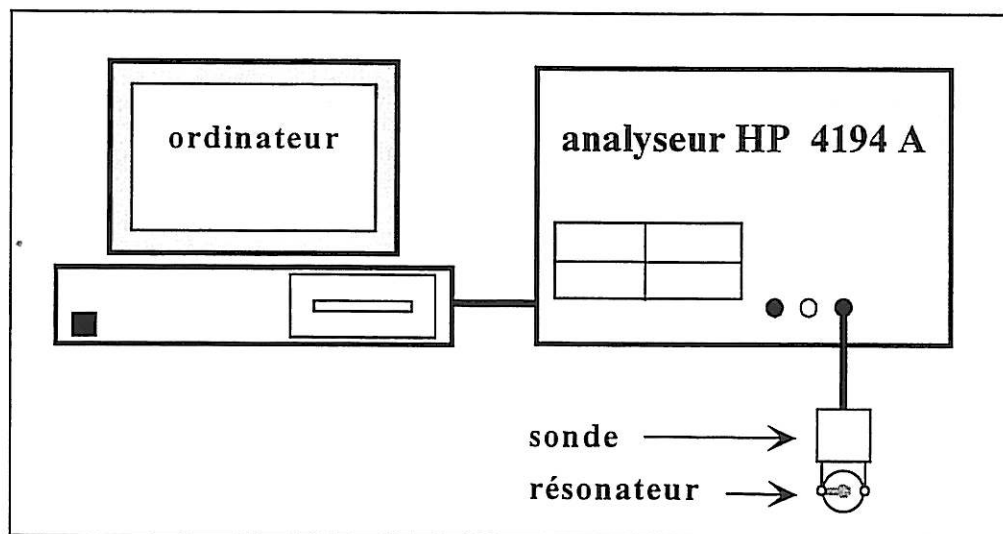


Figure II.1 : Mesure de l'admittance électroacoustique.

2.2 - Représentation de NYQUIST de l'admittance

La représentation graphique de NYQUIST d'une fonction complexe à variable réelle associée à la partie réelle de la fonction placée en abscisse, la partie imaginaire correspondante placée en ordonnée. Ainsi, une fonction F , dont la variable est la fréquence ω , sera représentée à l'aide des points de coordonnées $(\text{Re}[F(\omega)], \text{Im}[F(\omega)])$, définis en faisant varier ω .

La notation C_0 pour la capacité de la branche statique est généralement réservée au résonateur seul. Dans la pratique, celui-ci est monté sur un support, qui ajoute généralement une capacité statique parallèle. La capacité résultante sera notée C_p (capacité parallèle). L'admittance associée au circuit équivalent du résonateur (monté sur un support) a pour expression (cf. Ch. I, Eq. 14) :

$$Y(\omega) = jC_p\omega + \frac{1}{R_m + jX_m(\omega)} \quad \text{en notant } X_m(\omega) = L_m\omega - \frac{1}{C_m\omega}.$$

Les parties réelle $G(\omega)$ et imaginaire $B(\omega)$ de l'admittance, vérifiant $Y = G + jB$, ont pour expression (cf. Ch. I, Eq 15 et 16) :

$$G(\omega) = \frac{R_m}{R_m^2 + X_m(\omega)^2} \quad \text{et} \quad B(\omega) = C_p\omega - \frac{X_m(\omega)}{R_m^2 + X_m(\omega)^2}.$$

Les fonctions G et B vérifient la relation suivante :

$$\left(G - \frac{1}{2R_m}\right)^2 + (B - C_p\omega_s)^2 = \left(\frac{1}{2R_m}\right)^2.$$

Cette relation est l'équation d'un cercle dans le plan complexe de NYQUIST ⁴⁵. La représentation graphique de l'admittance est donc un cercle de rayon $1/2R_m$ et de centre de coordonnées $(1/2R_m, C_p\omega_s)$, ce qu'illustre la figure II.2.

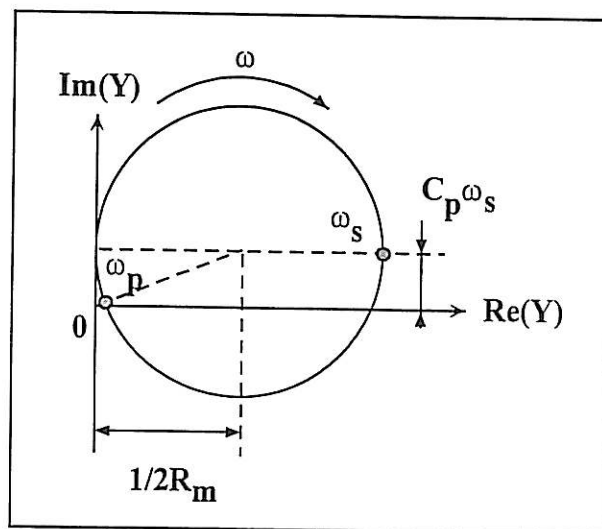


Figure II.2 : Représentation de NYQUIST de l'admittance .

2.3 - Calcul des éléments du circuit équivalent

A partir du fichier expérimental, un premier logiciel, **FRATRAQ** (*), donne une évaluation rapide et approximative des composants du circuit équivalent. Ces valeurs approchées sont insérées dans un **fichier de paramètres**, et sont ensuite utilisées comme point de départ lors de la détermination précise des composants par un logiciel d'ajustement de paramètres.

Ce second logiciel, **ARIANE** (*), calcule avec une très grande précision, tous les éléments du circuit équivalent. La procédure d'ajustement utilise trois types de données : le fichier expérimental, le modèle retenu pour l'admittance, c'est à dire l'expression de la fonction $Y(\omega)$ en fonction des composants R_m , L_m , ..., et le fichier résultat du logiciel FRATRAQ. ARIANE calcule l'écart entre les données expérimentales et le modèle théorique dont il ajuste la valeur des composants variables par une méthode d'itération, en cherchant à minimiser cet écart. L'opération équivaut approximativement à rechercher, dans le plan de NYQUIST, l'équation du cercle s'approchant le plus de l'admittance expérimentale. La procédure de traitement des données expérimentale est présentée sur la figure II.3.

L'ajustement peut être expliqué de la façon suivante. Considérons un composant X (par exemple R_m). Le logiciel ARIANE fait varier X à partir de la valeur X_{ini} , fournie comme valeur approximative de X par FRATRAQ, jusqu'à une valeur optimale, X_{opt} , pour laquelle l'écart entre le fichier expérimental et le modèle théorique est minimal. Le fichier de paramètres contient, par ailleurs, le domaine $[X_{min}, X_{max}]$ dans lequel on s'autorise à faire varier le paramètre X . La donnée de ce domaine évite que la valeur calculée X_{opt} soit issue d'un minimum local de la fonction de minimisation qui ne correspondrait pas au cas réel, estimé rapidement par FRATRAQ (cf. figure II.4). ARIANE fournit après calcul, les valeurs X_{opt} des composants qui rendent l'écart minimal.

Un estimateur de l'écart entre les données expérimentales et les composants calculés à partir du modèle théorique permet d'apprécier la qualité de l'ajustement.

(*) : logiciel développé au laboratoire par Monsieur H. TAKENOUTI, Directeur de Recherche au CNRS.

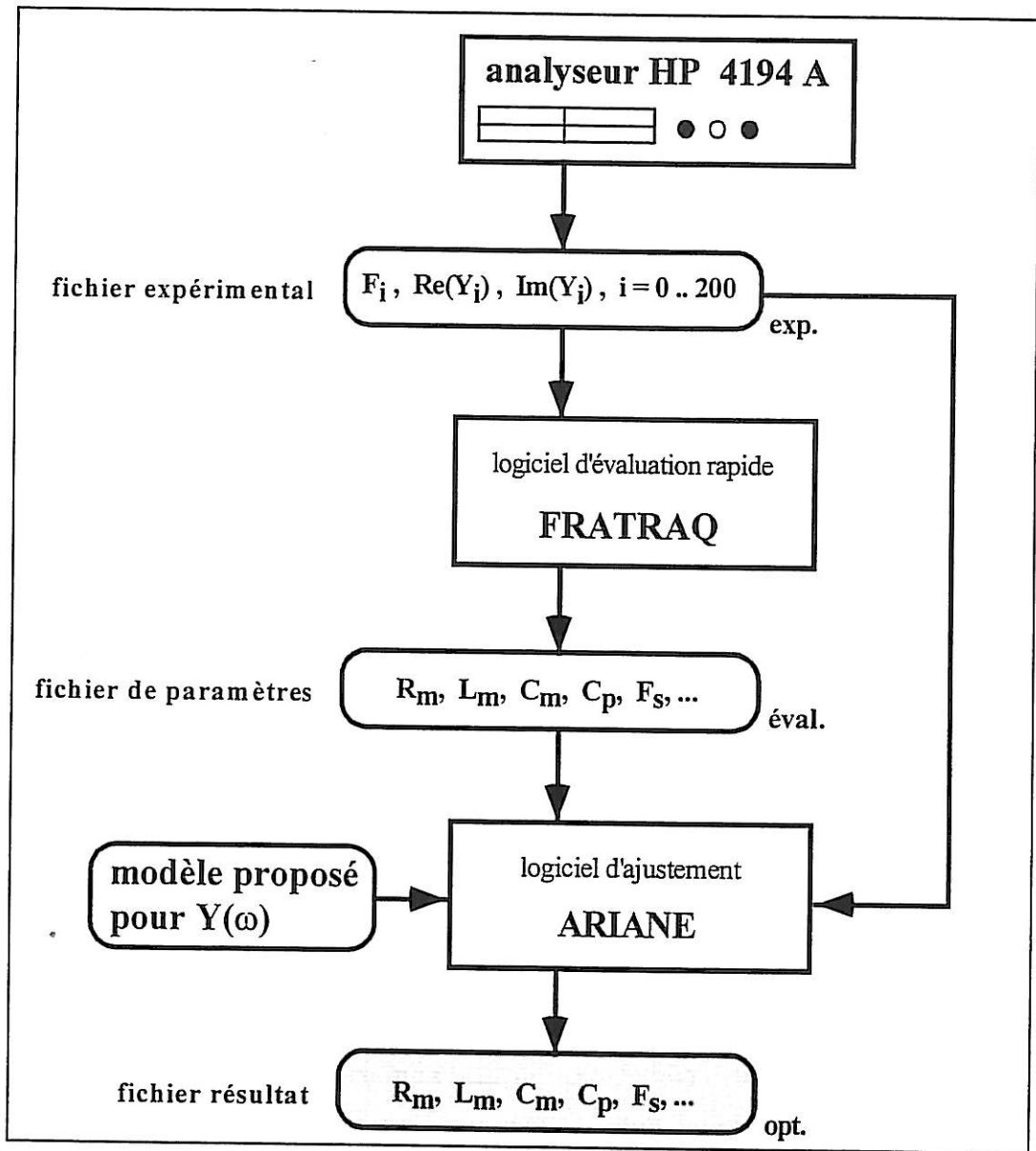


Figure II.3 : Procédure de traitement informatique des données expérimentales.

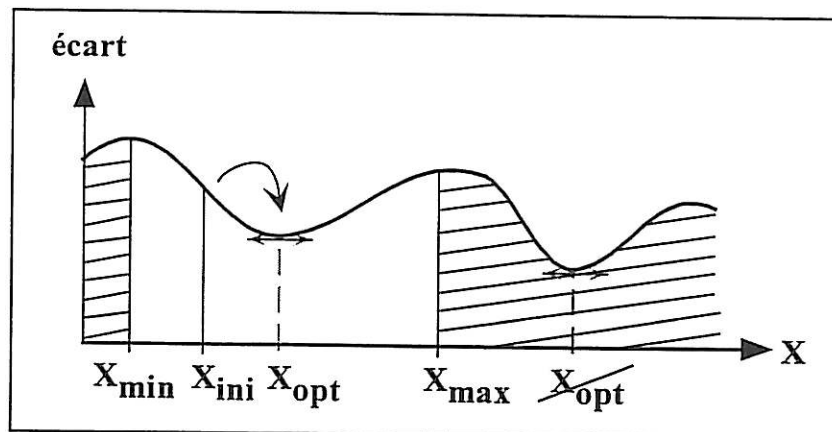


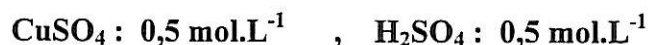
Figure II.4 : Principe de calcul de ARIANE représenté sur un paramètre.

3 - Dépôts électrochimiques

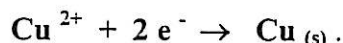
Dans ce paragraphe, nous présentons, à travers quelques exemples, les notions les plus significatives relatives à la croissance et à la dissolution de films métalliques électrochimiques à la surface du quartz. Les résultats exposés sont représentatifs du comportement du quartz dans la plupart des situations de dépôts métalliques électrochimiques, indépendamment de la nature chimique du métal.

3.1 - Conditions expérimentales :

Nous nous intéresserons, dans un premier temps, à la croissance d'un film de cuivre sur l'électrode du quartz. Le film est obtenu dans une solution agitée de sulfate de cuivre de composition :



L'acide sulfurique, en abaissant le pH de la solution, garantit un rendement de 100 %, à température ambiante, à la réaction de dépôt du film, qui s'écrit alors :



La contre-électrode est une grille de platine. L'épaisseur et la masse du film électrodéposé sont déterminées en utilisant la loi de FARADAY. **Toutes les expériences présentées dans ce mémoire, réalisant la croissance électrochimique d'un film de cuivre, ont été effectuées dans ces conditions.**

3.2 - Domaine de validité pratique de la loi de SAUERBREY :

Les principaux résultats relatifs à la variation expérimentale de la fréquence série au cours du dépôt de cuivre sont présentés sur la figure II.5. Le courant fut maintenu constant et égal à 7 mA, ce qui correspond à une densité de courant de 26 mA.cm^{-2} , la surface de l'électrode étant de $0,27 \text{ cm}^2$ en tenant compte de la surface de la patte de connexion du disque de l'électrode. La fréquence initiale du quartz fut de 6 MHz.

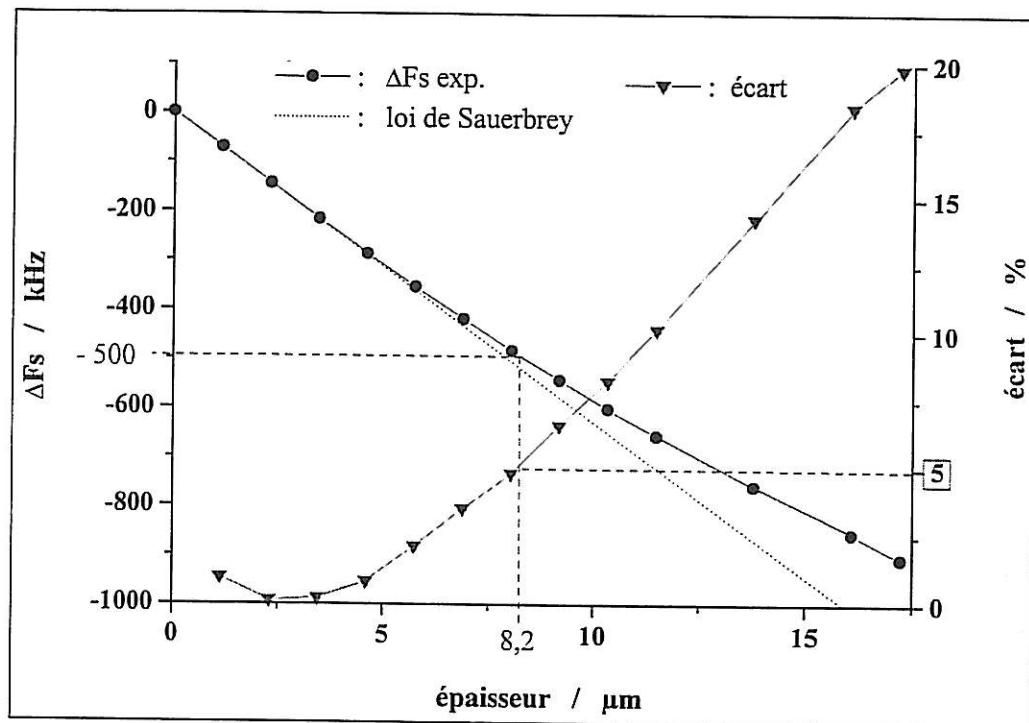


Figure II.5 : Domaine expérimental de validité de la loi de SAUERBREY pour un quartz à 6 MHz.

Pour chaque point de mesure, l'incertitude sur la valeur de la fréquence est inférieure à 1 % de la variation de la fréquence, ce qui permet de la négliger. La fréquence série expérimentale (mesurée en solution de dépôt) décroît et s'écarte d'un comportement linéaire pour des épaisseurs de films relativement élevées. Si l'on s'accorde par exemple une incertitude maximale de mesure sur la masse du film de 5 %, le quartz peut être considéré comme suivant la loi de SAUERBREY jusqu'à une épaisseur de dépôt de 8,2 μm , soit une variation de fréquence de 500 kHz. Cette épaisseur est donc beaucoup plus élevée que la limite admise communément par la littérature (2 % de la masse du quartz⁵) et que nous avons indiquée dans le tableau I.10 du chapitre I, à savoir 1,8 μm .

Il est à noter que l'étendue du domaine expérimental de validité dépend du courant de dépôt. En effet, la densité du courant influe sur la germination et la structure interne du film, et donc sur la qualité de la propagation de l'onde dans le dépôt. Nous avons ainsi observé que, dans le cas du cuivre, plus la densité de courant est faible, moins le domaine expérimental de validité de la loi de SAUERBREY est large.

La sensibilité expérimentale en masse des quartz à 6 MHz que nous utilisons est de 77,5 $\text{Hz}\cdot\text{cm}^2\cdot\mu\text{g}^{-1}$. Cette valeur est légèrement plus faible que la valeur prévue par la loi de SAUERBREY pour un quartz à 6 MHz, à savoir 81,5 $\text{Hz}\cdot\text{cm}^2\cdot\mu\text{g}^{-1}$. Cette légère

différence est très vraisemblablement à attribuer à la dimension finie des électrodes. Le modèle de SAUERBREY considère en effet un système non borné et nous avons observé expérimentalement que le rapport des diamètres des disques de l'électrode et du quartz influe sur la sensibilité en masse du résonateur.

3.3 - Evolution des éléments du circuit équivalent :

Nous présentons ici l'évolution de la valeur des différents composants du circuit équivalent du résonateur constitué par le quartz, le film et le milieu liquide au cours du dépôt. Nous rappelons que le calcul de ces valeurs a été effectué en laissant libre de varier la capacité dynamique C_m .

- la résistance dynamique R_m :

L'évolution de la résistance dynamique en solution est présentée sur la figure II.6 :

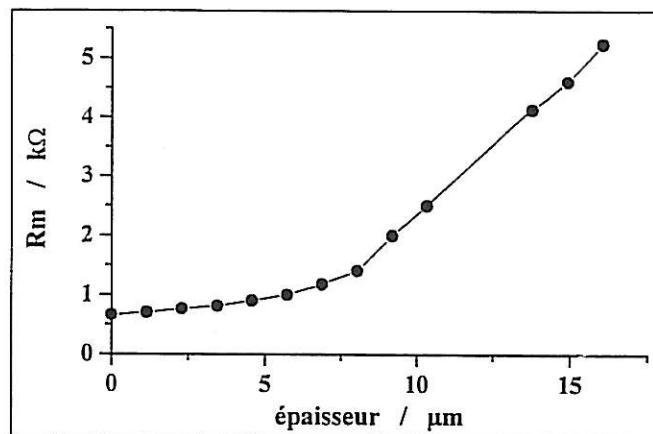


Figure II.6 : Evolution de la résistance dynamique au cours du dépôt de cuivre.

Le modèle BVD de l'admittance électroacoustique n'associe pas au film, supposé purement élastique, de résistance dynamique, et ne prévoit donc pas d'évolution de R_m en cours de croissance du film. Toutefois, expérimentalement et indépendamment de la nature du métal, la résistance dynamique augmente toujours de manière significative dès que l'épaisseur du dépôt dépasse quelques centaines de nanomètres⁴⁶. Elle peut par

ailleurs atteindre des valeurs extrêmement élevées, de plusieurs $k\Omega$, comme le montre cet exemple. L'hypothèse la plus probable, partiellement vérifiée expérimentalement, attribue cette augmentation de R_m à des effets de bords sur le disque d'électrode. La densité du courant traversant l'électrode connaît un pic à la périphérie du disque, ce qui engendre une distribution en épaisseur de dépôt non uniforme. La réflexion de l'onde à l'interface film / solution s'éloigne progressivement du cas d'une réflexion plane et le mode de cisaillement perd une part croissante de son énergie. Cette perte énergétique se traduit logiquement, en termes équivalents, par une augmentation de la résistance dynamique.

Par ailleurs, les tensions internes au sein du dépôt^{47, 48}, ainsi qu'une évolution de la rugosité du film^{49, 50}, peuvent également entraîner une variation de R_m . Toutefois, les variations engendrées par ces phénomènes sont amplement négligeables, et ne peuvent en aucun cas expliquer la forte augmentation de ce paramètre.

- la capacité statique C_p :

L'évolution de la capacité statique en solution est présentée sur la figure II.7 :

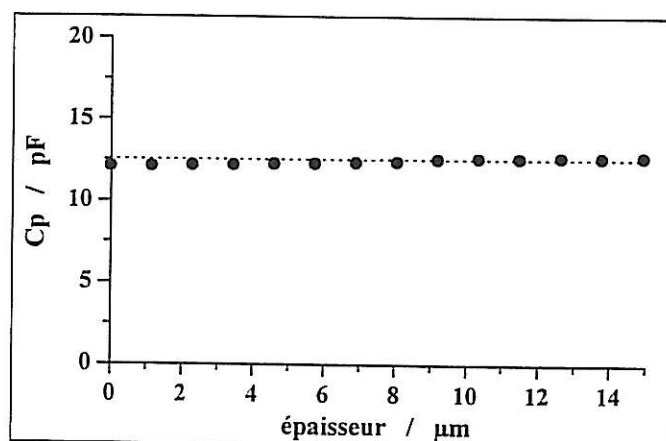


Figure II.7 : Evolution de la capacité statique au cours du dépôt de cuivre.

Comme le prévoit le modèle BVD, la capacité statique expérimentale n'évolue pas significativement au cours du dépôt. Elle correspond en effet au condensateur plan constitué par le quartz et ses deux électrodes et n'est donc pas modifiée par la présence ou la croissance d'un film recouvrant l'une des électrodes du cristal.

- l'inductance dynamique L_m :

L'évolution de l'inductance dynamique en solution est présentée sur la figure II.8 :

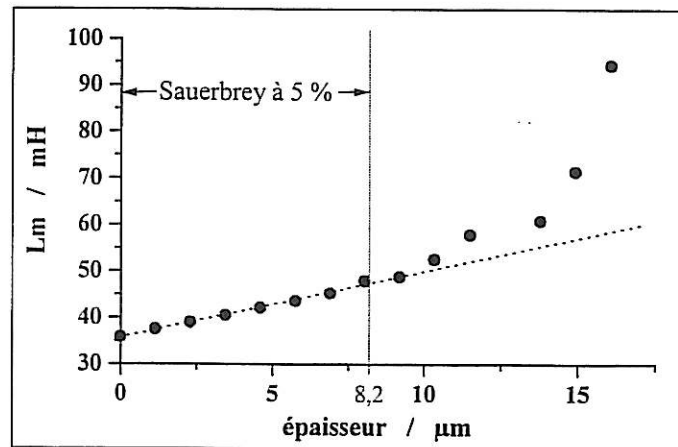


Figure II.8 : Evolution de l'inductance dynamique au cours du dépôt de cuivre.

L'inductance dynamique est le terme inertiel du résonateur à quartz. Elle suit donc l'évolution de la masse du résonateur. Comme le prévoit le modèle BVD, L_m augmente linéairement avec l'épaisseur du film, dans un large domaine. Cette courbe justifie également notre choix d'un seuil de validité expérimentale pour la loi de SAUERBREY, portant sur la fréquence série et tolérant une erreur maximale de 5 % sur le calcul de masse. En effet, en-dessous de ce seuil, le paramètre inertiel L_m a un comportement presque idéalement linéaire, ce qui n'est rapidement plus vrai au-delà.

3.4 - Justification du choix de considérer la capacité dynamique C_m variable :

L'évolution de la capacité dynamique en solution est sur la figure II.9. Une légère décroissance de - 9 % est à observer sur la largeur du domaine de linéarité. Au-delà de ce domaine, les valeurs varient plus rapidement, comme ce fut le cas pour l'inductance dynamique. Le modèle BVD prévoit que la capacité dynamique C_m ne dépende ni du milieu environnant le quartz, ni des couches matérielles solidaires de l'électrode. Ce résultat ne se vérifie pas expérimentalement si, lors de la procédure d'ajustement, le paramètre C_m est laissé libre de varier.

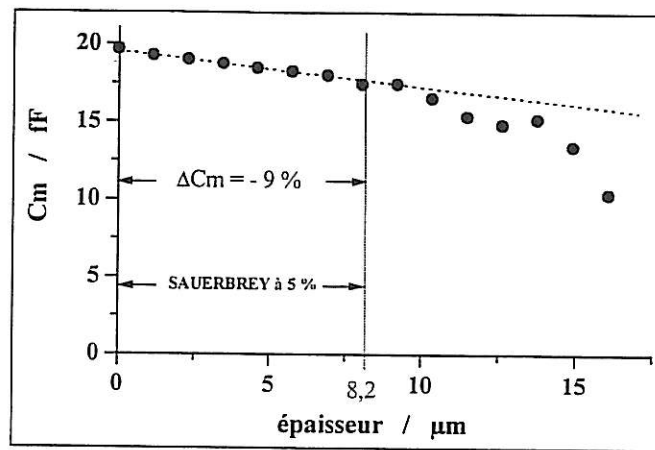


Figure II.9 : Evolution de la capacité dynamique au cours du dépôt de cuivre

De nombreuses études rapportées par la littérature attribuent à chaque quartz utilisé une capacité dynamique propre, maintenue fixe lors des procédures d'estimation des autres composants du circuit et ce quel que soit le type d'expérience réalisée. Nous avons la conviction que cette méthode n'est pas la bonne. Pour cette raison, tous les résultats électroacoustiques présentés dans ce mémoire ont été obtenus en considérant C_m variable. Nous justifions notre choix, entre autres, par les deux arguments suivants :

- **la fiabilité de la procédure de calcul :**

Les nombreux tests que nous avons effectués afin de déterminer les performances de la procédure de calcul des composants du circuit équivalent garantissent la très haute fiabilité de la méthode d'ajustement de paramètres. De nombreux cas expérimentaux ont été envisagés, faisant intervenir des milieux et des films de natures différentes. Par ailleurs, le traitement, par la procédure informatique, de fichiers expérimentaux fictifs, c'est-à-dire, que nous avons construits par simulation et représentant des cas réalistes, fournit des résultats absolument assimilables aux fichiers initiaux créés par nos soins. Il est donc absolument certain que la procédure d'ajustement extrait, de manière très fiable, les valeurs des composants à partir des fichiers expérimentaux. De plus, lorsque C_m est maintenue fixe, le traitement fournit, dans tous les cas que nous avons rencontrés, des résultats dont l'écart avec le fichier expérimental est supérieur, voir très supérieur, à celui obtenu avec C_m variable.

Par ailleurs, les autres équipes de recherche ayant rapporté des variations analogues à celles que nous obtenons pour la capacité dynamique utilisent des programmes et procédures de calcul autres que ceux que nous exploitons.

Pour ces deux premières raisons, il n'est donc pas envisageable que la variation de la capacité dynamique résulte d'un défaut propre à notre procédure de calcul.

- **la primauté de l'expérience sur le modèle :**

Le modèle BVD est très performant et rend compte, dans la majorité des cas courants, du comportement du résonateur à quartz avec une très grande précision. Toutefois, il reste un modèle, et en particulier, sa validité est conditionnée par l'adéquation entre ses hypothèses d'élaboration et la réalité du système physique. La méthode consistant à maintenir fixe C_m en dépit de la réalité de ses variations expérimentales revient à considérer que le modèle théorique prime sur les résultats expérimentaux. Nous pensons au contraire que c'est le modèle qui doit être amélioré afin d'être adapté à un plus grand nombre de situations expérimentales.

La littérature ne fournit d'ailleurs pas de justification à l'invariance supposée de C_m , autre que le fait que sa variation n'est pas prévue par le modèle BVD actuel.

Nous rappelons, par ailleurs, que ce modèle ne tient compte ni des dimensions finies des électrodes et des quartz, ni de la présence de pattes de connexion des disques des électrodes. Par ailleurs, il ne fait pas non plus intervenir les propriétés électriques de la solution, mais de nombreux travaux parus dans la littérature montrent l'influence importante de la conductivité de la solution sur la fréquence série du quartz.

Il est donc envisageable que des hypothèses de modélisation moins générales feraient apparaître, parmi les contributions du film au circuit équivalent, une capacité dynamique susceptible de varier lors d'un changement des caractéristiques du film.

Enfin, il est étonnant que le fait que la résistance dynamique R_m varie expérimentalement au cours d'un dépôt électrochimique soit communément admis, alors que le modèle BVD prévoit également son invariance et qu'aucune autre théorie ne prédise de variation d'une telle amplitude, et qu'en revanche l'invariance de C_m reste postulée malgré la mise en défaut du modèle BVD par les variations reconnues de R_m .

3.5 - Dissolution de films électrochimiques :

Nous présentons ici la dissolution à courant constant d'un film électrochimique de cuivre d'épaisseur initiale 2,5 μm . Le dépôt fut réalisé à courant constant et égal à 2,1 mA ($7,8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) en solution de sulfate de cuivre acide. La dissolution de ce film fut effectuée à un courant de 0,9 mA ($3,3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) en milieu acide sulfurique ($\text{H}_2\text{SO}_4 : 0,5 \text{ M}$). La figure II.10 présente l'évolution en solution de la fréquence série et de la résistance dynamique en fonction de la diminution d'épaisseur (d_{Cu}) et de masse (σ_{Cu}) du film de cuivre.

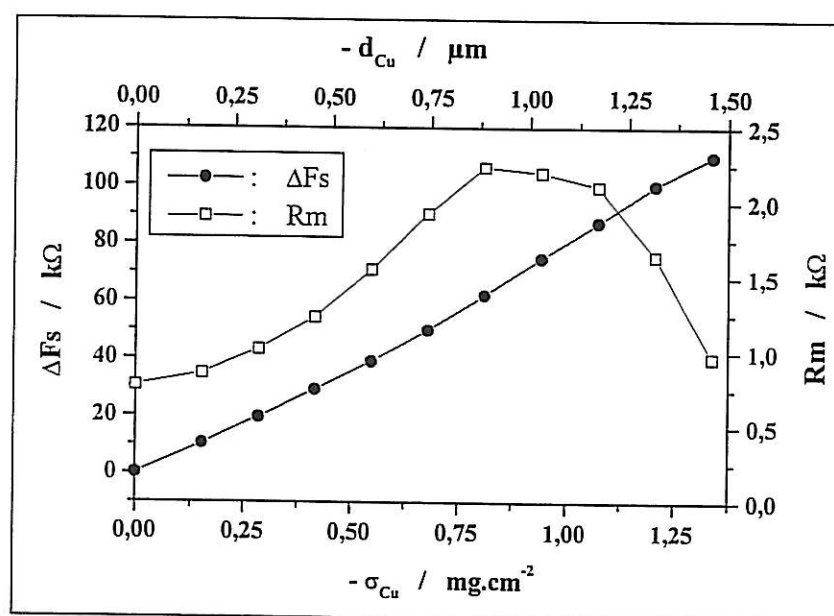


Figure II.10 : Evolution de la fréquence série et de la résistance dynamique au cours de la dissolution du cuivre à courant constant.

La variation de la fréquence est linéaire, ce qui confirme que le quartz présente une sensibilité constante également en dissolution. Ce point est important car il justifie le souhait de réaliser un capteur de corrosion basé sur un résonateur à quartz. La sensibilité fut de $82 \text{ Hz}\cdot\text{cm}^2\cdot\mu\text{g}^{-1}$, légèrement supérieure à celle observée au cours du dépôt sur le même quartz ($77 \text{ Hz}\cdot\text{cm}^2\cdot\mu\text{g}^{-1}$). Nous ne sommes pas en mesure d'expliquer cette différence, ni l'évolution de la résistance dynamique en cours de dissolution.

Toutefois, l'objectif étant la réalisation d'un capteur de corrosion, seule la constance de la sensibilité en cours de dissolution est importante. Nous vérifierons ultérieurement que cette invariance est conservée dans le cas d'un résonateur obtenu par collage.

4 - Introduction de la résistance d'électrode :

L'étude que nous présentons ici nous a permis de nous familiariser avec les différents modèles et outils que nous avons utilisés tout au long de notre thèse, avant de commencer le travail consacré exclusivement à la réalisation du capteur.

Nous nous sommes intéressés au cas d'électrodes excitatrices du quartz non plus idéalement conductrices, mais présentant une résistance non négligeable. Une telle situation présente notamment deux intérêts expérimentaux importants : l'étude gravimétrique de la corrosion de films semi-conducteurs grâce à la microbalance ou l'admittance électroacoustique d'une part, et d'autre part, l'utilisation d'électrodes transparentes. Ces deux aspects sont actuellement en cours d'étude au laboratoire. L'étude de la corrosion de films minces semi-conducteurs de dioxyde d'étain (SnO_2) dopé, menée au laboratoire par CACHET et FROMENT^{51,52}, met en évidence certaines différences du comportement électrochimique de ces couches, selon qu'elles sont disposées sur l'électrode d'or du quartz ou directement sur le cristal.

Par ailleurs, des études menées au laboratoire par DEVOS, GABRIELLI et TRIBOLLET⁵³ utilisent des quartz dont les deux électrodes sont en SnO_2 dopé au fluor. De telles électrodes étant transparentes dans le visible, elles permettent de coupler les mesures de la microbalance électrochimique (EQCM) avec des observations en microscopie optique (cf. figure II.11).

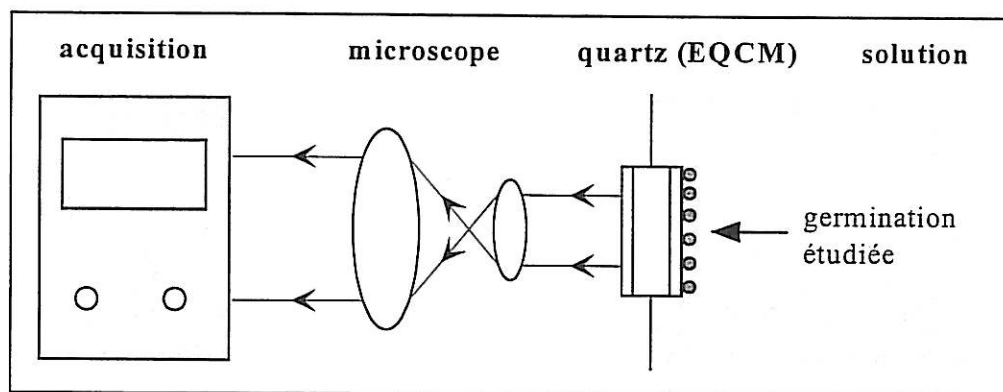


Figure II.11 : Exemple d'application des électrodes transparentes du quartz.

Compte tenu de l'existence d'un développement expérimental et la littérature ne proposant pas d'étude de l'influence de la résistivité des électrodes d'excitation du quartz sur le résonateur, nous avons jugé pertinent de nous y intéresser.

4.1 - Circuit équivalent du résonateur à électrodes résistives

Nous supposons que l'épaisseur des électrodes est négligeable devant le diamètre du disque d'électrode et les largeur et longueur des pattes de connexion de ces disques, ce qui est toujours vérifié dans la pratique. Dans ce cas, la résistance des électrodes selon la normale au plan du quartz est négligeable devant la résistance perçue par le courant traversant une section droite de l'électrode dont l'une des dimensions est l'épaisseur. Les résistances R_{e1} et R_{e2} des électrodes peuvent donc être considérées comme extérieures aux branches dynamique et statique du circuit initial (cf. Fig. II.12-a).

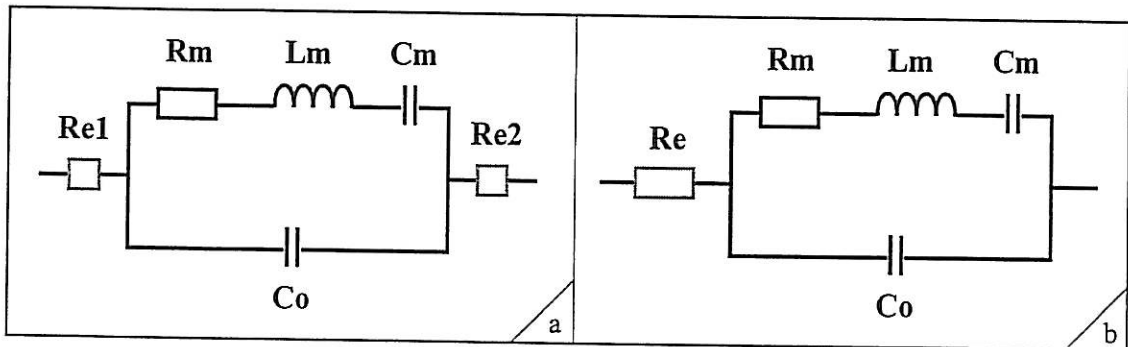


Figure II.12 : Obtention du schéma équivalent du résonateur à électrodes résistives.

D'un point de vue pratique, un analyseur d'impédance ne peut dissocier les deux résistances R_{e1} et R_{e2} , puisque connectées en série. Elles peuvent donc être représentées par une résistance unique R_e égale à la somme $R_{e1} + R_{e2}$ (cf. Fig. II.12-b).

4.2 - Etude de l'admittance électroacoustique :

L'impédance \bar{Z}_q et l'admittance \bar{Y}_q associées à ce circuit équivalent sont données par (cf. Ch. I, Eq. 14) :

$$\bar{Z}_q(\omega) = R_e + \frac{1}{jC_o\omega + \frac{1}{R_m + jX_m(\omega)}} \quad \text{et} \quad \bar{Y}_q = 1/\bar{Z}_q \quad (\text{Eq. 1})$$

Considérons un quartz ayant au moins une électrode résistive. Supposons que l'admittance de ce quartz ait été mesurée par un analyseur d'impédance. Le fichier expérimental contient les valeurs mesurées des parties réelle et imaginaire de l'admittance à diverses fréquences. Ce fichier peut être traité ensuite en utilisant l'un ou l'autre des deux circuits équivalents à disposition. La question posée est de savoir comment se traduit l'existence de la résistance d'électrode dans les valeurs des composants du circuit qui ne tient pas compte de celle-ci.

Expérimentalement, nous avons observé que la résistance d'électrode venait s'ajouter à la résistance dynamique, lorsque le modèle ne prévoit pas cette résistance R_e . Donc, le calcul des paramètres perçoit ce terme résistif comme une partie de la résistance dynamique. Et le calcul de la résistance dynamique est alors faussé et conduit à une surestimation du paramètre R_m . Cette erreur est logique car électriquement, les deux résistances sont de même nature, même si leurs significations physiques sont totalement différentes. Afin de comprendre cette erreur d'interprétation, nous considérerons un quartz à 6 MHz ayant les caractéristiques suivantes :

$$C_m = 13 \text{ fF} , L_m = 54 \text{ mH} , C_p = 8 \text{ pF} , R_m = 200 \Omega \quad \text{et} \quad R_e = 100 \Omega.$$

La figure II.13 représente les parties réelle et imaginaire des admittances calculées dans les conditions suivantes :

- $Y(R_m+R_e)$: admittance obtenue par le modèle n'incluant pas la résistance d'électrode, en supposant que cette résistance s'ajoute à la résistance dynamique lors de l'ajustement des paramètres. R_m+R_e devient une résistance dynamique apparente.
- $\bar{Y}(R_m, R_e)$: admittance obtenue par le nouveau modèle qui dissocie résistance d'électrode et résistance dynamique.
- $Y(R_m)$: admittance d'un quartz de mêmes caractéristiques mais de résistance d'électrode nulle.

Les courbes associées à $Y(R_m)$ (quartz à électrodes conductrices) montrent que la résistance d'électrode ne peut être ignorée car elles s'éloignent de façon importante des deux cas où l'électrode est résistive. Les courbes associées à $Y(R_m+R_e)$ et $\bar{Y}(R_m, R_e)$ sont très proches l'une de l'autre. Ceci explique pourquoi la résistance d'électrode est assimilée à une partie de la résistance dynamique par la procédure d'ajustement basée sur le modèle ne prévoyant pas R_e .

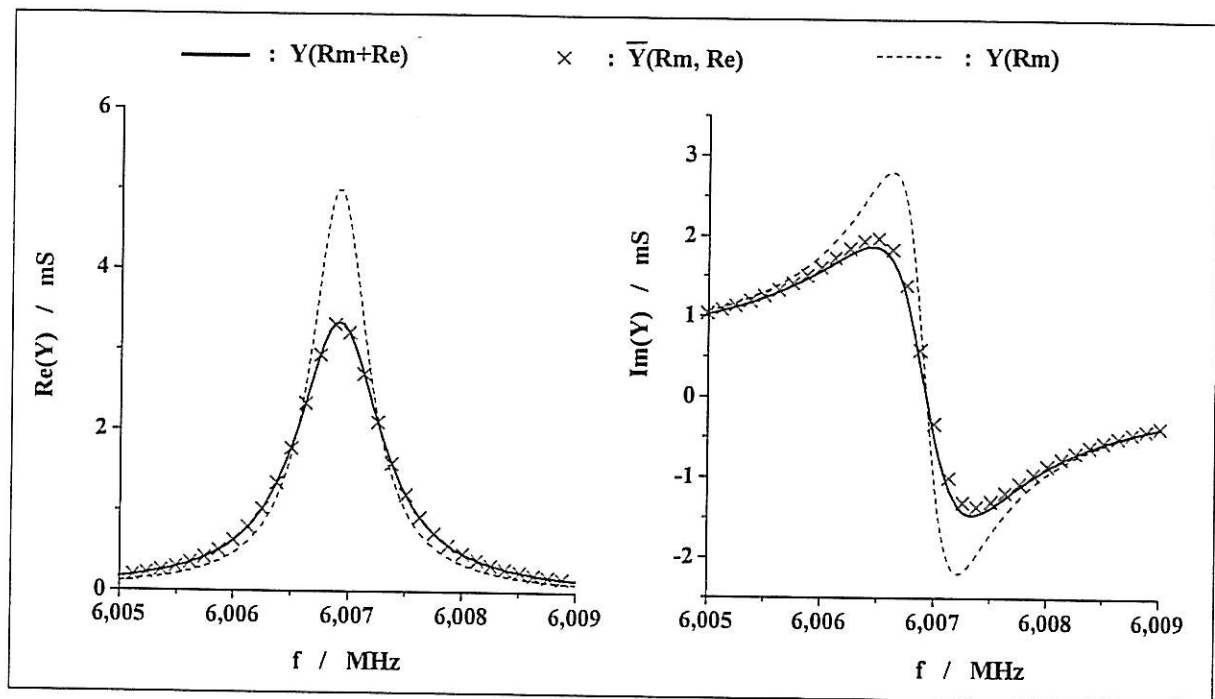


Figure II.13 : Admittance du quartz en fonction des modèles.

Le premier modèle perçoit donc une résistance dynamique de 300Ω . En introduisant la résistance R_e dans le modèle, il s'agit donc d'obliger la procédure d'ajustement à extraire de R_m , la part R_e liée en réalité à la conductivité faible de l'électrode. L'intérêt scientifique du nouveau modèle vient de ce qu'il peut être très utile de suivre de manière précise, au cours d'une expérience, l'évolution de la résistance de l'électrode, notamment lors de l'étude de la corrosion sur les films en SnO_2 , ou tout simplement pour vérifier la stabilité des électrodes au cours d'une expérience.

4.3 - Cohérence du modèle pour les électrodes conductrices :

Pour être valide, le nouveau modèle proposé doit tout d'abord être compatible et cohérent avec le cas courant des électrodes parfaitement conductrices. Ceci doit être vérifié. En dépit de leur trivialité apparente, les résultats présentés dans ce paragraphe sont d'une importante capitale pour valider le modèle incluant la résistance d'électrode.

Il s'agit de vérifier que, lors d'un dépôt métallique réalisé sur une électrode d'or, donc parfaitement conductrice, la valeur que prend la résistance R_e reste quasi constante et négligeable.

Dans le modèle précédent, la capacité statique était le seul paramètre invariant lors d'un dépôt, ce qui traduit qu'elle est totalement indépendante de l'effet piézoélectrique. Elle ne dépend en effet que du caractère diélectrique du quartz. La même invariance doit être constatée expérimentalement pour la résistance d'électrode, qui rend compte de la conductivité de l'électrode et est dissociée, elle aussi, de l'effet piézoélectrique. Dans le cas contraire, l'ajustement des paramètres serait en échec et le modèle ne serait pas adapté à la représentation du résonateur. Les expériences de validation du modèle présentées ici furent réalisées sur des quartz de fréquence 6 MHz.

• **Influence du film métallique et du courant de dépôt :**

La résistance d'électrode R_e dans l'air a été observée durant le dépôt électrochimique de différents métaux, à différents courants, réalisé sur l'une des électrodes d'or du quartz. La figure II.14 présente l'évolution de la fréquence série et de la résistance d'électrode pour le cuivre (Cu), le nickel (Ni) et le palladium (Pd), pour des densités de courant respectivement égales à 8 mA/cm^2 , 16 mA/cm^2 et $1,25 \text{ mA/cm}^2$.

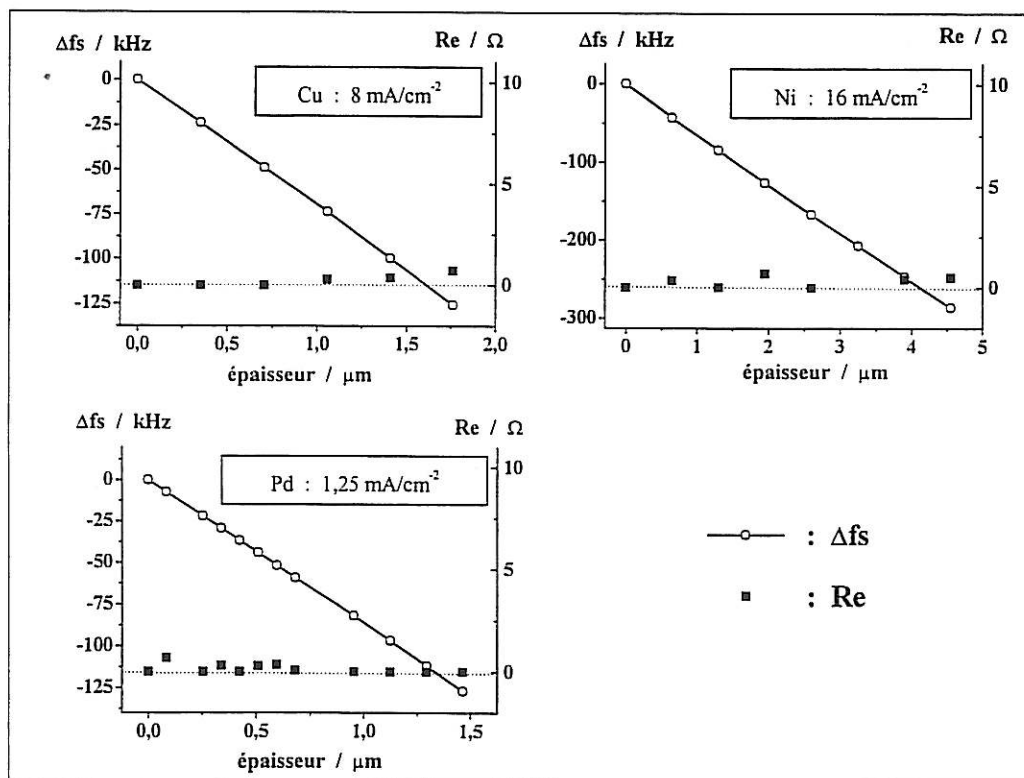


Figure II.14 : Evolution dans l'air de la résistance d'électrode et de la fréquence série pour trois dépôts de nature différente.

Dans les trois cas présentés, la résistance d'électrode conserve tout au long de la croissance du film une valeur inférieure à 1Ω , donc négligeable, indépendamment de la nature chimique du métal et du courant de dépôt. En comparaison, la résistance dynamique initialement de 30Ω environ, augmenta fortement (jusqu'à 180Ω pour le nickel).

La résistance d'électrode, comme la capacité statique, n'eut pas d'évolution significative. Ce comportement de la résistance d'électrode est donc conforme à l'hypothèse selon laquelle le film métallique n'influe, ni par sa nature, ni par ses conditions de dépôt, sur ce paramètre.

- **Influence des contraintes internes aux électrodes :**

Des études rapportées par la littérature^{47,48} démontrent que les grandeurs dépendant de l'effet piézoélectrique (f_s , R_m , L_m , C_m) sont sensibles de manière significative à la présence de contraintes au sein des électrodes du quartz. Cette sensibilité aux contraintes est explicable par la modification des grandeurs élastiques qui régissent la propagation de l'onde ultrasonore. La capacité statique, comme précédemment, y est insensible, car indépendante des caractéristiques de l'onde électroacoustique. Nous avons donc également utilisé ce critère pour démontrer autrement que la résistance d'électrode était indépendante de l'effet piézoélectrique.

Nous avons effectué différents dépôts de nickel sur l'une des électrodes d'or du quartz. Des composés organiques ont été ajoutés aux solutions de dépôt afin d'obtenir des champs de contrainte différents au sein des films de nickel. La faible épaisseur de ces films et l'importance des contraintes qu'ils subissent garantissent la présence de contraintes également au sein de l'électrode d'or (les champs de contraintes trop élevés ont par exemple conduit au décollement de l'électrode d'or du quartz, ce qui démontre la transmission à cette dernière des contraintes présentes dans le film de nickel).

Nous considérerons trois dépôts de nickel réalisés à partir de bain de WATTS à $50 \text{ }^\circ\text{C}$, dont l'un contient de la saccharine (8 mM) détendant le film, un second du butyne diol (5 mM) contractant le film et le troisième étant exempt d'additif (en fait les trois solutions contiennent des traces de dodecylsulfate de sodium évitant la formation de bulles d'hydrogène risquant de rendre le dépôt non uniforme). La densité de courant de dépôt fut dans les trois cas égale à 16 mA/cm^2 .

La figure II.15 présente l'évolution dans l'air de la fréquence série et de la résistance d'électrode au cours des dépôts.

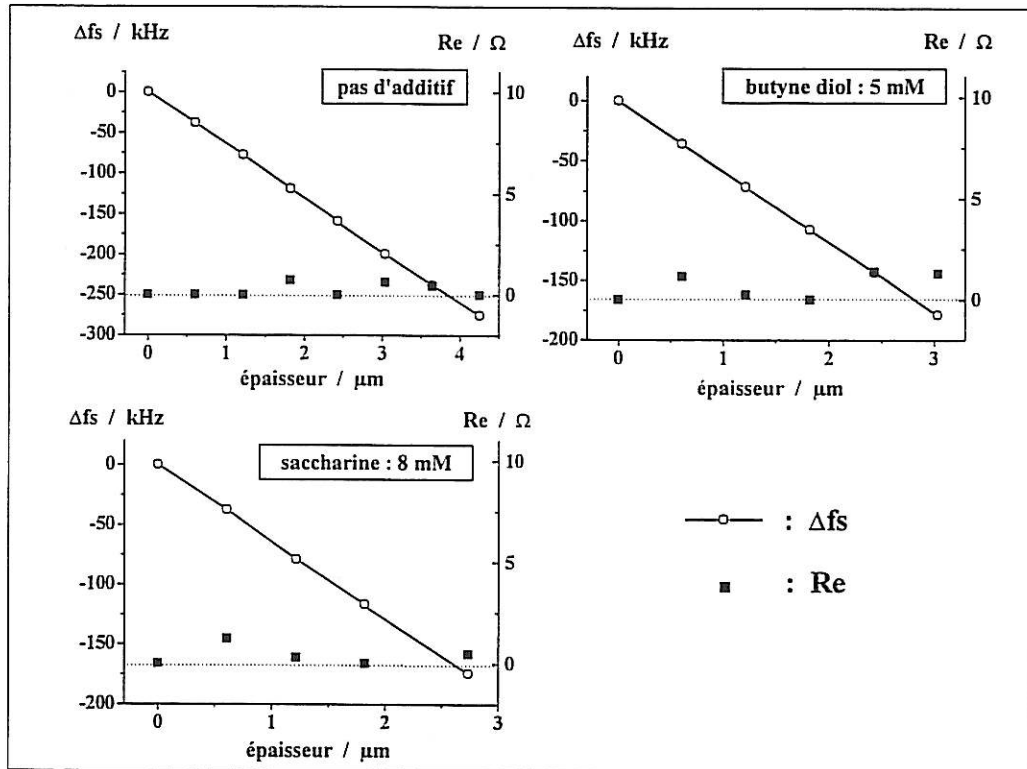


Figure II.15 : Evolution dans l'air de la résistance d'électrode et de la fréquence série pour trois dépôts de nickel d'état de contrainte différent.

Comme précédemment, la valeur de la résistance d'électrode ne présente pas de variation significative et reste négligeable. Elle est donc bien indépendante des caractéristiques électroacoustiques du résonateur.

4.4 - Electrodes de dioxyde d'étain – étude dans l'air :

Le dioxyde d'étain (SnO_2) est un matériau semi-conducteur permettant la réalisation d'électrodes transparentes pour le spectre optique. Son dopage par le fluor permet d'atteindre de faibles résistances électriques. Nous avons remplacé sur différents quartz l'une des électrodes d'or par une électrode de SnO_2 . Afin d'obtenir des valeurs différentes de la résistance d'électrode, nous avons réalisé des dépôts d'épaisseurs différentes et numéroté les quartz. La courbe II.16 présente d'une part la résistance (R_5) mesurée sur l'électrode entre deux pointes espacées de 5 mm (choix arbitraire mais qui

permet de classer les quartz selon la résistivité de leur électrode semi-conductrice), l'une étant placée au centre du disque, l'autre sur la patte d'arrivée du courant. D'autre part, nous avons représenté l'estimation (R_e) de la résistance de ces mêmes électrodes obtenue par la mesure de l'admittance.

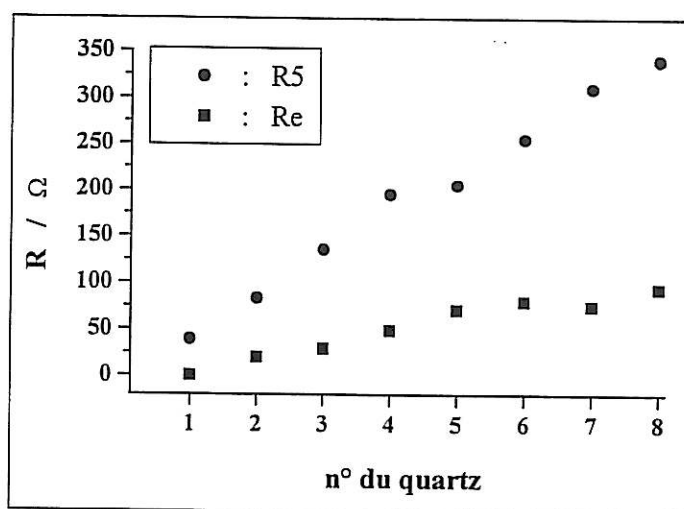


Figure II.16 : Estimation dans l'air de la résistance des électrodes de SnO_2 .

Il est évident que les deux techniques d'estimation ne peuvent conduire aux mêmes résultats, car tout simplement elles ne mesurent pas la même grandeur. Les charges électriques n'empruntent pas le même chemin lors de la mesure entre deux pointes et la mesure d'admittance électroacoustique. Mais il n'existe pas de méthode exacte permettant de connaître la résistance effectivement perçue par les charges lors de l'excitation du quartz. La mesure entre deux pointes a pourtant l'avantage de permettre de classer par ordre de résistance les différents quartz. Il apparaît que les estimations de la résistance d'électrode R_e par la mesure d'admittance électroacoustique suivent de manière satisfaisante le classement obtenu. Les deux techniques perçoivent en effet la même résistivité, celle du film de SnO_2 , mais la géométrie des chemins étant différente les résistances le sont. Il apparaît donc que les deux courbes doivent être affines, avec un facteur de proportionnalité régi par la différence de géométrie. Cette première série de mesures est donc cohérente.

A défaut de pouvoir disposer d'une autre méthode, nous admettrons que la mesure électroacoustique dans l'air conduit à la valeur de la résistance effectivement perçue par les charges lors de l'excitation du quartz.

4.5 - Electrodes de dioxyde d'étain – étude dans une huile siloxane :

La validité du modèle doit enfin être vérifiée en milieu liquide. Nous avons choisi de réaliser cette étape en utilisant un milieu non conducteur. Ce choix se justifie par l'apparition, dans les milieux conducteurs, de phénomènes acoustoélectriques complexes (modification du champ électrique à la surface de l'électrode, interactions électrostatiques...), qui influent légèrement sur les mesures des paramètres du circuit équivalent du résonateur. La validation d'un modèle de résonateur à quartz en milieu liquide conducteur suppose la compréhension et la description exacte de ces phénomènes électriques supplémentaires. Or la littérature, si elle rapporte l'existence de ces phénomènes et leur étude empirique, échoue à l'heure actuelle à en donner une représentation analytique susceptible d'être introduite dans un modèle. L'écart sur les mesures entre les deux types de milieux est généralement très faible et négligeable. En choisissant un milieu non conducteur, une huile siloxane, nous avons souhaité obtenir une précision de mesure supérieure à celle que nous aurions obtenue dans un liquide conducteur.

Par ailleurs, l'huile choisie a l'avantage d'être relativement visqueuse (4,5 fois plus que l'eau). Elle amortit donc fortement le quartz et conduit à des valeurs élevées de la résistance dynamique. Ceci nous permet donc d'observer dans quelle mesure la procédure informatique de traitement des mesures est capable d'extraire du fichier expérimental une résistance d'électrode de quelques dizaines d'ohms « dissimulée » parmi une résistance dynamique supérieure à 1 k Ω .

Nous avons mesuré la résistance d'électrode R_e , dans l'air puis dans l'huile, de différents quartz ayant une électrode d'or et une électrode en SnO₂. La valeur de la résistance R_e ne dépend pas du milieu et le traitement informatique basé sur le modèle proposé doit rendre compte de cette invariance. Nous ne nous intéressons qu'à l'écart entre les deux valeurs, et à l'évolution de cet écart lorsque la résistance dynamique dans l'huile augmente.

La figure II.17 présente les résultats obtenus sur une seconde série de quartz. En dépit de la disposition choisie, nous signalons que le lien entre R_e et R_m n'est d'aucun intérêt ici (il fait intervenir l'épaisseur et la structure des électrodes de SnO₂), mais que seul importe l'écart entre les valeurs dans l'air et dans l'huile de la résistance d'une même électrode, et l'évolution de cet écart en fonction de R_m .

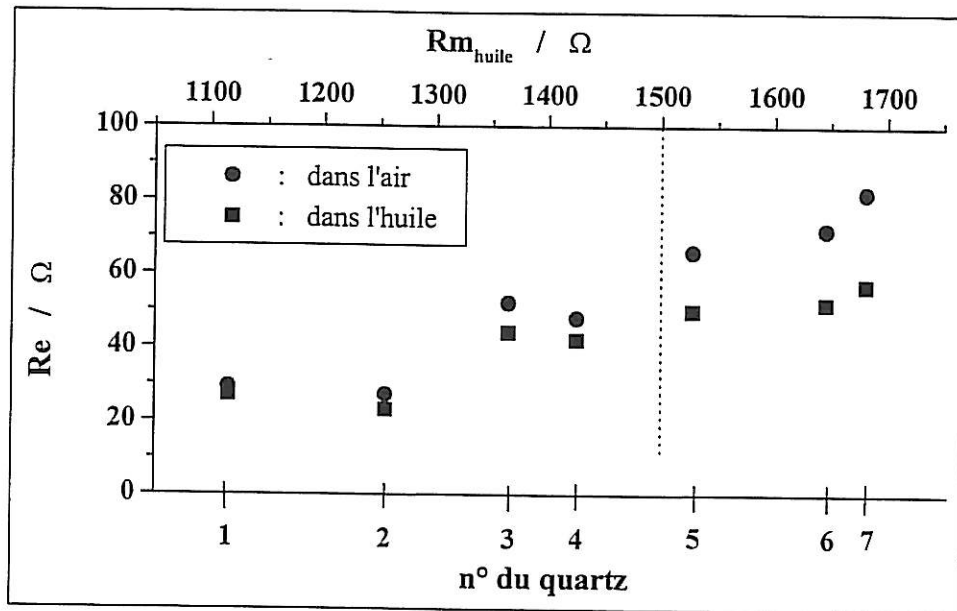


Figure II.17 : Comparaison des valeurs mesurées dans l'air et dans l'huile pour la résistance d'électrode.

Les résultats obtenus appellent à distinguer deux aspects distincts du calcul des paramètres du circuit équivalent : la justesse du modèle et les performances du traitement informatique. Il apparaît clairement que la procédure de calcul perd en précision lorsque le quartz est fortement amorti. Ce fait est aisément compréhensible si l'on se souvient qu'il s'agit d'extraire de la résistance dynamique apparente, qui dans le cas présent atteint des valeurs élevées dans l'huile, quelques dizaines d'ohms correspondant en réalité à la résistance de l'électrode. L'écart entre les estimations dans l'air et dans l'huile croît donc à mesure que la résistance dynamique augmente, parce que le calcul perd en précision (ce raisonnement repose sur l'hypothèse très vraisemblable que les valeurs estimées dans l'air sont les plus exactes).

Mais cette imprécision lors du calcul informatique est indépendante de la justesse du modèle. La concordance des estimations de R_e pour les valeurs les plus faibles de R_m confirme la validité du modèle proposé. L'introduction de la résistance d'électrode dans le circuit équivalent traduit, avec justesse, le comportement électronique du quartz dans l'air et dans les milieux liquides non conducteurs. Nous signalons que dans les liquides conducteurs, la résistance d'électrode estimée dans le liquide peut fluctuer de quelques ohms autour de la valeur estimée dans l'air. Nous n'avons pas souhaité nous intéresser d'avantage à ces milieux, car l'influence de la conductivité du liquide sur les autres paramètres du circuit équivalent n'est pas, au regard de la littérature, totalement élucidée.

5 - Conclusion :

Ce chapitre a présenté, à travers différents exemples, l'emploi et l'utilité de la mesure de l'admittance électroacoustique. Il a présenté en détails la procédure de calcul des paramètres du circuit équivalent du quartz, et l'étude du cas des électrodes excitatrices résistives a mis en évidence les performances et certains points faibles de cette procédure.

Nous avons par ailleurs vérifié, dans un cas simple, que la sensibilité du quartz en dissolution est également constante, ce qui justifie la volonté de réaliser un capteur de corrosion.

Forts de cette première étude du comportement du quartz, nous avons ensuite entièrement consacré notre attention à la réalisation du capteur, dont rendent compte les chapitres suivants.

INDEX DES FIGURES ET TABLEAUX DU CHAPITRE II

Figures :

Fig. II.1	: Mesure de l'admittance électroacoustique	p 46
Fig. II.2	: Représentation de NYQUIST de l'admittance	p 47
Fig. II.3	: Procédure de traitement informatique des données expérimentales	p 49
Fig. II.4	: Principe de calcul de ARIANE représenté sur un paramètre	p 49
Fig. II.5	: Domaine expérimentale de validité de la loi de SAUERBREY pour un quartz à 6 MHz	p 51
Fig. II.6	: Evolution de la résistance dynamique au cours du dépôt de cuivre	p 52
Fig. II.7	: Evolution de la capacité statique au cours du dépôt de cuivre	p 53
Fig. II.8	: Evolution de l'inductance dynamique au cours du dépôt de cuivre	p 54
Fig. II.9	: Evolution de la capacité dynamique au cours du dépôt de cuivre	p 55
Fig. II.10	: Evolution de la fréquence série et de la résistance dynamique au cours de la dissolution du cuivre à courant constant	p 57
Fig. II.11	: Exemple d'application des électrodes transparentes du quartz	p 58
Fig. II.12	: Obtention du schéma équivalent du résonateur à électrodes résistives	p 59
Fig. II.13	: Admittance du quartz en fonction des modèles	p 61
Fig. II.14	: Evolution dans l'air de la résistance d'électrode et de la fréquence série pour trois dépôts de nature différente	p 62
Fig. II.15	: Evolution dans l'air de la résistance d'électrode et de la fréquence série pour trois dépôts de nickel d'état de contrainte différent	p 64
Fig. II.16	: Estimation dans l'air de la résistance des électrodes de SnO ₂	p 65
Fig. II.17	: Comparaison des valeurs mesurées dans l'air et dans l'huile pour la résistance d'électrode	p 67

1 - Introduction

Le premier objet de ce chapitre est de présenter en détails la technique de collage réalisant l'assemblage du cristal de quartz et de l'échantillon de métal massif dont nous souhaitons étudier la réactivité en milieu aqueux acide. Il fournira également la caractérisation électroacoustique détaillée de la structure assemblée obtenue.

Dans un premier temps, nous exposerons les aspects généraux de l'assemblage de deux matériaux par collage et indiquerons les impératifs plus particuliers liés directement à l'application de notre étude. Nous présenterons ensuite l'instrument que nous avons conçu pour réaliser la structure assemblée, instrument qui permet à la fois le positionnement de l'échantillon sur le quartz, et qui exerce la pression nécessaire au cours de la polymérisation de la colle. Le protocole de collage sera exposé en détails et chacune de ces étapes justifiée. Enfin, l'étude précise de la réponse électroacoustique de la structure assemblée sera présentée, ainsi que l'étalonnage de cette dernière, c'est-à-dire, la détermination de sa sensibilité en fréquence face à un changement de masse de l'échantillon.

Quatre métaux massifs différents ont été collés sur des quartz : le fer pur, le mumétal (alliage de nickel, cf. Ch. VI) et deux aciers inoxydables. Nous n'avons pas systématiquement présenté les résultats obtenus dans chacun de ces quatre cas, lorsque nous avons jugé que leur juxtaposition n'apporterait rien. Ainsi, de nombreux aspects développés sont illustrés à l'aide de l'exemple d'un seul métal, lorsque la nature chimique du métal n'intervient pas dans la généralité du résultat présenté. Dans le cas contraire, nous signalerons la perte de généralité et fournirons les résultats particuliers.

2 - Généralités sur le collage

2.1 - Définitions ⁵⁴:

- **collage :**

Le collage consiste à créer un lien solide entre deux substrats par l'intermédiaire d'une substance adhérent, grâce à ses propriétés physico-chimiques, sur chacun des substrats individuellement. Dans l'application objet de nos études, le joint de colle est à considérer comme un matériau propre qui, à travers ses propriétés physiques et sa géométrie, participe de manière capitale au résonateur à quartz.

- **cohésion :**

La cohésion est une propriété du joint de colle seul. Elle se réfère à l'aptitude de la colle à former, après durcissement, un matériau solide, homogène et dont les particules sont liées sous l'action de forces intermoléculaires d'attraction (forces de Van der WAALS) ou par la réticulation des molécules de polymères entre elles. De la cohésion dépendent étroitement la résistance mécanique et les caractéristiques viscoélastiques du joint de colle. La cohésion est déterminée par la nature des composants de la colle, les proportions de leur mélange, et de manière importante, par les conditions expérimentales (température, pression et durée de cuisson, contaminations chimiques...).

- **adhésion :**

L'adhésion caractérise la force de liaison à l'interface colle / substrat. Elle est réalisée par les forces d'adsorption et d'attraction (forces de Van der WAALS et liaisons covalentes). Ces dernières forces ont une distance d'action nettement inférieure à la profondeur de rugosité de la surface du substrat. Pour cette raison, l'adhésif doit pénétrer dans les aspérités et mouiller toute la surface. L'adhésion dépend des propriétés physico-chimiques de la surface du substrat et de la colle.

- **mouillabilité :**

La mouillabilité d'un liquide par rapport à un substrat désigne l'aptitude du liquide à se répandre sur la surface du substrat sous les seules forces de gravité et de pression. Un liquide ne mouille correctement une surface solide que si son énergie de surface (γ_L) est inférieure à celle du substrat (γ_S). On caractérise habituellement la mouillabilité au moyen de l'angle de contact (α) du liquide sur le substrat (figure III.1-a). Plus l'angle de contact est faible, plus grande est la mouillabilité et meilleure sera l'adhésion. Indiquons enfin que l'angle de contact est lié aux énergies de surface par l'équation de YOUNG :

$$\gamma_S - \gamma_{LS} - \gamma_L \cdot \cos(\alpha) = 0$$

où γ_{LS} désigne l'énergie de surface à l'interface liquide/solide.

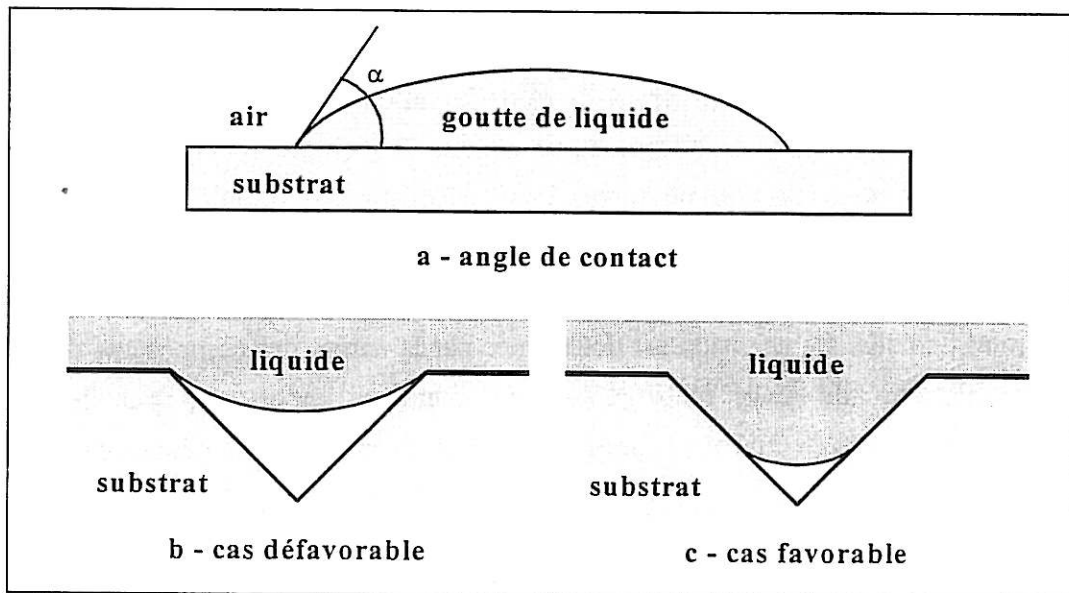


Figure III.1 : Mouillabilité.

2.2 - Préparations des surfaces à assembler et de la colle

Un collage optimal nécessite de traiter les surfaces des substrats à assembler. Ce traitement a deux fonctions principales : le nettoyage des surfaces et l'augmentation de la mouillabilité de la colle sur le substrat en modifiant l'état de surface de celui-ci.

- **nettoyage :**

Le nettoyage doit conduire, dans un premier temps, à l'élimination de toutes les graisses en surface. Ceci est généralement obtenu à l'aide de solvants organiques (acétone, éthanol,...). L'immersion dans un solvant, dans une cuve à ultrasons réalise de plus l'élimination des poussières et résidus divers incrustés sur la surface.

- **augmentation de la mouillabilité :**

Il existe diverses méthodes destinées à augmenter la mouillabilité du liquide sur le substrat. Le choix de la méthode dépend de la nature des matériaux à coller et de l'adhésif. Dans le cas des métaux, une méthode courante consiste à oxyder la surface du métal après un premier nettoyage. Cette couche d'oxyde élève l'énergie de surface du métal et abaisse l'angle de contact de la colle. Dans certains cas, il peut être judicieux d'augmenter la rugosité de la surface par polissage, afin d'accroître la surface effective de contact colle / substrat. Dans d'autres cas, le dépôt d'une substance organique sur le substrat peut également augmenter ou créer l'adhésion de la colle sur le substrat.

- **préparation de la colle :**

L'homogénéité du joint de colle influe de manière importante sur sa cohésion et donc sur sa résistance mécanique. Par exemple, pour les colles bi-composants, il est important de veiller à l'homogénéité de chaque constituant avant le mélange, puis à celle du mélange avant la polymérisation. Ces opérations peuvent introduire dans la colle de nombreuses bulles d'air, qu'il est impératif d'évacuer pour garantir au joint de colle une bonne cohésion.

2.3 - Impératifs liés à l'application

La figure III.2 présente les lieux responsables des principales pertes énergétiques subies par l'onde ultrasonore dans la structure assemblée. L'évolution de l'énergie de l'onde est schématisée pour un parcours à partir de la face libre du quartz jusqu'à la face

extérieure de l'échantillon métallique. Les pertes énergétiques ont principalement lieu à l'intérieur du joint de colle (1) et aux deux interfaces colle / substrat (2) et (3).

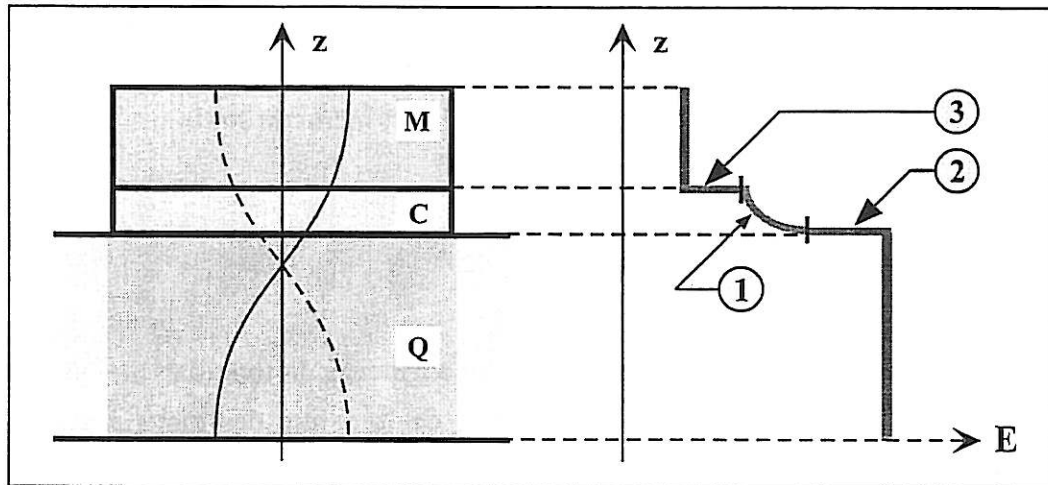


Figure III.2 : Pertes énergétiques dans la structure assemblée.

- **le joint de colle (1):**

Le premier impératif est la rigidité de la colle après durcissement. Plus précisément, la colle doit, autant que possible, ne pas absorber l'onde acoustique se propageant du quartz vers la rondelle métallique. La colle doit donc être la moins visqueuse possible. L'épaisseur du joint correspond à la longueur sur laquelle l'onde est partiellement absorbée par la colle. Nous avons donc cherché à minimiser cette épaisseur. Il est à signaler aussi que plus le film est mince, plus l'onde devient sensible à d'éventuels défauts ponctuels ou géométriques du joint de colle.

Par ailleurs, toute discontinuité des propriétés physiques du joint de colle est responsable de la diffraction de l'onde acoustique. Ces discontinuités sont essentiellement de deux types : les impuretés s'étant introduites dans la colle (poussières,...) et les bulles d'air. La diffraction qu'elles occasionnent induit une perte énergétique supplémentaire pour le mode de vibration sur lequel nous travaillons (cisaillement d'épaisseur), et peut entraîner l'apparition de modes parasites.

Le joint de colle doit donc être rigide, d'épaisseur aussi fine que possible, peu absorbant et exempt de bulles d'air ou de poussières.

- **les interfaces colle / substrat (2) et (3) :**

Ces interfaces présentent trois difficultés importantes. La première est chimique : elles sont le lieu de l'adhésion de la colle sur le substrat. La seconde est acoustique : elles sont des surfaces de discontinuité de l'impédance acoustique et peuvent donc constituer des dioptrés acoustiques sur lesquels une partie de l'énergie du mode se réfléchit. Des ondes stationnaires correspondant à la réflexion sur ces dioptrés peuvent engendrer d'autres fréquences de résonance auxquelles l'oscillateur pourrait être sensible. Enfin, elles présentent une difficulté technologique : ces interfaces ne doivent pas piéger de bulles d'air au cours de l'assemblage.

La colle doit donc présenter une très bonne adhésion à la fois sur l'échantillon métallique et sur l'électrode du quartz. Son impédance acoustique doit être proche de celle des deux substrats. La technique de collage doit éviter le piégeage de bulles d'air lors de l'assemblage.

- **le parallélisme des surfaces :**

Théoriquement, le parallélisme des surfaces de la rondelle avec celle du quartz est requis pour la génération du mode d'onde stationnaire correspondant au cisaillement d'épaisseur. Toutefois, expérimentalement, nous n'avons jamais rencontré de situation pour laquelle le parallélisme aurait été la cause d'un échec de collage.

Il est donc probable que le parallélisme des surfaces ne soit pas une contrainte sévère et qu'un écart léger permette encore l'établissement du mode souhaité.

3 - Presse d'assemblage

3.1 - Fonctions :

Nous avons décidé de réaliser une presse pour l'assemblage du quartz et de la rondelle. Notre objectif fut de répondre à plusieurs impératifs technologiques, en attribuant à cette presse deux fonctions essentielles. Premièrement, elle doit réaliser l'ajustement en position de la rondelle par rapport au disque de l'électrode active. Deuxièmement, la presse doit appliquer, durant la polymérisation de la colle, une pression réglable et reproductible d'un collage à l'autre. Enfin, elle doit pouvoir être utilisée dans une enceinte de température proche de 100°C (pour la cuisson de la colle), sans endommager, lors de sa dilatation, le quartz, la rondelle ou le film de colle.

3.2 - Plans techniques et fonctionnement :

La conception de la presse est exposée par la figure III.3. La figure III.3-a indique la localisation de la chambre à l'intérieure de laquelle a lieu le collage de la rondelle (M) sur le quartz (Q). La figure III.3-b permet de distinguer les différents composants de la presse. La presse assemblée mesure environ 20 cm de haut et 5 cm de large.

Le corps (0), le bouchon supérieur (1), le bouchon inférieur (2) et le piston (3) de la presse ont été réalisés en laiton, au tour et ont une symétrie de révolution. La pression réglable est obtenue au moyen d'un ressort (4) en acier. La compression de ce ressort exerce une force sur la rondelle métallique (M) par l'intermédiaire du piston (3). Cette compression s'obtient en vissant le bouchon supérieur (1). Le pas de vis de ce bouchon est de 1 mm en translation pour 1 tour. Le bouchon (1), ainsi que le corps (0) de la presse sont gradués afin de contrôler la compression.

Il est impératif que la rotation du bouchon supérieur (1) ne soit pas transmise au piston (3). En effet, lors de l'ouverture ou de la fermeture de la presse, la rotation de la rondelle pourrait induire d'importantes forces de cisaillement au sein du film de colle qui dégraderaient ce dernier. Par ailleurs, le piston pourrait également endommager la surface supérieure de la rondelle. C'est pourquoi un système de billes en acier (5) annule le mouvement de rotation entre le ressort (4) et le piston (3).

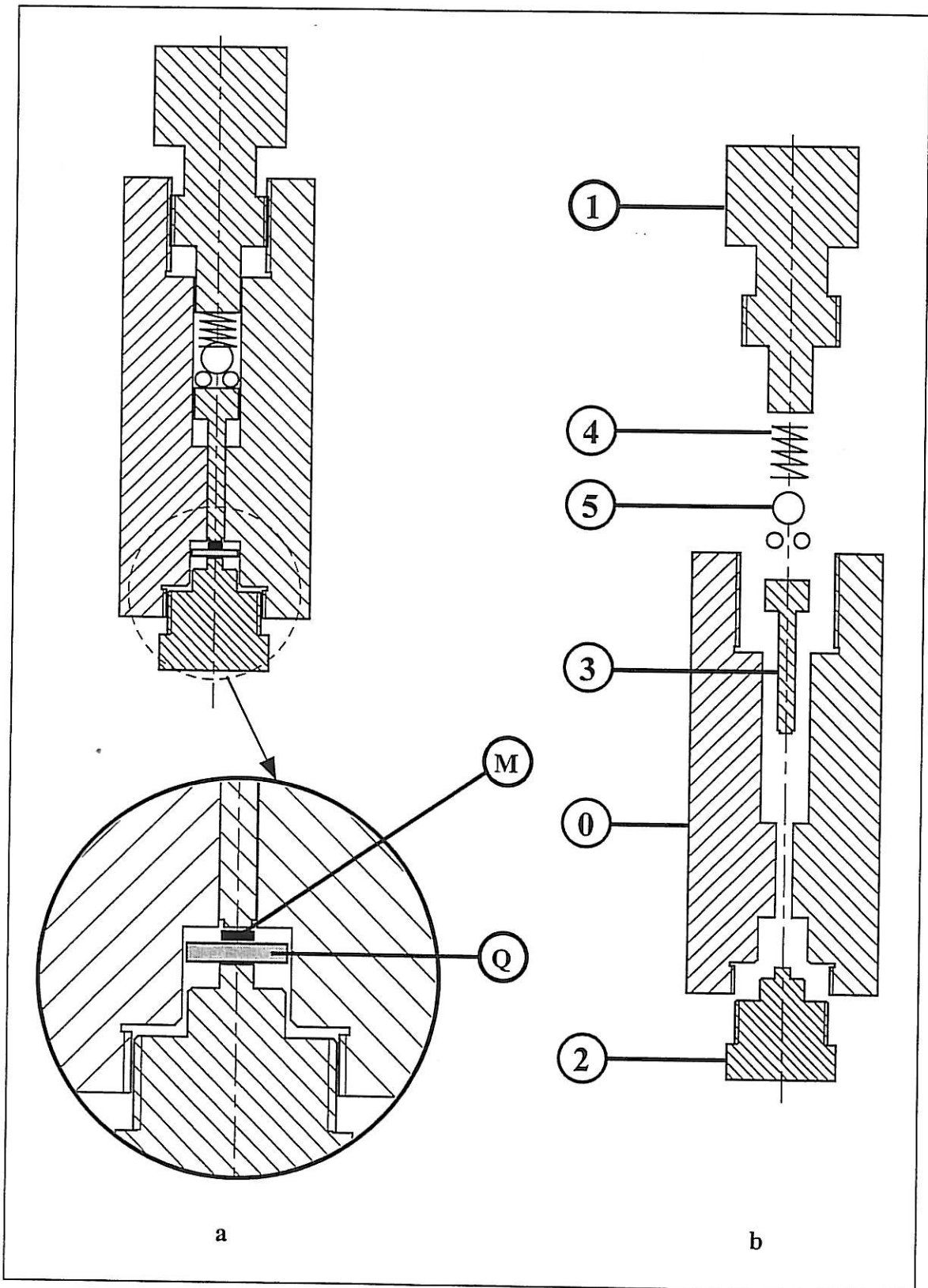


Figure III.3. : Conception de la presse d'assemblage.

La surface utile du piston a été rendue aussi plane que possible. D'elle dépend en partie, mais de manière critique, l'uniformité de l'épaisseur du film de colle. Il en est de même pour le bouchon inférieur. Un support annexe pour le piston a également été réalisé afin de permettre le polissage de celui-ci. Le diamètre de la surface de contact du piston avec la rondelle est légèrement inférieur au diamètre de la rondelle. Ceci favorise l'évacuation du surplus de colle dû à la pression appliquée.

Le positionnement de la rondelle par rapport au quartz est garanti par les dimensions du guide du piston et de la chambre dans laquelle se loge le quartz. Enfin, des trous ont été percés sur le corps afin d'accélérer le transport de chaleur de l'extérieur de la presse vers l'intérieur de la chambre d'assemblage.

3.3 - Performances :

Afin de connaître la pression appliquée, nous avons déterminé expérimentalement la raideur du ressort. Pour ce faire, nous avons comprimé le ressort à l'aide de poids de masse connue et mesuré la diminution de longueur du ressort.

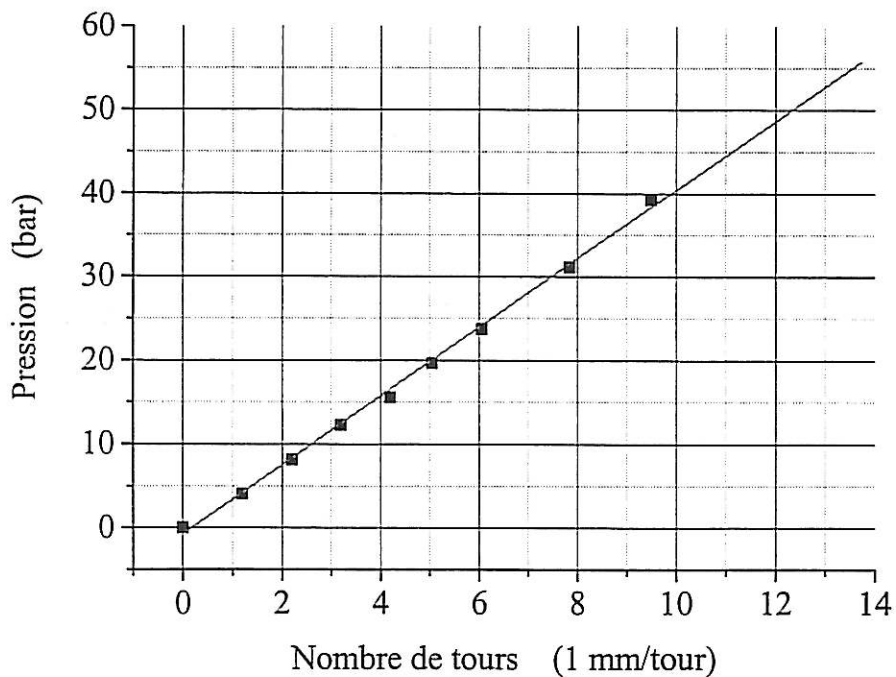


Fig. III.4 : Courbe d'étalonnage de la presse.

En considérant, dans la presse, que l'intégralité de la force exercée par le ressort s'exerce uniformément sur la section droite du joint de colle, nous obtenons la courbe d'étalonnage suivante présentée par la figure III.4. La pression maximale accessible avec la presse est de 40 bars. Cette valeur est suffisante pour notre application.

La précision du positionnement de la rondelle est élevée, puisque le centre de l'électrode et celui de la rondelle peuvent être décalés au plus de 50 μm .

4 - Méthode de collage de l'échantillon

4.1 - Technique du *spin coating*

Le but du *spin coating* (« tournette ») est de réaliser des films minces et uniformes d'une substance initialement en phase liquide sur un substrat. La mise en rotation du substrat provoque, sous l'action de la force centrifuge, l'étalement de la substance qui forme un film. L'épaisseur et le profil radial du film sont fonctions de nombreux paramètres. Outre les caractéristiques de la rotation, les propriétés physico-chimiques de la substance et du substrat sont importantes.

Le dispositif utilisé est schématisé sur la figure III.5. Le substrat est maintenu sur son support par aspiration au moyen d'une pompe à vide. Le dispositif est constitué principalement d'un moteur responsable de la rotation, de la pompe à vide, d'un appareil de contrôle permettant la sélection des vitesse, accélération et durée de rotation, et enfin, d'un support transmettant la rotation de l'axe à l'échantillon.

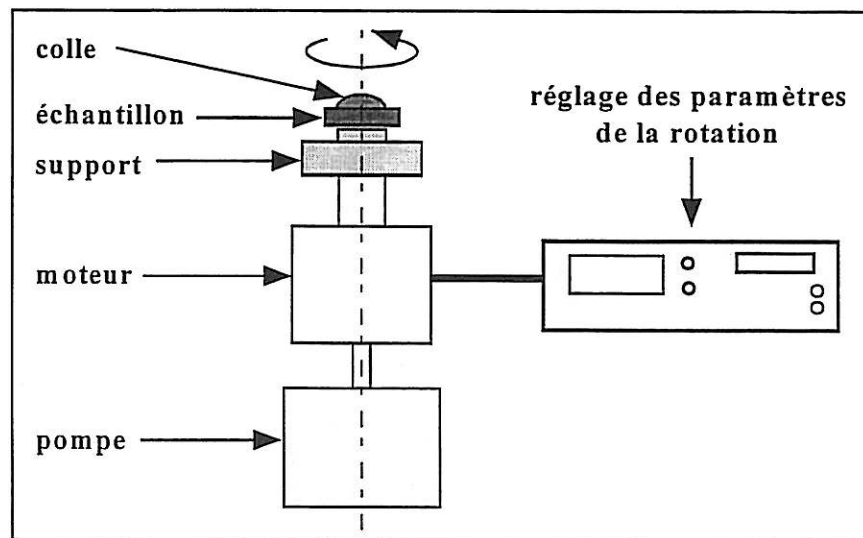


Figure III.5 : Technique du spin coating.

L'utilisation de cette technique a deux justifications. D'une part, une grande partie de la colle déposée sur la rondelle est éjectée par la forte accélération au démarrage. Ceci autorise la réalisation de films de colle très fins.

Cette éjection est nécessaire car il n'existe pas, dans le commerce, de système de microdosage suffisamment fin appliquant directement la quantité de colle correspondant au volume du joint souhaité. La viscosité du mélange avant polymérisation est en effet un obstacle majeur. D'autre part, la rotation conduit la colle à mouiller la totalité de la surface de la rondelle, alors qu'un étalement mécanique risquerait de polluer l'adhésif.

Nous ne nous servons pas de la technique du *spin coating* pour imposer la distribution radiale en épaisseur de la colle, ce qui sera justifié ultérieurement. Le support d'échantillon utilisé a été réalisé en une matière plastique (K1f) non dégradée par les solvants que nous utilisons (en particulier par l'acétone), et qui n'autorise pas de bonne adhésion avec les colles.

4.2 - Colle retenue

Différentes colles (cyano-acryliques et époxydes) furent testées. Nous nous sommes intéressés à leur adéquation quant à l'application souhaitée, et en particulier aux critères suivants : temps de durcissement, mouillabilité, atténuation des vibrations acoustiques. La colle retenue pour l'application est une colle époxyde à 2 composants, résistant à haute température et isolante. Ses caractéristiques principales sont présentées dans le tableau III.6. Elle a la référence suivante :

colle E 505 de la marque EPOTECNY®

Paramètre	Valeur
température de transition élastomérique (Tg)	110 ° C
température de dégradation	400 ° C
dureté après cuisson	85-90 Shores D
coefficient de dilatation avant Tg	60-70 $\cdot 10^{-6} / ^\circ \text{C}$
taux de charge	0 %

Tableau : III.6 : Principales caractéristiques de la colle retenue.

Au-delà de la température de transition élastomérique (T_g), les propriétés élastiques de la colle changent. Le capteur doit donc être utilisé en-dessous de cette température. Par ailleurs, tant que la température de dégradation n'est pas franchie, la transition élastomérique est réversible. La colle présente une bonne stabilité, face à un changement de température, pour ce qui est de sa géométrie, des contraintes internes et interfaciales.

Cette colle présente une dureté élevée après cuisson, ce qui est une condition nécessaire à la bonne transmission de la vibration du quartz vers la rondelle métallique. L'absence de charge (particules dures) dans la colle permet la réalisation de films sans limite de finesse de l'épaisseur.

Cette colle conserve une viscosité lui permettant d'être travaillée jusqu'à 4 heures après réunion et mélange des deux composants. Les composants non mélangés ont une durée de conservation de 1 an à température ambiante. Enfin, cette colle ne présente pas de toxicité ou danger particuliers. Les précautions habituelles dans l'usage des colles (éviter les contacts directs avec les yeux et le visage) sont suffisantes.

4.3 - Protocole de collage :

Nous avons mis au point un protocole de collage, c'est-à-dire, la succession des étapes permettant de conduire de manière reproductible à une structure assemblée quartz-colle-métal ayant les qualités acoustiques requises pour la réalisation du capteur. Les quartz utilisés eurent une fréquence initiale de 2 MHz, ce qui permet aux résonateurs de supporter des charges relativement importantes. Le protocole conduit à un collage de très bonne qualité dans le cas des quatre métaux massifs sur lesquels nous avons travaillé au cours de cette thèse, à savoir, le fer pur, le mumétal et les aciers inoxydables AISI 304 et 316 (AISI : *American Iron and Steel Institute*). Nous avons toutes les raisons de penser que ce protocole reste valide dans le cas de nombreux autres métaux. Ce protocole, comprenant 10 étapes, est le suivant :

1 - Elimination de l'or sur le disque (zone active) de l'électrode:

L'adhésion sur l'or posant de nombreuses difficultés, nous avons choisi de coller la rondelle sur la sous-couche de chrome intercalée entre le quartz et l'or. Pour

cela, l'or doit être éliminé chimiquement. Nous utilisons un mélange d'acide nitrique concentré (1/3) et d'acide chlorhydrique concentré (2/3) appelé « eau régale ». Une goutte de solution est appliquée sur le disque de l'électrode sur laquelle aura lieu le collage. Afin de protéger la patte d'arrivée du courant qui sera en contact avec les milieux corrosifs d'étude, l'or est conservé sur celle-ci.

2 - Polissage de la face libre de la rondelle :

Les échantillons métalliques ont été obtenus en découpant des disques de 4,95 mm de diamètre dans des feuilles de métal de 50 μm d'épaisseur. Cette épaisseur importante garantit à l'échantillon une structure métallurgique représentative du métal massif. Ces feuilles furent obtenues par laminage. Dans certains cas, nous avons observé que les stries parallèles et régulières à la surface de l'échantillon forment un réseau de diffraction en réflexion. La résonance de la structure peut alors s'accompagner d'un certain nombre de résonances secondaires proches de la première et qui peuvent nuire au bon fonctionnement de l'oscillateur. Pour éviter cela, il est nécessaire de polir la surface libre de l'échantillon afin de faire disparaître les traces du laminage. L'opportunité de cette étape de polissage ne dépend que de l'état de surface du matériau initial. Après le polissage, l'échantillon doit être nettoyé dans un solvant organique dans une cuve à ultrasons afin de désincruster les résidus de polissage.

3 - Traitement chimique de la face de collage de la rondelle :

Cette étape est nécessaire pour les métaux les plus inertes chimiquement afin d'augmenter la mouillabilité et l'adhésion de la colle. Dans le cas du fer et du mummétal, cette étape n'est pas utile. En revanche, pour les aciers inoxydables 304 et 316, il est nécessaire d'augmenter légèrement la rugosité de la surface de collage en la mettant en contact avec une solution d'acide chlorhydrique molaire pendant 15 minutes. Il est très souhaitable de ne pas tremper l'intégralité de l'échantillon dans l'acide afin de ne pas modifier la réactivité de la surface libre.

4 - Nettoyage :

La rondelle métallique et le quartz sont nettoyés dans un bain d'acétone (10 min dans une cuve à ultrasons), puis dans l'éthanol (5 min dans une cuve à ultrasons). L'acétone dissout très efficacement les graisses mais laisse des traces après évaporation. Ces traces disparaissent après dilution dans l'éthanol. A partir de cette étape, aucune poussière ne doit se déposer sur les surfaces à coller, et de manière générale, tout contact avec ces surfaces doit être évité.

5 - Mélange de la colle :

Il est conseillé au préalable d'homogénéiser mécaniquement la résine et le durcisseur séparément. Nous utilisons ensuite un seul support (très propre) sur lequel sont déposées et pesées les quantités prescrites de durcisseur et de résine (1 g de durcisseur pour 10 g de résine). L'ensemble est ensuite mélangé jusqu'à obtention d'une substance parfaitement homogène.

6 - Application de la colle sur la rondelle :

La colle est appliquée sur la rondelle métallique seulement, ce qui évite que l'ensemble de la surface du quartz soit recouvert de colle. Une goutte (environ 5 μ l) est déposée au centre de l'échantillon. Celui-ci est ensuite placé sur le support de la tournette. Les paramètres du *spin coating* sont les suivants : vitesse de rotation : 9500 tr/mn, durée : 10 s, accélération : 9500 tr/mn.s. A l'issue de la rotation, un film de colle très fin recouvre toute la surface de la rondelle.

7 - Evacuation des bulles d'air :

Cette évacuation est obtenue thermiquement. L'opération consiste à placer la rondelle encollée, durant 20 minutes, dans une enceinte à 50 °C, c'est-à-dire à une température supérieure à l'ambiante mais ne permettant pas une polymérisation rapide. Sous l'effet de la chaleur, les bulles d'air augmentent de volume, coalescent et remontent à la surface. Lorsque la température est suffisante, les

bulles, dont l'énergie vainc la tension superficielle de la colle, quittent l'adhésif. L'évacuation des bulles a lieu après application sur la rondelle et non immédiatement après le mélange de la colle pour deux raisons. D'une part, l'opération peut ainsi permettre l'évacuation de bulles d'air apparues au moment du dépôt de l'adhésif à l'interface colle / échantillon. D'autre part, cette étape modifie fortement la distribution radiale en épaisseur de la colle, comme le représente schématiquement la figure III.7.

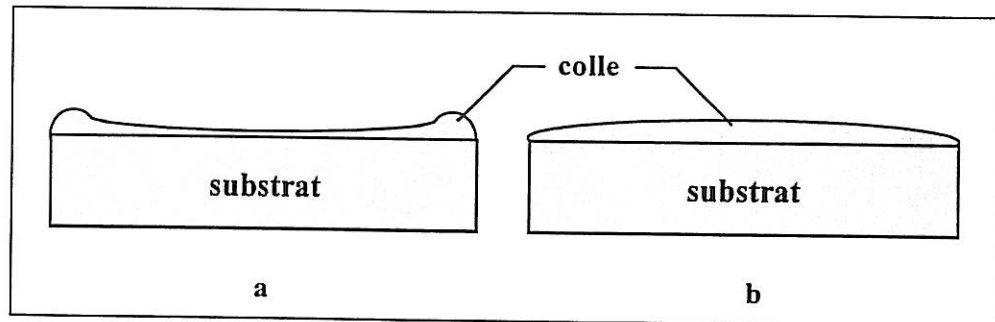


Figure III.7 : Distribution radiale en épaisseur du joint de colle avant (a) et après (b) séjour dans l'enceinte à 50 °C.

Lors du contact avec le quartz, le profil (a) conduit au piégeage d'une bulle d'air qui ne peut plus ensuite être évacuée par pression, le rebord de colle devenant étanche. Le profil (b) empêche, au contraire, la formation de cette bulle d'air. Par ailleurs, le dégazage de la colle sous vide a également été essayé. Nous avons observé qu'il n'apportait pas d'amélioration quant à la qualité finale de la structure assemblée. L'évacuation thermique des bulles est suffisante.

8 - Précuisson de la colle :

La rondelle est déposée dans la chambre du piston et repose sur celui-ci, face encollée vers le haut. Le quartz est placé dans la chambre d'assemblage, l'électrode de chrome faisant face à l'échantillon. La presse est ensuite fermée et réglée pour une pression de 40 bars avant d'être placée dans une enceinte à 80 °C pendant 40 min.

9 - Elimination de la colle superflue :

La pression appliquée lors de la précuisson permet l'évacuation de la colle superflue. Le surplus est éliminé manuellement par dissolution. Nous utilisons, pour ce faire, un papier absorbant imbibé d'acétone. Le voisinage de la rondelle, ainsi que sa surface, sont soigneusement nettoyés. Nous prenons soin, lors de cette opération relativement délicate, de ne pas dissoudre également le joint de colle en utilisant une quantité trop grande de solvant, celui-ci pouvant s'infiltrer entre l'échantillon et le quartz.

10 - Cuisson finale de la colle :

Le quartz est ensuite placé dans la chambre d'assemblage, l'échantillon faisant face au piston. La presse est fermée et réglée à nouveau pour une pression de 40 kg.cm⁻². La cuisson finale a lieu dans l'enceinte à 80°C pendant une durée minimale de 3 h.

L'épaisseur du joint de colle a pu être estimée au microscope électronique à balayage (M.E.B.). Les observations conduites sur différents assemblages quartz-colle-échantillon permettent de conclure que les films obtenus sont de l'ordre de 2 à 6 µm d'épaisseur et qu'ils ne dépassent jamais 8 µm.

Cette colle nous semble, à l'heure actuelle, la meilleure candidate pour l'application envisagée.

4.5 - Polarisation de l'échantillon :

La possibilité de polariser l'échantillon collé sur le quartz ouvre un champ vaste d'expériences et d'investigations, en couplant les mesures électrochimiques et les mesures de masse sur l'échantillon métallique. Cette possibilité autorise également de vérifier que le comportement électrochimique de la rondelle, à l'issue des différentes étapes de réalisation de la sonde, reste en accord avec celui du matériau d'origine.

A l'heure actuelle, il n'existe pas dans le commerce de colle conductrice ayant les propriétés requises pour notre application. En particulier, ces colles conductrices contiennent des particules dont le diamètre excède généralement $15 \mu\text{m}$. (Après évaporation du solvant, la conduction à travers le joint de colle est assurée par les contacts entre ces particules.) Ces particules empêchent donc l'obtention d'un joint de colle suffisamment fin. La polarisation doit donc être réalisée autrement. Nous avons donc mis au point deux méthodes permettant le contact électrique de la rondelle.

- **contact électrique interne :**

Le protocole de collage indique que la valeur conseillée pour la pression exercée durant les étapes de cuisson et précuisson est de 40 bars. Cette valeur permet d'obtenir un contact direct entre la rondelle métallique et l'électrode du quartz (sous-couche de chrome) à travers le joint de colle. Ce contact est de résistance électrique négligeable. Nous pensons qu'il a lieu entre les sommets de la surface du quartz rugueux et les aspérités de la face intérieure (non polie) de l'échantillon (cf.fig. III.8).

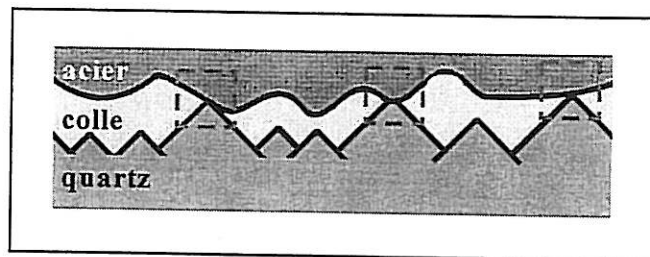


Figure III.8 : Schématisation des zones de contact.

Des pressions inférieures, de l'ordre de 20 à 30 kg.cm^{-2} permettent d'obtenir un joint de colle suffisamment mince pour que la structure quartz-colle-métal ait une réponse électroacoustique pleinement satisfaisante, c'est-à-dire présentant une résonance correspondant à l'épaisseur totale de l'ensemble. En revanche dans la plupart des cas, le contact électrique interne n'est pas réalisé. Cette gamme de pression que nous avons utilisée dans un premier temps a, par la suite, été abandonnée au profit de pressions supérieures, ce qui nous a permis d'obtenir de manière systématique le contact électrique de l'échantillon, pour tous les métaux que nous avons étudiés.

Cette méthode toutefois peut ne pas être appropriée dans le cas de métaux relativement mous et qui se déformeraient sous l'action de la pression élevée. Si les aciers inoxydables ne présentent pas ce danger, dans le cas du fer par exemple, une légère déformation de la surface est déjà perceptible à l'œil. Mais elle est sans conséquence sur la qualité de la structure assemblée. Nous pensons que dans le cas de métaux plus mous, des pressions plus faibles devront être utilisées. Il faudra alors réaliser la connexion de la rondelle différemment. Une deuxième méthode a donc été mise au point.

- **contact électrique obtenu par évaporation métallique :**

Il s'agit de relier, par un film d'or ultrafin, la rondelle métallique à l'électrode externe du quartz (sur laquelle l'échantillon est collé). Nous avons réalisé de tels films dans un évaporateur thermique. La surface de l'échantillon est protégée par un masque de nickel qui empêche l'or de s'y déposer. Toutefois, afin d'assurer un bon contact, une infime partie de cette surface, en périphérie, est également recouverte. La figure III.9 représente le contact électrique ainsi obtenu.

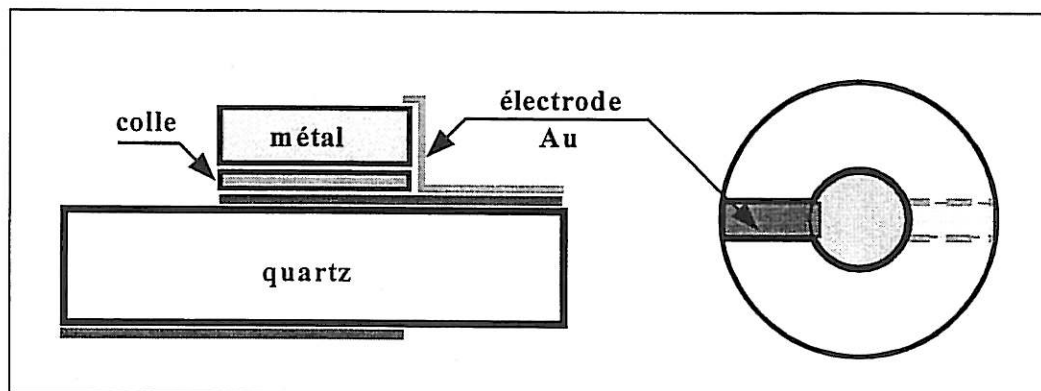


Figure III.9 : Contact électrique par évaporation d'un film d'or.

L'électrode que nous réalisons ainsi correspond à un film d'or de 600 \AA environ, obtenu sous une inclinaison de 45° . La connexion finale a une résistance négligeable. Par ailleurs, nous avons vérifié que le dépôt d'or ne dégrade pas la qualité de la structure assemblée.

5 - Réponse électroacoustique de la structure

5.1 - Translation de la fréquence de résonance

Le premier exemple de structure assemblée exposé a été obtenu à partir d'un échantillon de mumétal (alliage de nickel, cf. Ch. VI). La pression de pré cuisson et de cuisson fut de l'ordre de 25 bars et n'a donc pas réalisé le contact électrique interne de la rondelle. La conductance mesurée entre l'échantillon et la patte d'or de l'électrode sur laquelle eut lieu le collage est nulle : il n'y a donc pas de contact direct entre l'électrode et l'échantillon.

L'observation de l'admittance électroacoustique sur un large domaine révèle très nettement l'existence d'une fréquence de résonance inférieure à la fréquence initiale de 2 MHz (cf. figure III.10). La présence du joint de colle et de la rondelle de métal n'entraîne pas un amortissement suffisamment important pour empêcher l'émergence de cette résonance, ce qui était une condition nécessaire à la faisabilité du capteur de corrosion.

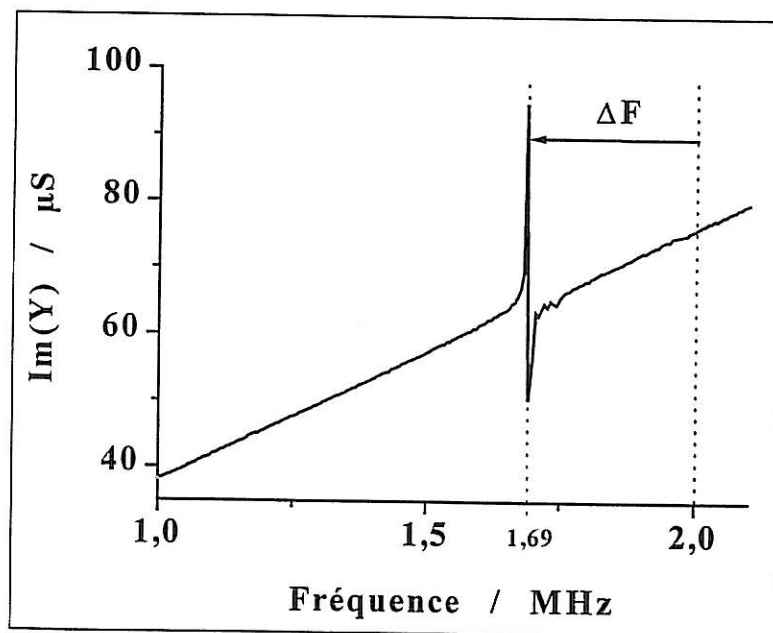


Figure III.10 : Partie imaginaire de l'admittance de la structure assemblée sur le domaine [1 MHz - 2,1 MHz] dans l'air.

Par ailleurs, l'absence de résonance résiduelle à 2 MHz démontre que les interfaces colle / substrat ne réfléchissent pas l'onde ultrasonore au sein de la structure. Ces interfaces ne constituent donc pas de discontinuité significative de l'impédance acoustique. Les constantes élastiques de la colle sont donc bien adaptées à l'application. Enfin la présence de bulles d'air piégées aux interfaces n'apparaît pas sur le spectre d'admittance.

Dans ce premier exemple, le décalage en fréquence dû à la présence du joint de colle et de la rondelle est de l'ordre de 316 300 Hz. Un calcul rapide et approximatif permet d'évaluer dans quelle mesure le quartz perçoit la rondelle métallique :

- la masse de la colle peut être négligée devant celle de la rondelle. Nous attribuerons donc la translation en fréquence à la masse de la rondelle seule,
- la sensibilité théorique en masse d'un quartz de fréquence 2 MHz, calculée par la loi de Sauerbrey, est de $9,0 \text{ Hz.cm}^2.\mu\text{g}^{-1}$. Une translation en fréquence de 316 kHz correspondrait à une épaisseur de métal de $40 \mu\text{m}$ sur l'électrode,
- mais la loi de Sauerbrey est issue d'un développement limité valide pour les films de très faible épaisseur (2 % en masse du quartz). Elle est adaptée pour une perturbation faible. Au-delà de cette linéarité, le quartz devient moins sensible en masse, ce qui signifie qu'une variation donnée de fréquence correspond à une variation de masse supérieure à celle donnée par la loi de Sauerbrey.
- donc le quartz perçoit une rondelle métallique d'épaisseur supérieure à $40 \mu\text{m}$,
- de manière générale, la résonance correspond à une onde stationnaire issue d'ondes progressives réfléchies par les discontinuités de l'impédance acoustique dans le milieu de propagation. Si la valeur de la fréquence de résonance indique que la réflexion a lieu à une distance supérieure à $40 \mu\text{m}$ de la surface du quartz, la seule surface envisageable est la face extérieure de la rondelle située à une cinquantaine de μm . Le quartz perçoit donc la totalité de la rondelle.

La structure quartz-colle-métal que nous avons réalisée est un résonateur acoustique dont la fréquence de résonance prend en compte la totalité de la masse de l'échantillon métallique.

5.2 - Etude de l'admittance électroacoustique

- observation des courbes d'admittance :

L'observation, sur un domaine restreint, de l'admittance de la structure précédente est présentée sur la figure III.11.

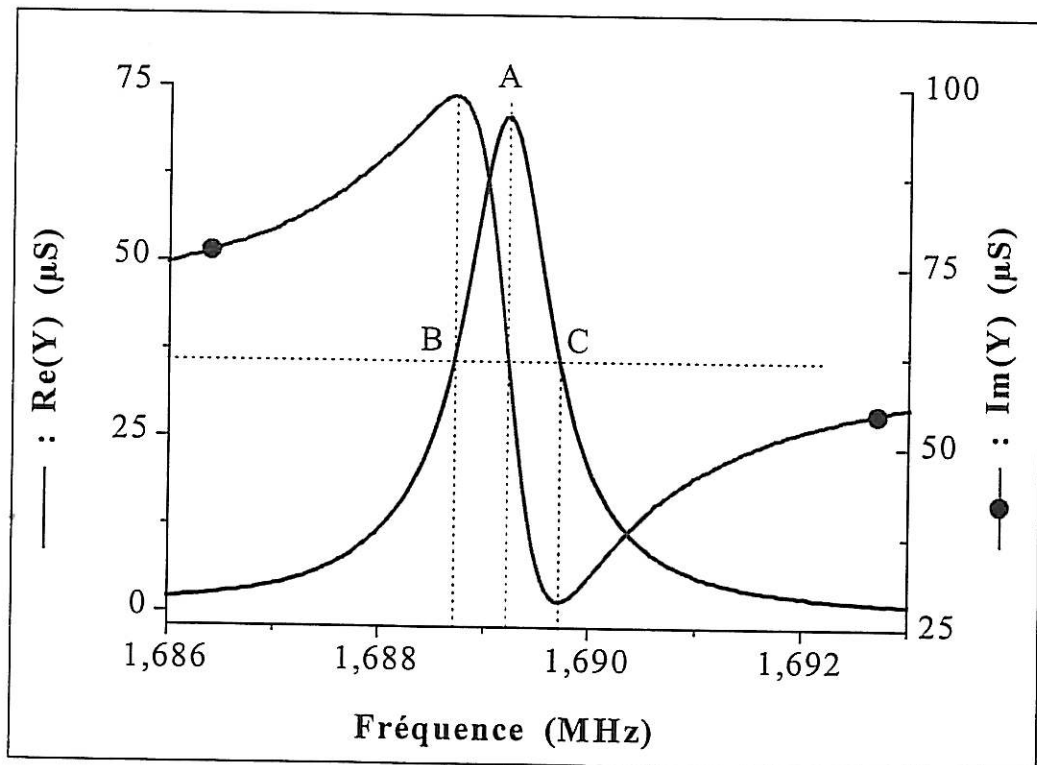


Fig. III.11 : Parties réelle et imaginaire de l'admittance autour de la résonance.
- mesure effectuée dans l'air -

La résonance est de très bonne qualité. Il est donc possible d'en extraire avec une grande précision la valeur de la fréquence série (repérée par le point A).

La représentation de NYQUIST de cette admittance, présentée sur la figure III.12, est analogue à la courbe présentée dans le chapitre II (cf. Fig. II.2). C'est un cercle non déformé, ce qui autorise l'association d'un circuit électrique équivalent à la structure quartz-colle-métal, ainsi que le traitement des données par ajustement des paramètres.

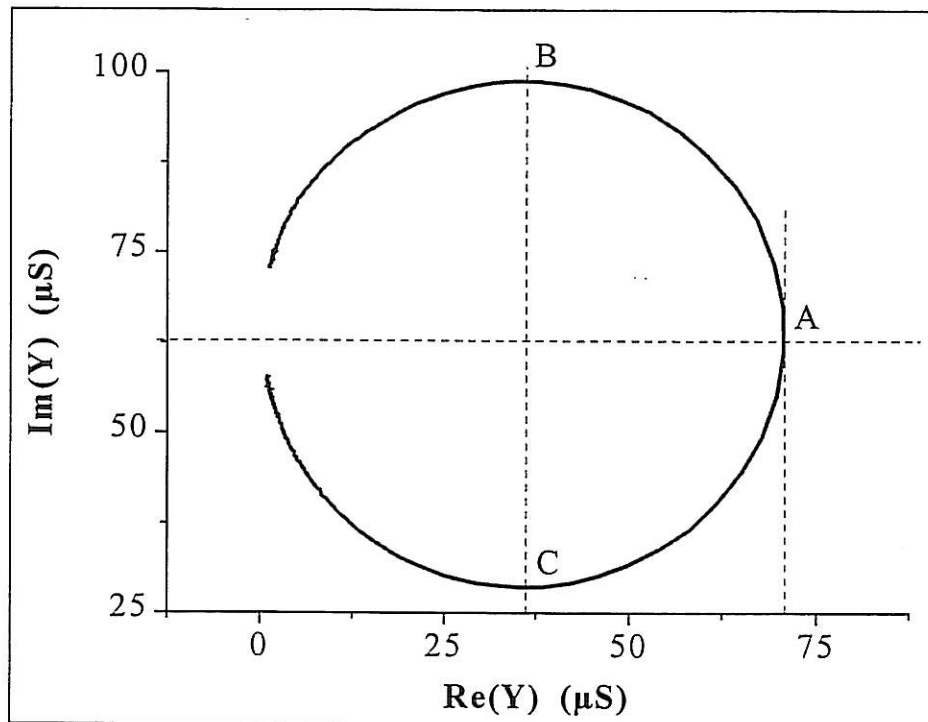


Figure III.12 : Diagramme de NYQUIST de l'admittance autour de la résonance.

- **éléments du circuit équivalent dans l'air:**

La qualité des résonances des différentes structures obtenues à partir des différentes métaux étudiés ont permis d'extraire des spectres d'admittance les éléments du circuit équivalent, par ajustement de paramètres.

Le tableau III.13 a pour but de donner un ordre de grandeur de la translation de la fréquence série (ΔF_s) et de l'amortissement (chiffré par le facteur de qualité Q) correspondant typiquement au collage d'un échantillon métallique de 50 μm . Dans ce tableau, la référence (colonne « aucun ») correspond au quartz de 2 MHz, exempt d'échantillon, pour lequel l'or a été retiré chimiquement du disque de l'une des électrodes. La colonne « typique » donne la plage dans laquelle varie le paramètre indiqué pour les structures assemblées que nous avons réalisées. Nous indiquons ici une plage car la valeur des paramètres dépend de la pression exercée lors des étapes de cuisson et précuisson de la colle (pour la réalisation ou non d'un contact électrique

direct), et dans une moindre mesure de la masse volumique des échantillons utilisés (de 7,9 à 8,8 g.cm⁻³, soit un étalement de 10 %).

Par ailleurs, afin de préciser ces ordres de grandeur, le tableau présente le cas représentatif obtenu à partir d'un échantillon d'acier AISI 304 avec contact électrique direct, pour lequel sont données les valeurs des paramètres dans l'air et dans l'eau.

échantillon	ΔF_s (kHz)	Rm (Ω)	Q	Q / Q ₀ (%)
aucun	0	250	70 000	100
typique	220 – 320	20 k – 55 k	350 – 2000	0,5 – 3
acier 304 – air	222,3	30 k	420	0,6
acier 304 – eau	222,6	40 k	380	0,5

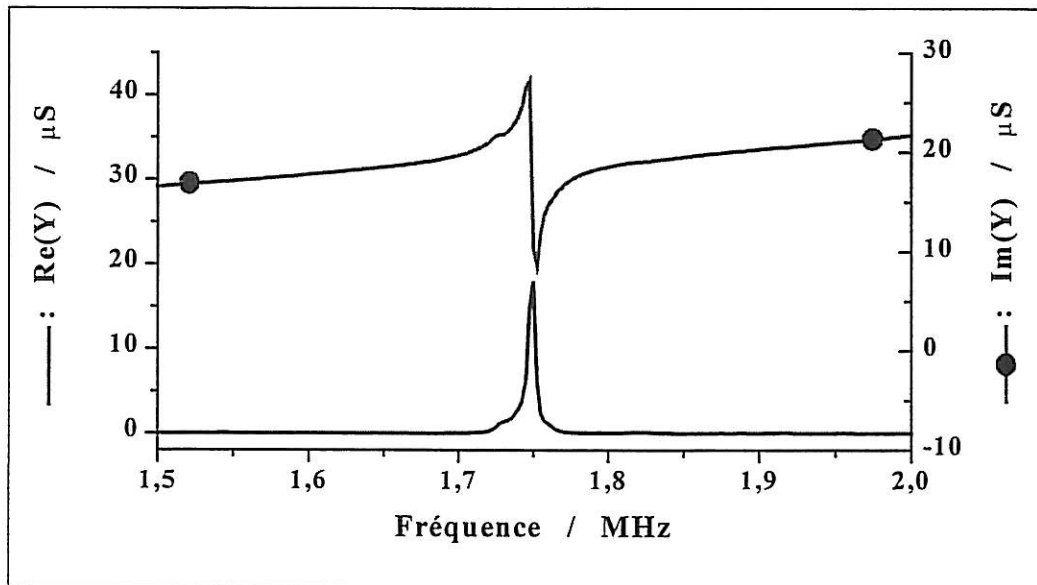
Tableau III.13 : Valeurs typiques associées aux assemblages.

La présence du joint de colle et de la rondelle est responsable d'un amortissement extrêmement important du quartz, puisque le facteur de qualité des assemblages réalisés atteint au mieux quelques pourcents du facteur de qualité du quartz seul. Cet amortissement est l'un des problèmes majeurs posés par la réalisation du capteur car il devient difficile de mettre au point un circuit électronique dont la fréquence est imposée par un quartz subissant une telle charge.

5.3 - Observation du contact électrique interne :

Nous avons vérifié que le contact mécanique réalisant le contact électrique interne n'avait pas d'incidence significative sur la réponse électroacoustique de la structure quartz-colle-métal.

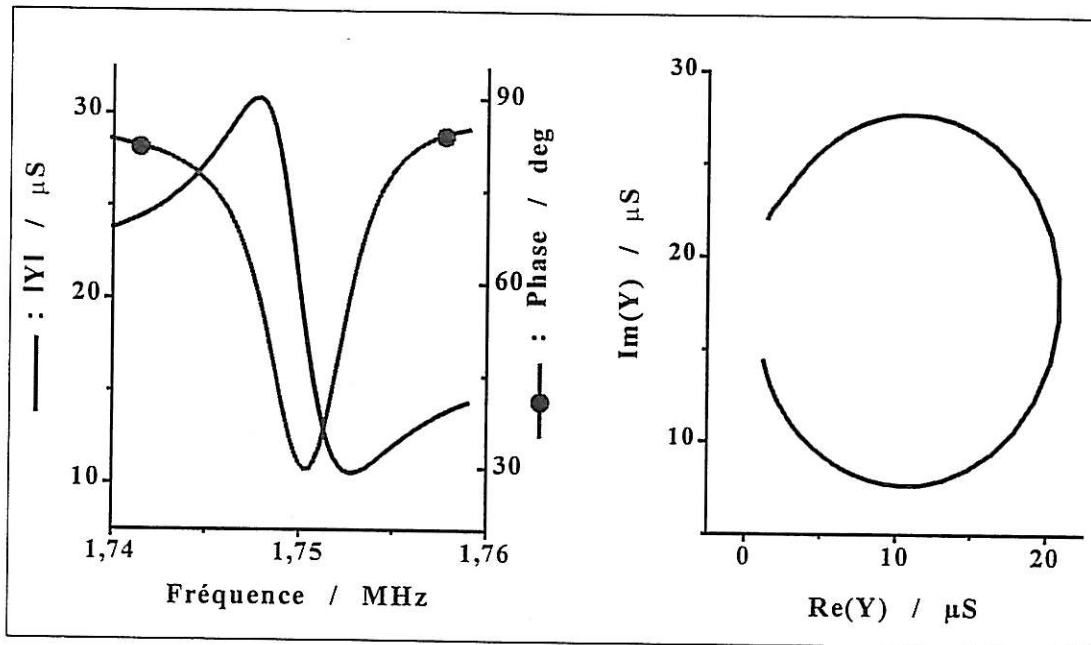
La figure III.14 présente le spectre d'admittance du quartz sur la gamme de fréquences 1,5 MHz – 2 MHz, dans le cas d'un échantillon d'acier AISI 304.



**Figure III.14 : Spectre d'admittance sur l'intervalle 1,5 – 2 MHz
- échantillon d'acier AISI 304, mesure dans l'air -**

Le contact mécanique n'introduit pas de résonances parasites. La résonance de la structure est isolée et facilement identifiable. Par ailleurs, la valeur de sa fréquence correspond typiquement aux translations observées pour l'acier AISI 304 en absence de contact mécanique entre la rondelle et l'électrode du quartz. Une mesure précise sur une gamme restreinte de fréquences est présentée sur la figure III.15. La figure III.16 présente la mesure électroacoustique de la résonance dans le cas d'une structure basée sur un échantillon de fer pur également avec contact mécanique.

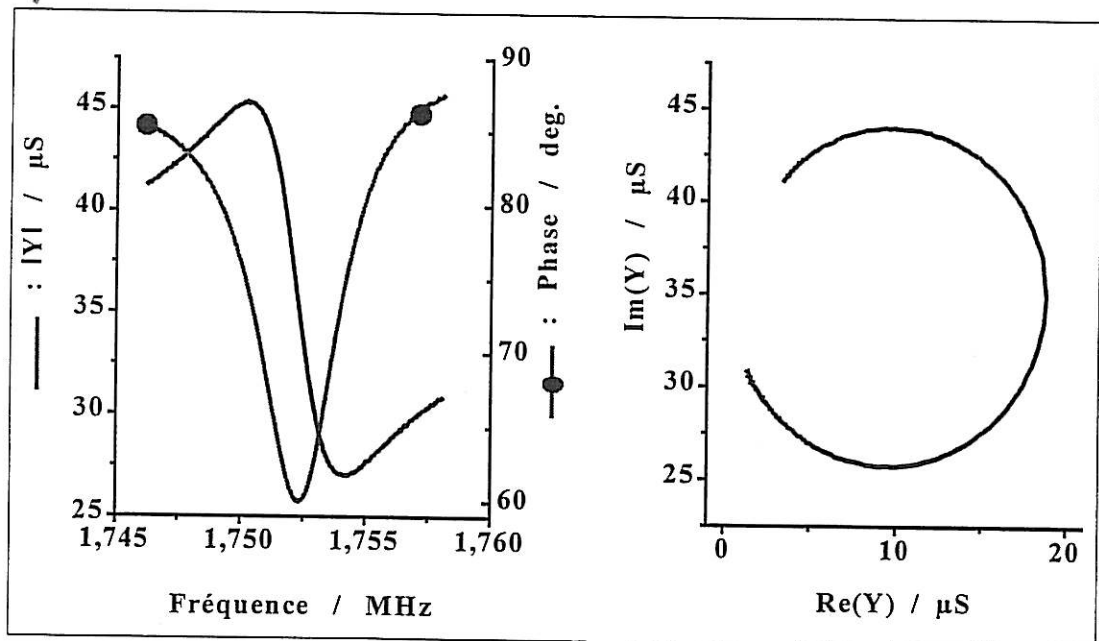
L'existence du contact mécanique n'altère pas de manière significative ou pénalisante les caractéristiques électroacoustiques de la structure. La présence d'une résonance unique est en particulier sauvegardée pour la pression proposée dans le protocole de collage.



a - module et phase

b - représentation de Nyquist

**Figure III.15 : Admittance du quartz autour de la résonance
- échantillon d'acier AISI 304, mesure dans l'air -**



a - module et phase

b - représentation de Nyquist

**Figure III.16 : Admittance du quartz autour de la résonance
- échantillon de fer pur, mesure dans l'air -**

6 - Etude et validation du protocole de collage

6.1 - Choix de la fréquence des quartz :

Le choix de la fréquence du quartz est déterminé par la masse de la charge que subira le cristal. Nous avons indiqué que l'épaisseur des disques métalliques que nous avons collés sur les quartz était de 50 μm . Cette épaisseur pour les échantillons est issue d'un compromis : la rondelle collée doit avoir une structure métallurgique représentative du matériau massif dont nous souhaitons étudier la réactivité, ce qui impose une épaisseur minimale, et d'autre part, l'amortissement du quartz ne doit pas empêcher l'émergence de la résonance, ce qui limite l'épaisseur. L'observation structurale de feuillards de 50 μm d'épaisseur a indiqué que la métallurgie des échantillons était analogue à celle de volumes plus grands des mêmes matériaux. En-dessous de cette épaisseur, le risque que les grains du métal s'écartent de ceux du matériau de référence devient important. Nous avons donc retenu cette épaisseur de 50 μm comme limite inférieure pour l'épaisseur des rondelles.

Les fréquences des quartz classiquement utilisés en microbalance sont supérieures ou égales à 5 MHz. De telles fréquences sont associées à des cristaux d'épaisseur inférieures ou égales à 330 μm . Le collage sur de tels quartz de rondelles de 50 μm d'épaisseur (c'est-à-dire au minimum 15 % de celle du cristal), conduit à une structure non exploitable, car trop amortie. Nous avons vérifié ce fait expérimentalement en collant sur un quartz de fréquence 6 MHz, donc d'épaisseur 275 μm , un échantillon de métal de 50 μm d'épaisseur.

Le protocole de collage fut celui exposé précédemment. Les parties réelle et imaginaire de l'admittance sont présentées sur la figure III.17. La résonance n'émerge que faiblement sur le spectre et son profil accidenté ne permet pas d'en envisager l'exploitation par un circuit électronique oscillateur.

Le passage à un quartz plus épais, et par conséquent de fréquence inférieure, s'est donc avéré nécessaire. En utilisant des quartz de fréquence nominale 2 MHz, nous obtenons un rapport épaisseur de l'échantillon sur épaisseur du cristal (825 μm) égal à 6 %, qui nous apparut raisonnable. L'utilisation de quartz plus épais encore peut poser d'autres problèmes. En effet, plus le quartz est épais, plus la puissance électrique que doit fournir le circuit microbalance au volume de la zone piézoélectrique doit être élevée, or il est loin d'être certain que le niveau de puissance qui serait alors requis soit adapté aux composants du circuit.

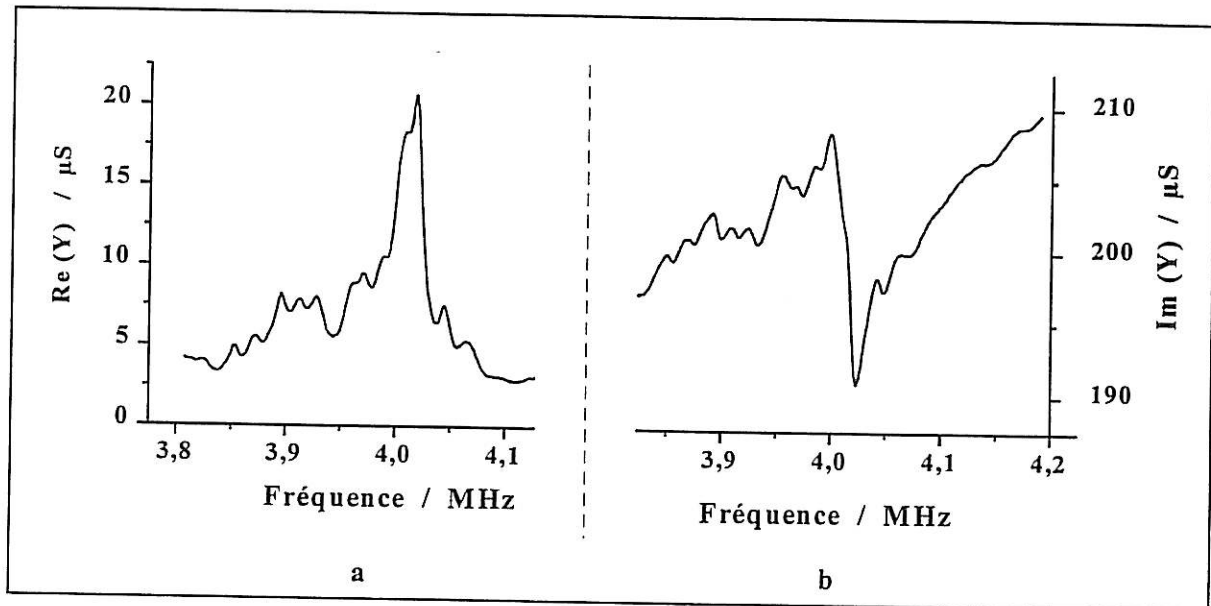
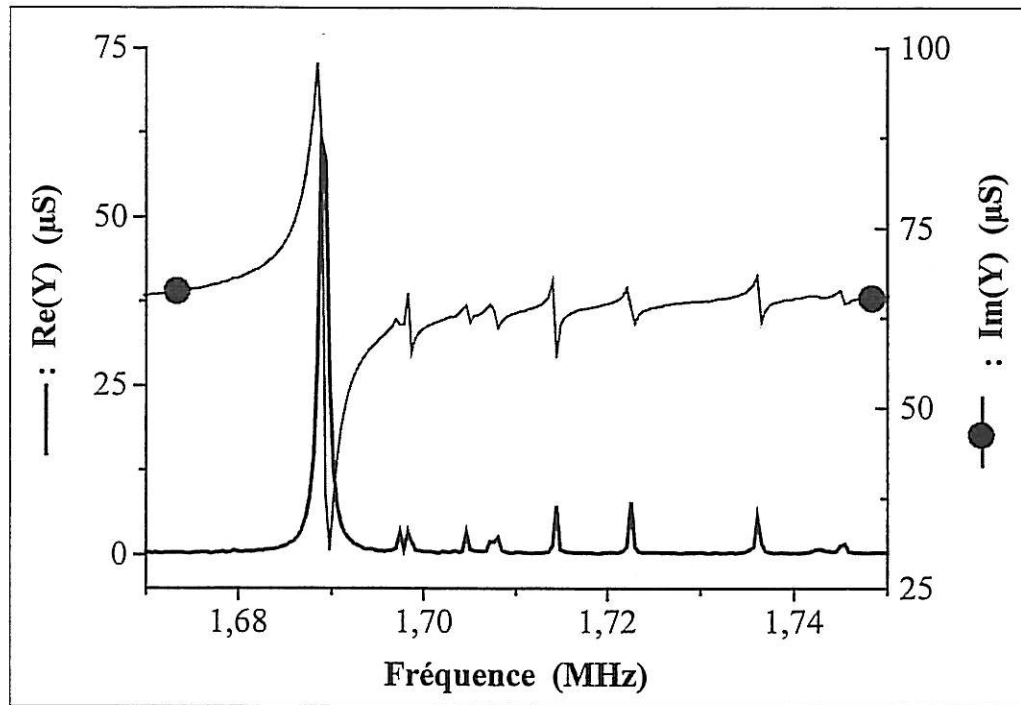


Figure III.17 : Parties réelle (a) et imaginaire (b) de l'admittance.
- échantillon de 50 μm de mumétal, quartz 6 MHz, dans l'air -

6.2 - Modes parasites et polissage de la rondelle

Dans le cas d'un échantillon non poli, l'observation de l'admittance sur un domaine débordant la résonance peut révéler la présence d'une série de résonances secondaires qui correspond à l'excitation de modes parasites. La figure III.18 illustre ce phénomène, qui est indépendant de la nature du métal. L'existence de ces modes parasites n'est généralement pas pénalisante. En effet, l'énergie que se partagent ces modes parasites est négligeable devant celle de la résonance principale. Il est alors peu probable que l'oscillateur microbalance identifie l'un de ces modes secondaire comme résonance principale.

Dans certains cas toutefois, ils constituent un obstacle au bon fonctionnement de l'oscillateur. D'une part, lorsqu'ils ne sont plus négligeables devant la résonance principale, le circuit bascule aléatoirement entre ces modes provoquant l'instabilité en fréquence du capteur. D'autre part, l'un de ces modes secondaires peut être couplé avec la résonance principale et l'évolution de ce couplage en cours de corrosion pourrait entraîner des erreurs de mesure.



**Figure III.18 : Résonance principale et modes parasites
- échantillon de mumétal, mesure dans l'air -**

L'existence de ces modes révèle vraisemblablement la non-idéalité géométrique de la structure quartz-colle-métal réalisée. Il n'est pas envisageable que ces modes correspondent à la diffraction de l'onde acoustique sur de petites bulles d'air aléatoirement distribuées, car le peigne des fréquences est généralement très régulier. En revanche, il s'agit très vraisemblablement d'une diffraction en réflexion de type réseau sur les stries parallèles de la rondelle métallique issues du laminage. Le polissage avant collage de la face libre de l'échantillon permet l'élimination totale de ces pics secondaires. La pertinence du polissage est déterminée par l'état de surface du matériau originel fourni par le fabricant.

6.3 - Influence des conditions de polymérisation :

Le rôle de la pression exercée lors des étapes de pré cuisson et cuisson du protocole de collage a déjà été évoqué : la pression détermine essentiellement l'épaisseur du joint de colle final et une pression suffisamment élevée réalise un contact direct conducteur entre l'électrode du quartz et l'échantillon métallique.

Les températures de pré cuisson et cuisson ont un rôle différent. D'elles dépendent, en effet, la polymérisation de la colle et ses propriétés viscoélastiques finales. Afin d'illustrer l'importance de la température, nous avons comparé deux structures obtenues selon le même protocole, pour une pression de 25 bars (c'est-à-dire ne réalisant pas le contact mécanique) mais à des températures différentes. Les courbes de la figure III.19 présentent les parties réelle et imaginaire de deux structures obtenues à partir d'échantillons de mumétal et mesurées dans l'air. L'une d'elle a été réalisée pour une température de pré cuisson et cuisson égale à la température ambiante (25 °C), l'autre à la température de 80 °C, prescrite par le protocole de collage exposé précédemment.

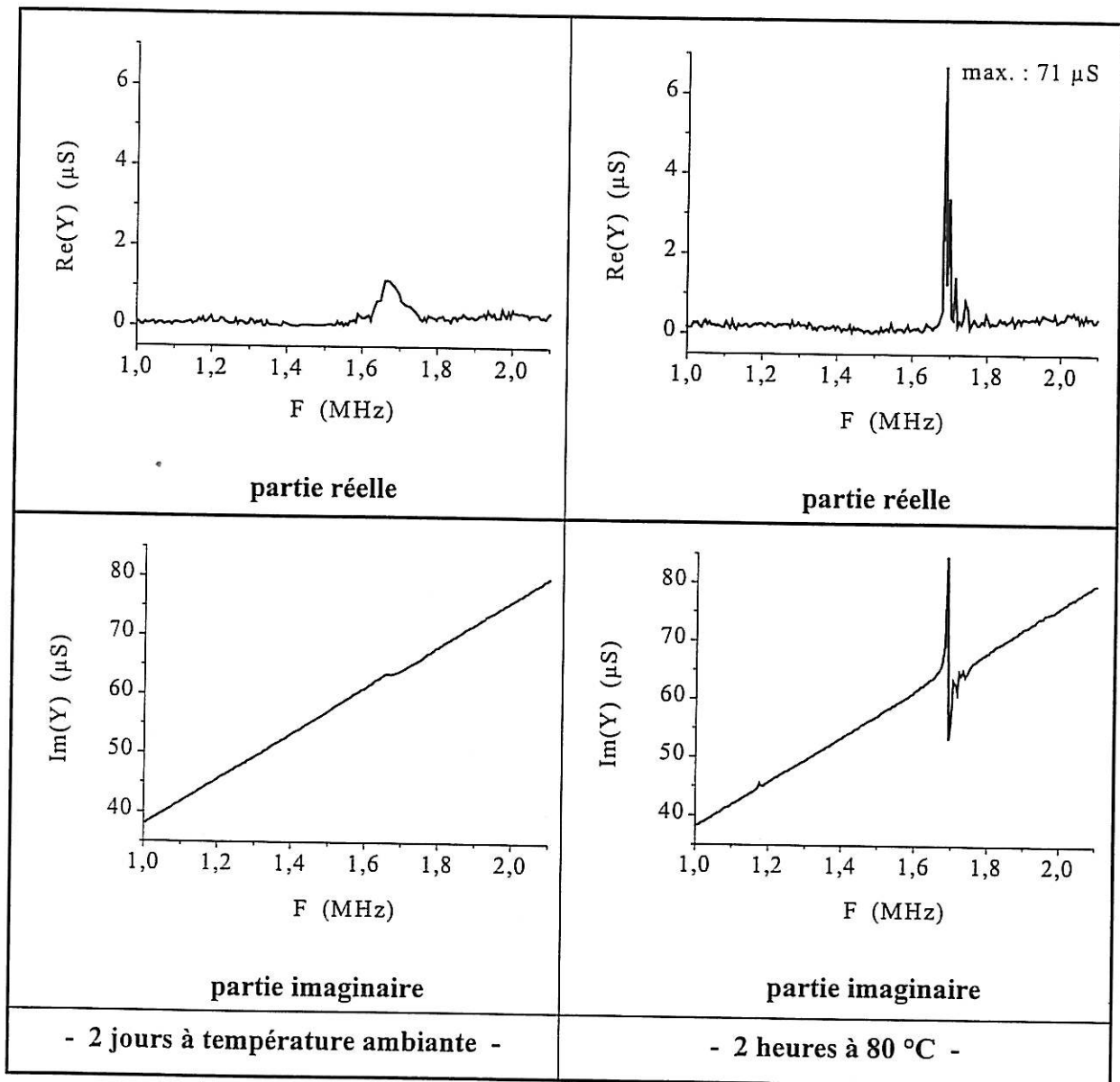


Figure III.19 : Admittance électroacoustique pour des températures de pré cuisson et cuisson différentes

Dans les deux cas, la résonance est perceptible et la fréquence correspondante est associée à la totalité de l'épaisseur de la rondelle. Toutefois, dans le cas de la structure obtenue à température ambiante, le pic de résonance est nettement plus faible, si atténué que sa présence n'est pas exploitable, alors que le joint de colle est solide. La température des étapes de cuisson et précuisson a donc un rôle important dans la qualité finale de la structure assemblée. Divers essais effectués à des températures différentes nous ont permis de choisir la valeur de 80 °C, comme garantissant une polymérisation optimale au bout de 3 heures de cuisson.

6.4 - Reproductibilité

L'étude de la reproductibilité des caractéristiques électroacoustiques de la structure quartz-colle-métal à conditions identiques de réalisation est importante. La reproductibilité est une garantie de qualité car elle révèle l'absence de défauts significatifs au sein du joint de colle : il est peu probable, en effet, que la présence accidentelle de bulles d'air ou de poussières au sein de joints de colle différents aient exactement les mêmes conséquences sur la réponse électroacoustique. Des spectres similaires obtenus à partir de collages différents impliquent donc l'absence de défauts significatifs.

Nous avons réalisé trois collages en suivant exactement le même protocole. Ces structures furent obtenues à partir de quartz de fréquence nominale 2 MHz, de polissage doux (rugosité : pyramides de $\sim 2 \mu\text{m}$ de hauteur), de géométrie plan-convexe et d'échantillon en mumétal. Le tableau III.20 présente, pour les trois cas, la translation en fréquence due au collage de la rondelle, ainsi que le minimum de la phase de l'admittance de l'assemblage (égal à -90 deg. en l'absence totale d'amortissement, l'importance de ce minimum apparaîtra au cours du chapitre IV):

COLLAGE	Δf_s (Hz)	φ_{min} (deg.)
n° 1	316 320	32
n °2	313 860	39
n °3	314 250	34
moyenne	314 810	35

Tableau III.20 : Translations en fréquence et phases minimales.

Concernant la translation en fréquence, l'écart maximal par rapport à la valeur moyenne est de **0,5 %**. Le minimum de la phase est, quant à lui, identique pour les trois quartz à quelques degrés près.

Nous estimons que cette reproductibilité est très satisfaisante. Elle confirme l'absence de défauts significatifs au sein du joint de colle, déjà avancée par l'étude détaillée de la réponse électroacoustique de la structure quartz-colle-métal. Le protocole défini n'induit pas de défauts de collage, en dépit des étapes conduites manuellement par l'opérateur.

7 - Etalonnage électroacoustique de la structure

7.1 - Détermination de la sensibilité en masse de la structure

(N.B. : Les expressions *au voisinage de la masse de la rondelle* et *localement* seront comprises en termes mathématiques et signifieront : *pour une masse égale ou très légèrement différente de celle de la rondelle.*)

Le paragraphe précédent a mis en évidence le fait que la fréquence de résonance de la structure assemblée prenait en compte la totalité de l'échantillon collé à la surface du quartz. La question de la variation de cette fréquence au cours d'une variation de la masse de l'échantillon constitue l'étape suivante de caractérisation de la structure.

Nous avons donc réalisé des dépôts électrolytiques de cuivre sur l'échantillon massif polarisable et obtenu la fréquence série à partir de l'admittance électroacoustique mesurée à l'aide de l'analyseur d'impédance, pendant le dépôt. La figure III.21 présente la variation ΔF_s de cette fréquence en fonction de la masse par unité de surface Δm_{Cu}^S et de l'épaisseur e_{Cu} de cuivre électrodéposé. Sur cet exemple, l'échantillon métallique fut en mumétal et le courant de dépôt fut constant et fixé à 3 mA.

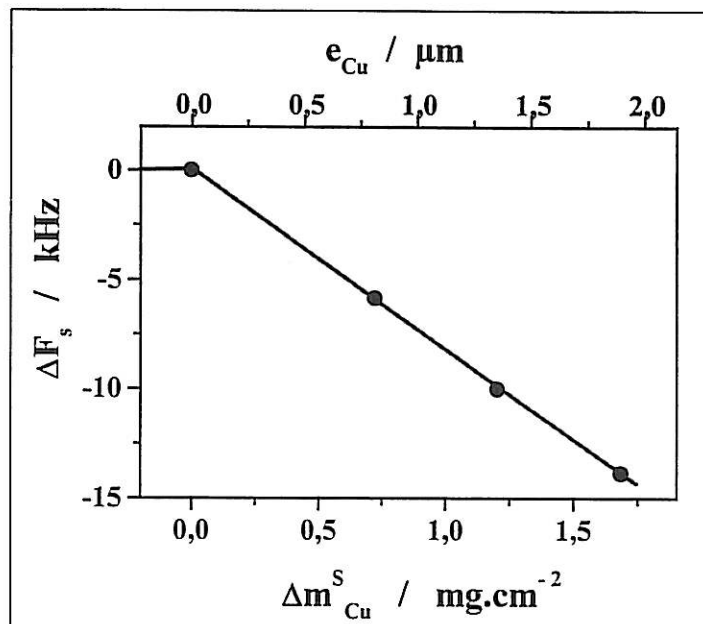


Figure III.21 : Evolution de la fréquence au cours du dépôt.

La variation de fréquence associée à l'accroissement constant de l'épaisseur de la charge est linéaire. Cette linéarité justifie expérimentalement que l'on puisse associer à la structure un facteur de sensibilité constant au voisinage de la masse de la rondelle. La relation masse-fréquence peut être considérée comme linéaire pour une variation de la charge égale à 4 mg.cm^{-2} ($\sim 4 \text{ }\mu\text{m}$ d'un métal de masse volumique 8 g.cm^{-3}) avec une erreur inférieure à 5 %.

La variation de la fréquence série est : $\Delta F_s = 13,8 \text{ kHz}$ pour une masse surfacique finale en cuivre $\Delta m_{\text{Cu}}^S = 1,69 \text{ mg.cm}^{-2}$ (calculée par la loi de FARADAY). Ainsi, la sensibilité expérimentale K_{exp} de la structure est donnée par :

$$K_{\text{exp}} = \frac{\Delta F_s}{\Delta m_{\text{Cu}}^S}$$

et est égale à :

$$K_{\text{exp}} = 8,2 \text{ Hz.cm}^2.\mu\text{g}^{-1} .$$

7.2 - Commentaires

- **perte de sensibilité :**

La détermination expérimentale de la sensibilité de la structure au voisinage de la masse de la rondelle est nécessaire car la dépendance de la fréquence avec la masse n'est plus définie par la loi de SAUERBREY, compte tenu de l'importance de la charge solidaire du quartz. De plus, la présence du joint de colle ne peut être modélisée de manière simple. Ainsi, une simulation de la structure ne pourrait conduire à une détermination très précise de cette sensibilité.

La valeur obtenue expérimentalement est inférieure à la constante déterminée par la loi de SAUERBREY pour une perturbation faible de l'épaisseur d'un quartz de fréquence 2 MHz. Cette constante théorique a la valeur suivante:

$$K_{\text{SAUERBREY}} = 9,04 \text{ Hz.cm}^2.\mu\text{g}^{-1}$$

La perte de sensibilité de la structure, due à la forte charge, est donc de 9 % par rapport au quartz nu, ce qui représente un écart relativement faible.

- **influence de la nature du métal :**

Par ailleurs, nous avons indiqué que la masse volumique des différents métaux que nous avons collés s'échelonnait entre $7,9 \text{ g.cm}^{-3}$ (cas du fer pur) et $8,8 \text{ g.cm}^{-3}$ (cas du mumétal), soit un étalement de 10 %. Le mumétal étant le métal le plus dense parmi les quatre, il confère à la structure la sensibilité la plus basse, soit $8,2 \text{ Hz.cm}^2.\mu\text{g}^{-1}$. La sensibilité la plus élevée que puisse posséder le quartz est celle donnée par la loi de SAUERBREY, qui est égale à $9,0 \text{ Hz.cm}^2.\mu\text{g}^{-1}$. La différence entre ces deux sensibilités est de $0,8 \text{ Hz.cm}^2.\mu\text{g}^{-1}$.

En supposant que la décroissance entre ces deux sensibilités soit linéaire, la sensibilité d'une structure basée sur le fer pur serait supérieure à celle obtenue pour le mumétal de 10 % de la différence, c'est à dire de $0,08 \text{ Hz.cm}^2.\mu\text{g}^{-1}$. La sensibilité des structures obtenues à partir des quatre métaux différents que nous avons collés sont donc toutes comprise entre 8,2 et $8,3 \text{ Hz.cm}^2.\mu\text{g}^{-1}$.

Les différentes expériences d'étalonnage que nous avons menées sur les quatre métaux, n'ont pas mis en évidence de différence de sensibilité d'un métal à l'autre. Nous considérerons donc que la valeur de la sensibilité est la même pour les quatre métaux que nous avons collés, l'erreur commise étant de toute façon négligeable. Cette hypothèse a bien sûr été vérifiée expérimentalement et le chapitre V la démontrera au cours de l'expérience relative à la dissolution potentiostatique de l'acier 304 (de masse volumique $7,93 \text{ g.cm}^{-3}$) en milieu chloruré.

8 - Conclusion :

Le protocole de collage mis au point permet l'obtention d'une structure quartz-colle-métal dont la réponse électroacoustique est de très bonne qualité. La fréquence de résonance de la structure tient compte de la totalité de la masse de l'échantillon de métal massif solidaire du quartz. La technique de collage conduit à des résultats reproductibles, ce qui est un gage supplémentaire de l'absence de défauts significatifs ou pénalisant dans l'assemblage. Une variation de la masse de l'échantillon collé entraîne une variation cohérente, mesurable et exploitable de la fréquence de résonance de la structure. L'étape d'étalonnage a justifié l'association à cette structure d'un facteur de sensibilité constant. Ce facteur a été déterminé. Par ailleurs, l'échantillon métallique de l'assemblage est polarisable, ce qui ouvre un champ vaste d'investigations en couplant les mesures gravimétriques et électrochimiques. Le succès du protocole de collage dans le cas de quatre métaux différents permet de penser que la technique reste applicable en l'état, ou avec quelques modifications, à un ensemble beaucoup plus vaste de métaux, voire de matériaux non conducteurs.

INDEX DES FIGURES ET TABLEAUX DU CHAPITRE III

Figures :

Fig. III.1	: Mouillabilité	p 72
Fig. III.2	: Pertes énergétiques dans la structure assemblée	p 74
Fig. III.3	: Conception de la presse d'assemblage	p 77
Fig. III.4	: Courbe d'étalonnage de la presse	p 78
Fig. III.5	: Technique du spin coating	p 80
Fig. III.7	: Distribution radiale en épaisseur du joint de colle avant et après séjour dans l'enceinte à 50 °C	p 85
Fig. III.8	: Schématisation des zones de contact	p 87
Fig. III.9	: Contact électrique par évaporation d'un film d'or	p 88
Fig. III.10	: Partie imaginaire de l'admittance de la structure assemblée sur le domaine [1 MHz -2,1 MHz]	p 89
Fig. III.11	: Parties réelle et imaginaire de l'admittance autour de la résonance - mesure effectuée dans l'air -	p 91
Fig. III.12	: Diagramme de NYQUIST de l'admittance autour de la résonance	p 92
Fig. III.14	: Spectre d'admittance sur l'intervalle 1,5 - 2 MHz - échantillon d'acier AISI 304, mesure dans l'air	p 94
Fig. III.15	: Admittance du quartz autour de la résonance - échantillon d'acier AISI 304, mesure dans l'air	p 95
Fig. III.16	: Admittance du quartz autour de la résonance - échantillon de fer pur, mesure dans l'air	p 95
Fig. III.17	: Parties réelle et imaginaire de l'admittance - échantillon de 50 µm de mumétal, quartz 6 MHz, dans l'air -	p 97
Fig. III.18	: Résonance principale et modes parasites - échantillon de mumétal, mesure dans l'air -	p 98
Fig. III.19	: Admittance électroacoustique pour des températures de précuisson et cuisson différentes	p 99

Tableaux :

Tab. III.6	: Principales caractéristiques de la colle retenue	p 81
Tab. III.13	: Valeurs typiques associées aux assemblages	p 93
Tab. III.20	: Translations en fréquence et phases minimales	p 100

CHAPITRE IV : L'OSCILLATEUR ELECTRONIQUE, THEORIE, CONCEPTION ET REALISATION

1 - Introduction

Ce chapitre s'intéresse au circuit électronique de l'oscillateur de la microbalance. Le rôle d'un tel circuit est de délivrer un signal alternatif, dont la fréquence suit, avec la plus grande fidélité possible, les variations de la fréquence série du cristal. La littérature électronique propose de nombreux circuits utilisant un cristal de quartz comme résonateur, donc comme élément imposant l'une de ses fréquences caractéristiques à l'oscillateur. Si la base de leur fonctionnement s'appuie sur les aspects théoriques communs aux oscillateurs électroniques en général, les particularités de la conception des oscillateurs pour la microbalance reposent essentiellement, jusqu'à maintenant, sur des considérations empiriques. En particulier, il n'est pas proposé de méthode permettant d'adapter les oscillateurs existants et destinés à fonctionner pour des films minces, afin qu'ils puissent supporter l'amortissement très élevé apporté par la présence de l'échantillon métallique et le milieu liquide

Nous avons donc cherché à comprendre comment modifier l'oscillateur à 6 MHz initialement disponible au laboratoire pour qu'il puisse fonctionner avec la structure quartz-colle-métal mise au point. Nous avons donc entrepris l'analyse du circuit et l'approche théorique élaborée a conduit à l'expression littérale de la fréquence microbalance en fonction des paramètres du quartz et des composants électroniques du circuit. Cette analyse a permis de mettre au point un programme de simulation du fonctionnement de l'oscillateur, ainsi qu'une méthode d'adaptation des circuits.

La validation expérimentale des relations théoriques obtenues a également été effectuée. Elle est présentée dans ce chapitre, à la suite de l'analyse du circuit.

2 - Généralités sur les oscillateurs électroniques⁵⁵ :

2.1 - Fonction de transfert d'un quadripôle :

Le signal électrique sinusoïdal (courant ou tension) sera figuré par une grandeur complexe X de fréquence ω :

$$X(\omega, t) = |X| \cdot e^{j\omega t}.$$

Un quadripôle est une portion de circuit possédant deux bornes d'entrée et deux bornes de sortie. En général, les courants et tensions sont envisagés selon la convention proposée par la figure IV.1 :

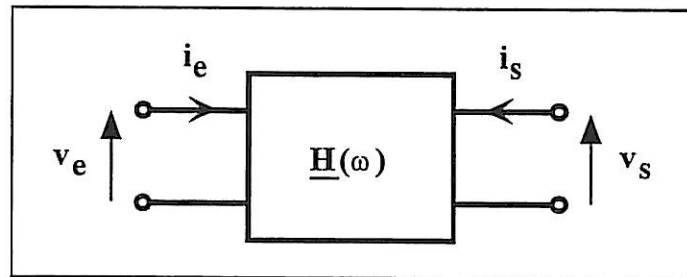


Figure IV.1 : Convention de représentation des signaux.

Le quadripôle est caractérisé par sa fonction de transfert $\underline{H}(\omega)$, définie au choix par :

l'amplification en tension : $\frac{v_s}{v_e}$, l'amplification en courant : $\frac{i_s}{i_e}$,

la transimpédance : $\frac{v_s}{i_e}$ ou la transconductance : $\frac{i_s}{v_e}$.

La fonction de transfert est généralement explicitée par la donnée de son module $|\underline{H}(\omega)|$ et de sa phase $\varphi(\omega) = \arg [\underline{H}(\omega)]$.

2.2 - Réaction - Formule de BLACK ⁵⁵:

On appelle **réaction** la réinjection de tout ou partie du signal de sortie d'un amplificateur à son entrée. Un tel montage comprend trois éléments (cf. figure IV.2) :

- La **chaîne directe** comprend au moins un amplificateur (étage à transistor ou à amplificateur opérationnel) et est caractérisée par une fonction de transfert $\underline{A}(\omega)$.
- La **chaîne de réaction** prélève totalement ou partiellement le signal de sortie \underline{S} de l'amplificateur et le réinjecte à l'entrée de ce dernier. Elle n'est composée que d'éléments passifs et est caractérisée par une fonction de transfert $\underline{B}(\omega)$.
- Le **comparateur d'entrée** (élément symbolique), qui traduit la façon dont le signal de sortie \underline{E}_r de la chaîne de réaction est associé au signal d'entrée \underline{E} (addition ou soustraction).

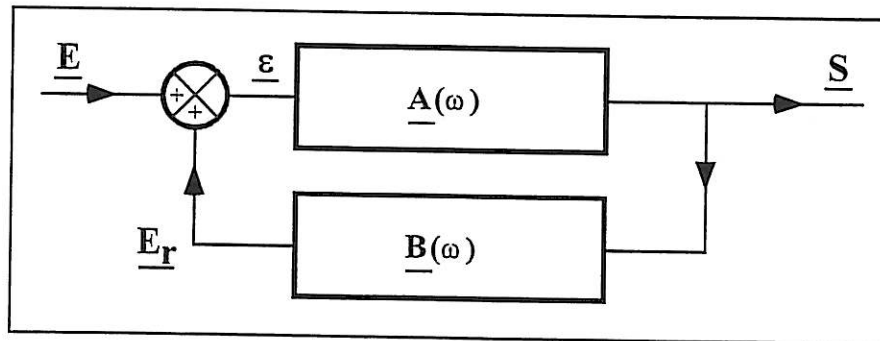


Figure IV.2 : Schéma de principe d'une boucle de réaction.

La fonction de transfert $\underline{H}(\omega)$ associée à ce cas de réaction ($\underline{\epsilon} = \underline{E} + \underline{E}_r$) s'obtient très simplement :

$$\underline{S} = \underline{A} \cdot \underline{\epsilon} = \underline{A} \cdot (\underline{E} + \underline{E}_r) = \underline{A} \cdot (\underline{E} + \underline{B} \cdot \underline{S})$$

$$\underline{S} \cdot (1 - \underline{A} \cdot \underline{B}) = \underline{A} \cdot \underline{E}$$

soit :

$$\underline{H} = \frac{\underline{S}}{\underline{E}} = \frac{\underline{A}}{1 - \underline{A} \cdot \underline{B}} \quad (\text{Eq. 0})$$

Cette expression est appelée **formule de BLACK**.

Nous ne souhaitons pas traiter de manière plus approfondie de la réaction. Signalons simplement qu'une étude comparative de $\underline{H}(\omega)$ et de $\underline{A}(\omega)$ mettrait en évidence son influence sur les performances de l'amplificateur (distorsion,...). Nous avons introduit la réaction car elle est à la base d'une catégorie importante des oscillateurs sinusoïdaux.

2.3 - Conditions de BARKHAUSEN ⁵⁵:

Supposons que le produit complexe $\underline{A}\cdot\underline{B}$ vérifie : $\underline{A}\cdot\underline{B} = +1$. Dans ce cas, l'amplification \underline{H} est de module infini (cf. Eq. 0). Supposons par ailleurs qu'aucun signal d'entrée externe ne soit appliqué ($\underline{E} = 0$). Une perturbation (bruit thermique, alimentation,...) peut être suffisante pour provoquer le début de l'oscillation du circuit. Elle est alors entretenue par l'alimentation qui a pour rôles premiers de fournir l'énergie de l'amplification et de polariser les éléments actifs de la chaîne directe (cf. fig. IV.3).

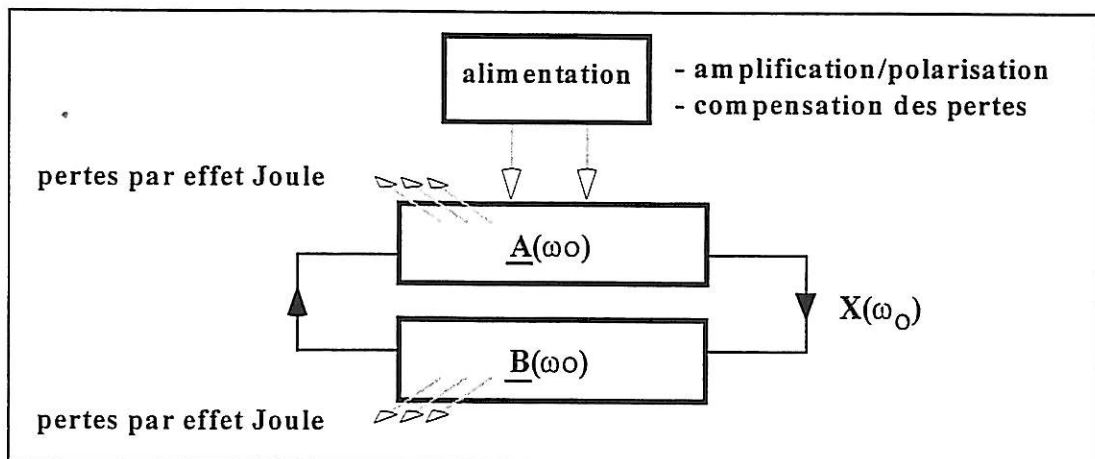


Figure IV.3 : Oscillateur - Aspect énergétique.

L'alimentation permet également de compenser les pertes par effet Joule dues aux diverses résistances qui amortissent l'oscillation et l'anéantiraient au-delà de quelques périodes. La pulsation ω_0 de l'oscillation est déterminée par la valeur des composants de la chaîne de réaction $\underline{B}(\omega)$, qui a le rôle de filtre. En choisissant ces valeurs, il est théoriquement possible d'imposer la valeur de la fréquence d'oscillation du système. L'oscillation a donc lieu lorsque les signaux à l'entrée et à la sortie de la boucle ouverte sont identiques (cf. fig. IV.4).

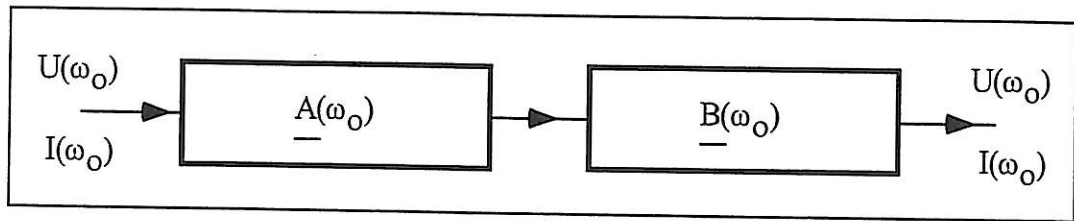


Figure IV.4 : Boucle ouverte.

Cette condition, équivalente à l'égalité $\underline{A} \cdot \underline{B} = +1$, est généralement décrite par le système d'équations suivant :

$$|\underline{A} \cdot \underline{B}| = +1 \quad \text{et} \quad \arg(\underline{A} \cdot \underline{B}) = 0.$$

Ces équations sont appelées **conditions de BARKHAUSEN**. Elles traduisent que la boucle ouverte n'introduit aucun déphasage entre les signaux de sortie et d'entrée, et que le gain de la boucle en module est 1.

Remarque importante :

Dans la pratique, la condition portant sur le gain en boucle ouverte, $|\underline{A} \cdot \underline{B}| = 1$, est à remplacer par l'inégalité plus large et moins contraignante: $|\underline{A} \cdot \underline{B}| \geq 1$. En effet, d'une part, pour que l'oscillation ait lieu, il faut que le module du gain soit supérieur à 1 dans les premiers instants de fonctionnement (« amorçage de l'oscillation »). D'autre part, dans le cadre de notre application, l'oscillateur en fonctionnement se stabilise de lui-même lorsque le gain de la boucle ouverte est supérieur à 1 grâce à la saturation de l'amplificateur. La seconde égalité porte sur la phase : $\arg(\underline{A} \cdot \underline{B}) = 0$. C'est en revanche la condition stricte de l'oscillation, car la phase n'est pas corrigée par la saturation de l'élément actif.

Nous considérerons donc l'équation sur la phase comme condition nécessaire de l'oscillation et comme base de notre analyse. Nous rechercherons donc les fréquences annulant la phase de la boucle ouverte et choisirons, parmi celles-ci, celles qui satisfont de plus l'inégalité $|\underline{A} \cdot \underline{B}| \geq 1$. Ces dernières fréquences seront les fréquences d'oscillation possibles du circuit.

3 - Analyse du fonctionnement de l'oscillateur de la microbalance

3.1 - Schéma équivalent d'un transistor :

La représentation symbolique d'un transistor (T) est indiquée sur la figure IV.5-a⁵⁵. Les lettres **b**, **c** et **e** identifient les branches de connexion, à savoir respectivement la base, le collecteur et l'émetteur. Le schéma équivalent du composant en signaux de faible amplitude est présenté sur la figure IV.5-b. Ce schéma fait apparaître les impédances d'entrée ($R_e^T // C_e^T$) et de sortie ($R_s^T // C_s^T$), ainsi que la transconductance g_m qui symbolise le rôle d'amplificateur du transistor.

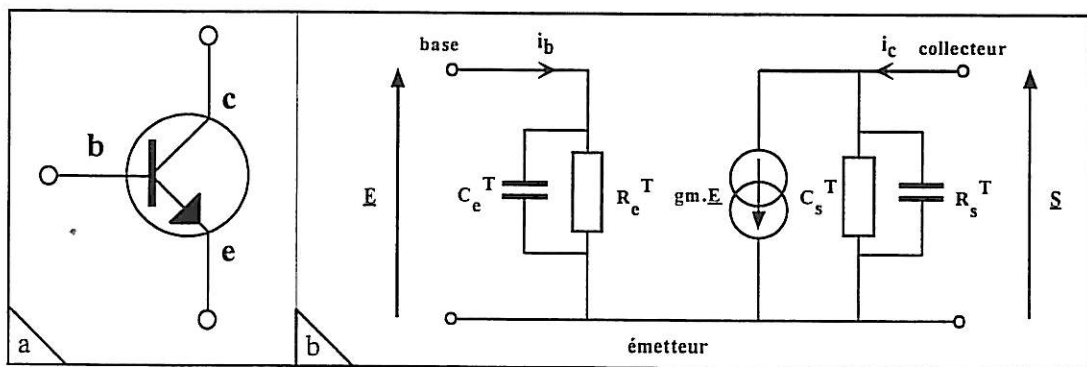


Figure IV.5 : Représentation symbolique (a) et schéma équivalent (b) d'un transistor en petits signaux.

Dans la pratique, l'impédance d'entrée est caractérisée par une résistance R_e^T élevée (dans le cadre de notre application, plusieurs centaines de $k\Omega$) et une capacité de quelques pF. L'impédance de sortie présente une résistance beaucoup plus faible (au plus quelques dizaines de $k\Omega$) et une capacité également de quelques pF. La valeur de la transconductance dépend du type de transistor considéré. Nous nous intéresserons seulement au cas d'un transistor de transconductance purement réelle, indépendante de la fréquence et au moins supérieure à 100 mA / V en valeur absolue.

3.2 - Conditions de BARKHAUSEN :

L'oscillateur étudié, dont la chaîne amplificatrice utilise un transistor, est un oscillateur de type PIERCE. Le circuit générique de cette classe d'oscillateurs est présenté sur la figure IV.6-a. Le gain en boucle ouverte a pour expression ⁵⁶ :

$$A_L = -g_m \frac{Y_3}{Y_2 Y_3 + Y_1 Y_3 + Y_1 Y_2} \quad \text{avec } Y_i = 1/Z_i \quad (\text{Eq. 1})$$

où g_m est la transconductance du transistor.

A partir de cette expression du gain fournie par la littérature, nous avons cherché à exprimer les conditions de BARKHAUSEN dans le cas particulier de notre oscillateur. Le circuit que nous utilisons connecte l'une des électrodes du quartz directement sur la base du transistor, c'est-à-dire, sur la broche de commande du composant amplificateur (cf. Fig. IV.6-b). L'autre électrode est reliée à la masse, ce qui permet d'utiliser cette électrode comme électrode de travail en électrochimie. Par ailleurs, la réaction est réalisée par un condensateur C_R (branche 3). La branche 2 de l'oscillateur est un filtre réjecteur de bande constitué d'une inductance L_F et d'une capacité C_f .

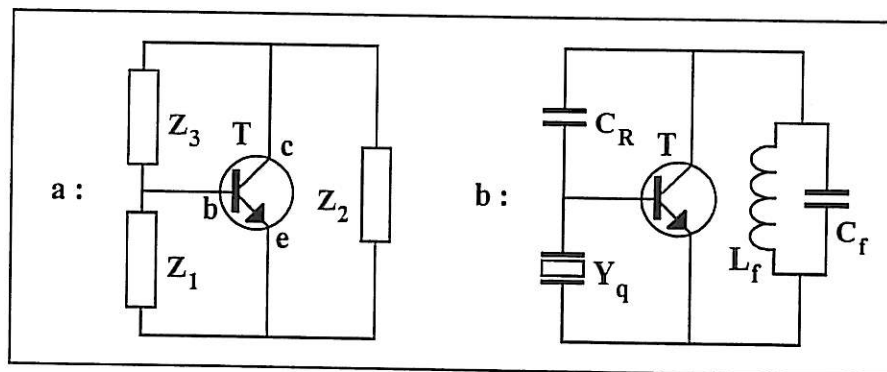


Figure IV.6 : Oscillateur de classe PIERCE avec insertion du quartz dans la branche 1.

En tenant compte des impédances d'entrée et de sortie du transistor, les admittances Y_1 , Y_2 et Y_3 ont les expressions suivantes (la résistance d'entrée est considérée comme infinie) :

$$Y_1(\omega) = Y_q(\omega) + jC_e^T \omega = jC_p \omega + \frac{1}{R_m + jX_m(\omega)} + jC_e^T \omega$$

$$\text{Soit : } Y_1(\omega) = jC_p' \omega + \frac{1}{R_m + jX_m(\omega)} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\text{où : } C_p' = C_p + C_e^T.$$

Par ailleurs :

$$Y_2(\omega) = G_s^T + j \left(C_F' \omega - \frac{1}{L_F \omega} \right), \quad (\text{Eq. 3})$$

où G_s^T désigne la conductance de sortie du transistor ($G_s^T = 1/R_s^T$). C_F' inclut la capacité de sortie du transistor C_s^T : $C_F' = C_F + C_s^T$. Nous choisirons les composants du filtre réjecteur de bande de sorte que sa fréquence d'anti-résonance ω_F , définie par : $L_F C_F' \omega_F^2 = 1$, soit inférieure à la fréquence série du quartz ($\omega_F < \omega_s$).

$$\text{Enfin : } Y_3(\omega) = jC_R \omega. \quad (\text{Eq. 4})$$

D'après les conditions de BARKHAUSEN, le circuit oscille si les parties réelle et imaginaire du gain en boucle ouverte vérifient :

$$\text{Im}[A_L(\omega)] = 0 \quad \text{et} \quad |A_L(\omega)| \geq 1.$$

La transconductance g_m du transistor étant supposée réelle dans le domaine des fréquences de travail et puisque $\text{Re}[Y_3(\omega)] = 0$, la première condition devient :

$$\text{Re}[Y_2 Y_3 + Y_1 Y_3 + Y_1 Y_2] = 0. \quad (\text{Eq. 5})$$

Cette équation peut être écrite sous la forme suivante :

$$(\Gamma_F(\omega) + C_R \omega) \cdot [\bar{C}_p(\omega) \cdot \omega \cdot (R_m^2 + X_m^2(\omega)) - X_m(\omega)] = G_s^T \cdot R_m \quad (\text{Eq. 6})$$

avec : $X_m(\omega) = L_m \omega - \frac{1}{C_m \omega}$: terme associé à la résonance série du quartz

$$\Gamma_F(\omega) = C_F' \omega - \frac{1}{L_F \omega} \quad : \text{terme associé à la coupure du filtre} \quad (\text{Eq. 7})$$

$$\text{et} \quad \bar{C}_p(\omega) = C_p' + \frac{\Gamma_F(\omega)}{\Gamma_F(\omega) + C_R \omega} \cdot C_R \quad (\text{Eq. 8})$$

L'équation 6 équivaut à la première condition de BARKHAUSEN. Ses solutions Ω seront appelées **fréquences à phase nulle de l'oscillateur**. La seconde condition s'écrit : $|A_L| \geq 1$. Pour une fréquence à phase nulle Ω , le module du gain en boucle ouverte est donné par (cf. Eq. 1 et 5) :

$$|A_L(\Omega)| = |g_m| \cdot \frac{C_R \Omega}{|\text{Im}(Y_2 Y_3) + \text{Im}(Y_1 Y_3) + \text{Im}(Y_1 Y_2)|(\Omega)}$$

soit :

$$|A_L(\Omega)| = \frac{|g_m| \cdot C_R \Omega \cdot [R_m^2 + X_m^2(\Omega)]}{|G_s^T \cdot [(C_R + C_p') \cdot \Omega \cdot (R_m^2 + X_m^2(\Omega)) - X_m(\Omega)] + R_m \cdot [\Gamma_F(\Omega) + C_R \Omega]} \quad (\text{Eq. 9})$$

La condition générale d'oscillation s'écrit donc : $|A_L(\Omega)| \geq 1$, où Ω est une fréquence à phase nulle de l'oscillateur.

3.3 - Expression analytique de la fréquence microbalance

- **résolution au voisinage des fréquences caractéristiques du quartz :**

Au voisinage de ω_s and ω_p , les variations de $\Gamma_F(\omega)$, qui est associé au filtre dont la fréquence de coupure est inférieure à ω_s , sont lentes. Ce terme peut être considéré comme constant dans leur voisinage (cf. Eq. 7) :

$$\Gamma_F(\omega) = \left(C_F' \omega - \frac{1}{L_F \omega} \right) \approx \left(C_F' \omega_s - \frac{1}{L_F \omega_s} \right) = \Gamma_{Fq} .$$

Il en est alors de même pour $\bar{C}_p(\omega)$ (cf. Eq. 8) :

$$\bar{C}_p(\omega) = C_p' + \frac{\Gamma_F(\omega)}{\Gamma_F(\omega) + C_R \omega} \cdot C_R \approx C_p' + \frac{\Gamma_{Fq}}{\Gamma_{Fq} + C_R \omega_s} \cdot C_R = \bar{C}_{pq}$$

Dans l'équation 6, seul le terme $X_m(\omega)$, associé à la résonance du cristal, présente des variations significatives au voisinage de ω_s , où il change notamment de signe. Ce terme peut, au voisinage de ω_s , être linéarisé de la façon suivante :

$$X_m(\omega) = L_m \omega \cdot \left(1 - \frac{1}{L_m C_m \omega^2} \right) = L_m \omega \cdot \left(\frac{\omega^2 - \omega_s^2}{\omega^2} \right)$$

avec $\omega^2 - \omega_s^2 = (\omega + \omega_s)(\omega - \omega_s) \approx 2\omega \Delta\omega$ et $\Delta\omega = \omega - \omega_s$.

Ainsi : $X_m(\omega) = 2L_m \Delta\omega$. (Eq. 10)

L'équation 6 admet donc, au voisinage de ω_s , l'approximation parabolique de variable X_m suivante :

$$(\Gamma_{Fq} + C_R \omega_s) \cdot [\bar{C}_{pq} \cdot \omega_s \cdot (R_m^2 + X_m^2(\omega)) - X_m(\omega)] = G_s^T \cdot R_m \quad (\text{Eq. 11})$$

Cette équation du second degré a pour racines :

$$X_{m\pm} = \frac{1 \pm \sqrt{\Delta_{Fq}}}{2 \cdot \bar{C}_{pq} \cdot \omega_s}$$

où Δ_{Fq} est le discriminant de l'équation (Eq. 11) et a pour expression :

$$\Delta_{Fq} = 1 - 4\bar{C}_{pq}\omega_s \left(\bar{C}_{pq}\omega_s \cdot R_m^2 - \Phi \cdot R_m \right). \quad (\text{Eq. 12})$$

avec $\Phi = \frac{G_s^T}{\Gamma_{Fq} + C_R \omega_s}$ (Eq. 13)

Le terme Φ ne dépend que du circuit électronique. Il contient à lui seul l'influence des composants du circuit autre que le cristal, sur les caractéristiques de fonctionnement de l'oscillateur. Nous l'appellerons **facteur d'influence du circuit**.

Les fréquences à phase nulle déterminées par le quartz ont donc pour expression :

$$\omega_{\pm} = \omega_s + \frac{1 \pm \sqrt{\Delta_{Fq}}}{4L_m \cdot \bar{C}_{pq} \cdot \omega_s}.$$

Lorsque la résistance dynamique R_m n'est pas trop élevée (cf. Eq. 12) :

$$4\bar{C}_{pq}\omega_s(\bar{C}_{pq}\omega_s \cdot R_m^2 - \Phi \cdot R_m) \ll 1$$

et

$$\sqrt{\Delta_{Fq}} = \sqrt{1 - 4\bar{C}_{pq}\omega_s(\bar{C}_{pq}\omega_s \cdot R_m^2 - \Phi \cdot R_m)} \approx 1 - 2\bar{C}_{pq}\omega_s(\bar{C}_{pq}\omega_s \cdot R_m^2 - \Phi \cdot R_m)$$

Alors :

$$\omega_- = \omega_s + \frac{\bar{C}_{pq}\omega_s \cdot R_m^2 - \Phi \cdot R_m}{2L_m} \quad (\text{Eq. 14})$$

et

$$\omega_+ = \omega_s + \frac{1 - \bar{C}_{pq}\omega_s(\bar{C}_{pq}\omega_s R_m^2 - \Phi \cdot R_m)}{2L_m \bar{C}_{pq}\omega_s} \quad (\text{Eq. 15})$$

soit :

$$\omega_- = \omega_s \cdot \left(1 + \frac{\bar{r}}{2Q^2} - \frac{\Phi}{2Q} \right) \quad (\text{Eq. 16})$$

et

$$\omega_+ = \omega_s \cdot \left(1 + \frac{1}{2\bar{r}} - \frac{\bar{r}}{2Q^2} + \frac{\Phi}{2Q} \right) \quad (\text{Eq. 17})$$

$$\text{où : } \bar{r} = \frac{\bar{C}_{pq}}{C_m}, \quad (\text{Eq. 18})$$

Q étant le facteur de qualité du quartz, défini par : $Q = \frac{L_m}{R_m} \cdot \omega_s$.

Les deux fréquences à phase nulle de l'oscillateur, ω_- et ω_+ , sont les deux seules solutions de l'équation 6 contrôlées par les caractéristiques du cristal.

• **identification de la fréquence microbalance :**

Pour une fréquence à phase nulle de l'oscillateur Ω , le module du gain satisfait l'équation 9. Afin d'obtenir des résultats généraux dans le domaine linéaire de variation de fréquence avec la masse, la résistance dynamique sera supposée faible dans la suite des calculs (i.e. $R_m < 1 \text{ k}\Omega$ pour un quartz à 6 MHz). Ainsi :

$$\omega_- \approx \omega_s, \quad X_m^2(\omega_-) \approx 0$$

et

$$|A_L(\omega_-)| = \frac{|g_m| \cdot C_R \cdot \omega_s \cdot R_m}{G_s^T \cdot (C_R + C_p') \cdot \omega_s \cdot R_m + \Gamma_{Fq} + C_R \omega_s} \quad (\text{Eq. 19})$$

Concernant l'autre solution ω_+ (cf. Eq. 17) :

$$\omega_+ \approx \omega_s \cdot \left(1 + \frac{1}{2\bar{f}}\right)$$

et

$$X_m(\omega_+) \approx 2L_m \cdot (\omega_+ - \omega_s) = \frac{L_m \omega_s}{\bar{f}} = \frac{1}{C_{pq} \omega_s}$$

Ainsi :

$$|A_L(\omega_+)| = \frac{|g_m| \cdot C_R}{G_{out}^T \cdot (C_R + C_p' - \bar{C}_{pq}) + R_m \cdot \bar{C}_{pq}^2 \omega_s [\Gamma_{Fq} + C_R \omega_s]} \quad (\text{Eq. 20})$$

Afin d'identifier la fréquence microbalance parmi les deux solutions contrôlées par le quartz (ω_- et ω_+), le raisonnement peut être conduit à partir du cas d'un quartz idéal sans pertes, c'est-à-dire pour $R_m = 0$. Dans ce cas (cf. Eq. 19 et 20):

$$|A_L(\omega_+, R_m = 0)| = \frac{|g_m|}{G_{out}^T} \cdot \left(1 + \frac{\Gamma_{Fq}}{C_R \omega_s}\right) \quad (\text{Eq. 21})$$

et

$$|A_L(\omega_-, R_m = 0)| = 0 \quad (\text{Eq. 22})$$

Dans la pratique, $\frac{|g_m|}{G_{out}} \gg 1$ ($g_m \sim -100 \text{ mA/V}$ et $R_s^T \sim 25 \text{ k}\Omega$), donc $|A_L(\omega_+, R_m = 0)| \gg 1$. Ceci indique clairement que ω_+ est la fréquence microbalance du circuit, car elle satisfait aux deux conditions de BARKHAUSEN, ce qui n'est pas le cas de ω_s . La fréquence microbalance a donc pour expression :

$$\omega_\mu = \omega_+$$

$$\omega_\mu = \omega_s \cdot \left(1 + \frac{1}{2\bar{r}} - \frac{\bar{r}}{2Q^2} + \frac{\Phi}{2Q} \right) \quad (\text{Eq. 23})$$

L'influence des composants du circuit électronique autre que le cristal est contenue dans le dernier terme de la somme entre parenthèses. Dans la pratique, ce terme est généralement du même ordre de grandeur que les termes en $1/\bar{r}$ et \bar{r}/Q^2 dont les variations sont déterminées par le quartz. L'influence des composants physiques du circuit n'est donc pas négligeable devant celle du quartz **pour ce qui est de la valeur absolue de la fréquence microbalance**. Mais dans la pratique, la valeur même de la fréquence microbalance présente peu d'intérêt, souvent en effet, seules comptent ses variations au cours d'un changement de caractéristiques du cristal ou de son environnement immédiat. L'influence du circuit sur la variation de la fréquence microbalance, qui seule est importante, sera discutée ultérieurement.

Pour $R_m = 0$ (quartz idéal), le circuit oscille à la fréquence ω_μ^* définie par :

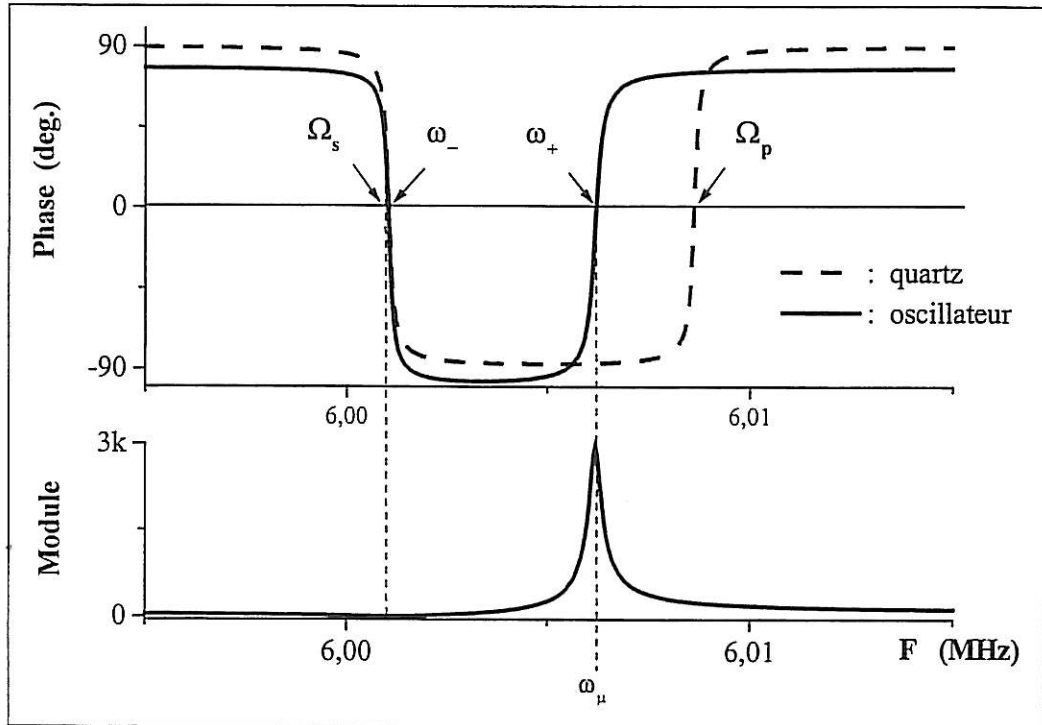
$$\omega_\mu^* = \omega_s \left(1 + \frac{1}{2\bar{r}} \right) = \omega_\mu (R_m = 0)$$

Cette fréquence est généralement proche de la fréquence parallèle du cristal (cf. Eq.X) :

$$\omega_p = \omega_s \left(1 + \frac{1}{2r} \right) \quad \text{où} \quad r = \frac{C_p}{C_m}$$

La fréquence microbalance est donc la fréquence à phase nulle la plus élevée, associée à la fréquence parallèle du quartz ω_p . Par analogie, cet oscillateur sera qualifié d'**oscillateur parallèle**.

La figure IV.7 présente les courbes du module et de la phase du gain en boucle ouverte, au voisinage de la résonance d'un quartz de fréquence 6 MHz, dans l'air. La phase de l'admittance du quartz et ses fréquences à phase nulle Ω_s et Ω_p sont également représentées. Le module du gain présente un minimum local inférieur à 1 à la fréquence ω_- . Le circuit ne peut donc osciller à cette fréquence. En revanche, il présente un maximum local à la fréquence ω_+ , supérieur à 1, ce qui illustre graphiquement le fait que cette solution soit la fréquence microbalance.



**Figure IV.7 : Phase et module du gain en boucle ouverte
cas d'un quartz à 6 MHz dans l'air.**

3.4 - Résistance dynamique critique de l'oscillateur

La fréquence microbalance existe lorsque le discriminant Δ_{Fq} de l'équation du second degré (Eq. 11) est positif. Dans l'expression de ce discriminant (cf. Eq. 12), seuls deux termes sont susceptibles de varier de manière significative en cours d'expérience : la fréquence série ω_s (et donc Ω_s) et la résistance dynamique R_m .

Dans la pratique, lors d'un gain de masse du film à la surface du résonateur, la variation relative de la résistance dynamique R_m est généralement très supérieure à la variation relative de la fréquence série. C'est en particulier le cas pour l'électrodéposition de films métalliques. La résistance dynamique du quartz est donc le paramètre déterminant le fonctionnement ou non en microbalance de l'oscillateur. Au-delà d'une valeur critique R_{mc} de R_m , le discriminant Δ_{Fq} de l'équation 6 devient négatif et la fréquence microbalance n'existe plus. Le circuit ne peut alors plus être utilisé pour rendre compte des transformations subies par le quartz. Le cas d'un amortissement trop important ($R_m > R_{mc}$) est représenté sur la figure IV.8.

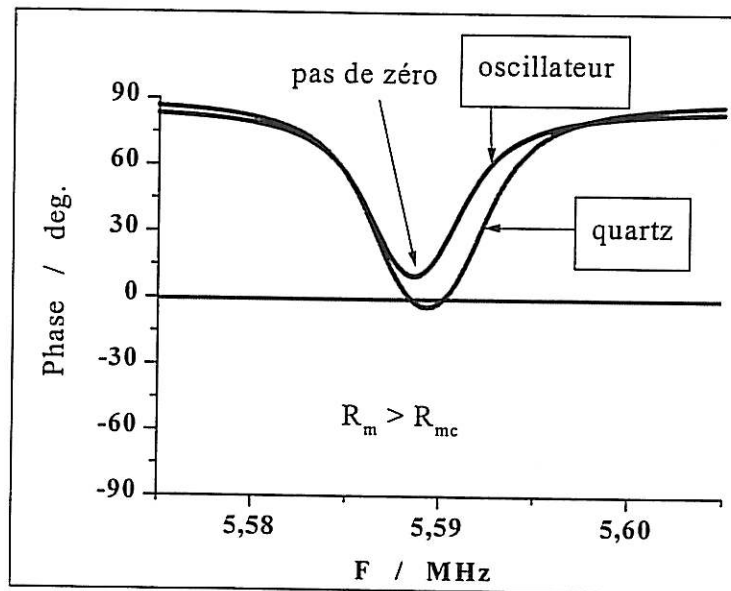


Figure IV.8 : Phase de l'oscillateur en boucle ouverte pour un quartz trop amorti.

L'expression de la limite R_{mc} est obtenue en résolvant l'équation : $\Delta_{Fq}(R_m) = 0$

soit :
$$\Delta_{Fq}(R_m) = 1 - 4\bar{C}_{pq}\omega_s (\bar{C}_{pq}\omega_s \cdot R_m^2 - \Phi \cdot R_m) = 0$$

$$\bar{C}_{pq}\omega_s \cdot R_m^2 - \Phi \cdot R_m - \frac{1}{4\bar{C}_{pq}\omega_s} = 0$$

Les solutions sont :

$$R_{\pm} = \frac{\Phi \pm \sqrt{1 + \Phi^2}}{2\bar{C}_{pq}\omega_s}$$

La résistance dynamique critique est la racine positive et a donc pour expression :

$$R_{mc} = \frac{\Phi + \sqrt{1 + \Phi^2}}{2\overline{C}_{pq} \cdot \omega_s} \quad \text{où} \quad \Phi = \frac{G_{out}^T}{\Gamma_{Fq} + C_R \omega_s}$$

(Eq. 24)

SOARES⁵⁷ a proposé qu'un oscillateur ne puisse fonctionner en microbalance que si les fréquences à phase nulle du quartz, Ω_s et Ω_p (cf. figure IV.7) existent. Ces fréquences existent si la résistance dynamique du quartz est inférieure à une valeur critique R_{mc}^0 appelée **résistance dynamique critique du quartz**. Son expression est proche de celle que nous proposons pour la condition limite de fonctionnement en microbalance du circuit. Cette résistance critique du quartz est définie ainsi :

$$R_{mc}^0 = \frac{1}{2C_p \omega_s}$$

Pour $R_m < R_{mc}^0$, les deux fréquences à phase nulle du quartz Ω_s et Ω_p existent et disparaissent si : $R_m > R_{mc}^0$. La limite proposée par SOARES, et qu'il obtient à partir du résonateur seul, ne tient donc pas compte des éléments du circuit, alors que ceux-ci ont une certaine influence sur la limite de fonctionnement en microbalance. La figure IV.8 expose un cas pour lequel les fréquences à phase nulle du quartz existent mais pas celles de l'oscillateur. La définition d'**une résistance dynamique critique de l'oscillateur** R_{mc} permet d'attribuer à un circuit particulier une limite de fonctionnement déterminée par l'amortissement maximal (du quartz) pour lequel il conserve un comportement microbalance. Pour $R_m < R_{mc}$, les deux fréquences à phase nulle de l'oscillateur ω_s et ω_μ existent, l'oscillateur fonctionne alors en microbalance, ce qui n'est plus vrai dès que : $R_m > R_{mc}$.

L'équation 24 suggère par ailleurs qu'il est possible de trouver des configurations électroniques autorisant un fonctionnement microbalance au-delà de la résistance critique du quartz R_{mc}^0 (ceci a été vérifié expérimentalement, mais dans certaines conditions la variation de fréquence microbalance intègre les variations de la résistance dynamique d'une manière non négligeable).

R_{mc} est proportionnel à $1/\overline{C}_{pq}$. Il est donc important de minimiser les capacités parasites s'ajoutant en parallèle avec le quartz (support du cristal, connexions...).

Enfin, la valeur de R_{mc} dépend des composants du filtre (C_F , L_F) et de la capacité de réaction (C_R). Ainsi, lorsque la résistance du quartz chargé et en milieu d'étude est connue, il est généralement possible de choisir les valeurs de C_F , L_F et C_R de sorte que l'oscillateur ait un fonctionnement microbalance dans ces conditions.

Par la suite, nous désignerons par **point critique** la situation caractérisée par $R_m = R_{mc}$ et correspondant donc à la limite de fonctionnement en microbalance.

3.5 - Fréquence de repos de l'oscillateur :

L'équation 6 a en fait trois solutions. La troisième racine est essentiellement déterminée par le filtre ($L_F // C_F$), et **l'influence du quartz sur cette racine est négligeable**. Cette troisième solution sera appelée **fréquence de repos de l'oscillateur**, ω_{rep} . Elle est la fréquence d'oscillation prise par le circuit lorsque le quartz est trop amorti pour imposer la sienne. Ce point sera précisé ultérieurement. Une bonne approximation de cette fréquence peut donc être obtenue à partir de l'hypothèse : $R_m = 0$. La fréquence de repos vérifie donc l'équation suivante (cf. Eq. 6) :

$$\left(\Gamma_F(\omega_{rep}) + C_R \omega_{rep} \right) \cdot \left[\overline{C}_P(\omega_{rep}) \cdot \omega_{rep} \cdot X_m^2(\omega_{rep}) - X_m(\omega_{rep}) \right] = 0$$

Le terme de droite de ce produit ne dépend que du quartz et ses solutions ont été déterminées. La troisième racine est donc solution de :

$$\Gamma_F(\omega_{rep}) + C_R \omega_{rep} = 0.$$

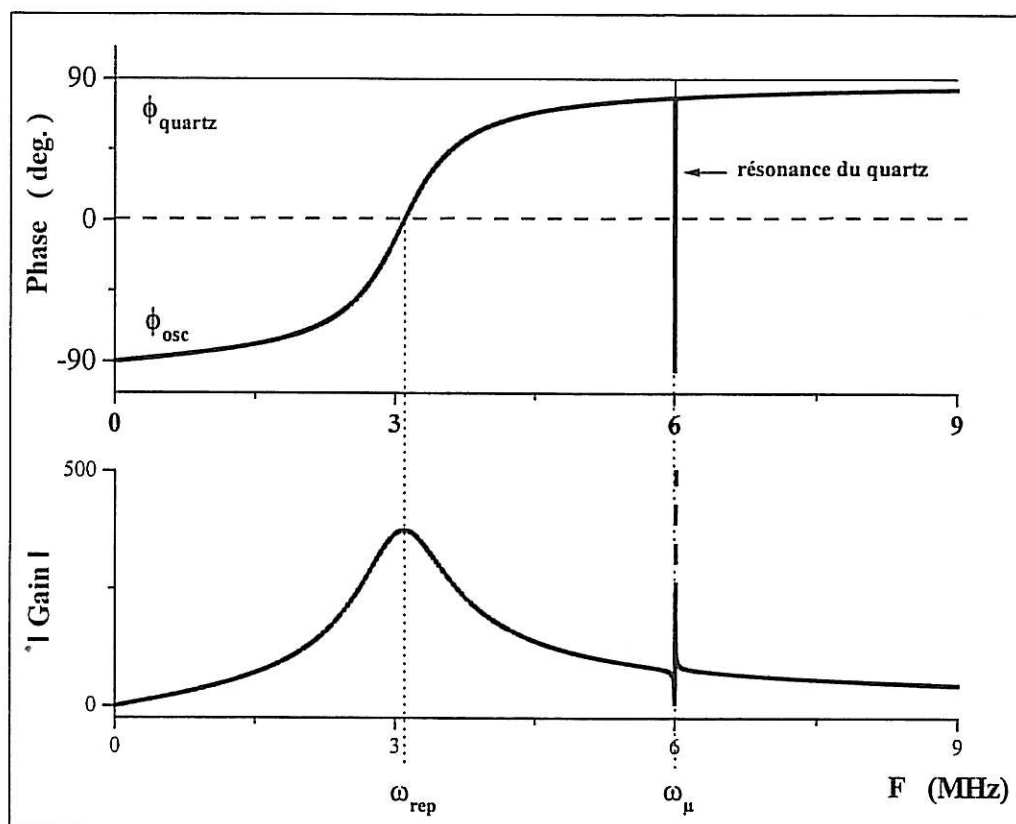
Donc :

$$\omega_{rep} = \frac{1}{\sqrt{L_F \cdot (C_F' + C_R)}}, \quad \text{i.e.} \quad \omega_{rep} = \omega_F \cdot \sqrt{\frac{C_F'}{C_F' + C_R}} \quad (\text{Eq. 25})$$

Le module du gain à cette fréquence n'est pas non plus significativement affecté par le quartz et peut être estimé assez justement à partir de l'hypothèse $R_m = 0$:

$$\left| A_L(\omega_{rep}) \right| \approx \frac{|g_m|}{G_{out}^T} \cdot \frac{C_R}{C_R + C_p'}$$

C_p' et C_R sont généralement du même ordre de grandeur, donc : $|A_L(\omega_{\text{rep}})| > 1$. La fréquence de repos satisfait donc également aux deux conditions de BARKHAUSEN, ce qui implique qu'elle est également une fréquence d'oscillation du circuit. La figure IV.9 présente les courbes de phase et de module du gain en boucle ouverte pour un quartz de fréquence 6 MHz dans l'air.



**Figure IV.9 : Phase et module du gain en boucle ouverte
cas d'un quartz à 6 MHz dans l'air.**

A la troisième racine de l'équation 6 (proche de 3 MHz dans cet exemple) correspond également un maximum local du module du gain, qui autorise donc le circuit à osciller à cette fréquence. Dans la pratique, le circuit oscille systématiquement à la fréquence microbalance tant que cette fréquence existe, c'est-à-dire, tant que l'amortissement du quartz est suffisamment faible pour permettre une annulation de la phase au voisinage de la fréquence série du quartz. Lorsque l'amortissement est trop important, la phase du gain en boucle ouverte ne s'annule plus dans ce domaine et reste positive. En revanche, la fréquence de repos, qui est peu sensible aux caractéristiques du quartz, continue de satisfaire aux deux conditions de BARKHAUSEN, et devient la

seule fréquence d'oscillation possible du circuit. Le circuit ne permet alors plus d'observer les caractéristiques du quartz.

3.6 - Influence de la résistance dynamique :

L'équation 15 indique que la fréquence microbalance dépend de la résistance dynamique. Une variation de cette résistance induit donc une variation de la fréquence d'oscillation du circuit. Durant un dépôt électrochimique par exemple, la résistance dynamique augmente. La variation $\Delta\omega_q$ de la fréquence série du quartz est seulement due à la variation de la masse du film. La variation $\Delta\omega_\mu$ de la fréquence microbalance suit également celle de la masse, mais inclut également une variation due à celle de la résistance dynamique. Le degré d'insensibilité de la microbalance aux variations de R_m devient alors un critère de qualité de l'oscillateur. Nous avons donc cherché à majorer la différence entre les variations des fréquences série et microbalance.

Le raisonnement suivant considère une augmentation de masse à la surface du cristal, accompagnée d'une augmentation de la résistance dynamique. Les résultats restent valides dans de nombreux cas de dissolution. La valeur initiale des différents paramètres est indexée par 0. La fréquence microbalance initiale a l'expression suivante (cf. Eq. 23) :

$$\omega_{\mu 0} = \omega_{s0} \cdot \left(1 + \frac{1}{2\bar{r}_0} - \frac{\bar{r}_0}{2Q_0^2} + \frac{\Phi_0}{2Q_0} \right) \quad (\text{Eq. 26})$$

Durant l'augmentation de masse, la fréquence microbalance est donnée par l'équation 9. Les capacités C_p et C_m varient peu et seront supposées constantes. Les approximations suivantes seront utilisées (cf. Eq 18 et 13):

$$\bar{r}_0 = \frac{\bar{C}_{pq0}}{C_{m0}} \approx \frac{\bar{C}_{pq}}{C_m} = \bar{r} \quad , \quad \Phi_0 \approx \Phi \quad \text{et} \quad \frac{1}{2\bar{r}} \ll 1.$$

En soustrayant l'équation 26 de l'équation 23, nous obtenons :

$$\Delta\omega_\mu - \Delta\omega_s = -\frac{\bar{r}}{2} \cdot \left(\frac{\omega_s}{Q^2} - \frac{\omega_{s0}}{Q_0^2} \right) + \frac{\Phi}{2} \cdot \left(\frac{\omega_s}{Q} - \frac{\omega_{s0}}{Q_0} \right)$$

$$|\Delta\omega_\mu - \Delta\omega_s| \leq \frac{\bar{r}}{2Q^2} \cdot \omega_s \cdot \left(\frac{R_{m0}^2}{R_m^2} - 1 \right) + \frac{\Phi}{2Q} \cdot \omega_s \cdot \frac{\Delta R_m}{R_m}$$

Soit :

$$|\Delta\omega_\mu - \Delta\omega_s| \leq \frac{\Delta R_m}{R_m} \cdot \omega_s \cdot \left(\frac{\bar{r}}{Q^2} + \frac{\Phi}{2Q} \right)$$

i.e. :

$$\boxed{\frac{|\Delta\omega_\mu - \Delta\omega_s|}{\omega_s} \leq \frac{\Delta R_m}{R_m} \cdot \left(\frac{\bar{r}}{Q^2} + \frac{\Phi}{2Q} \right)} \quad (\text{Eq. 27})$$

La sensibilité de la fréquence de l'oscillateur à une variation de la résistance dynamique dépend donc du facteur de qualité du quartz, c'est-à-dire de la résistance dynamique, ainsi que des autres composants du circuit, à travers le facteur d'influence du circuit Φ .

Considérons le point critique. Si la différence $|\Delta\omega_\mu - \Delta\omega_s|$ est majorée par un terme négligeable au point critique, celle-ci est négligeable quelle que soit la valeur de la résistance dynamique. Nous considérerons deux cas limites portant sur le paramètre Φ , à savoir $\Phi \gg 1$ et $\Phi \ll 1$. L'équation 27 implique la majoration stricte suivante :

$$\frac{|\Delta\omega_\mu - \Delta\omega_s|}{\omega_s} < \frac{\bar{r}}{Q_c^2} + \frac{\Phi}{2Q_c} \quad (\text{Eq. 28})$$

où Q_c désigne le facteur de qualité du quartz pour $R_m = R_{mc}$.

• cas $\Phi \ll 1$:

$$R_{mc} \approx \frac{1}{2\bar{C}_{pq}\omega_s} \quad (\text{cf. Eq. 24}) \quad \text{et} \quad Q_c \approx 2\bar{r} \quad (\text{cf. Eq. 18})$$

alors :

$$\boxed{\frac{|\Delta\omega_\mu - \Delta\omega_s|}{\omega_s} < \frac{1}{4\bar{r}}} \quad (\text{Eq. 29})$$

Dans la pratique, $\frac{1}{\bar{r}}$ est de l'ordre de 10^{-3} . Ainsi, pour un quartz de fréquence nominale de l'ordre de quelques MHz, l'écart maximal entre $\Delta\omega_s$ et $\Delta\omega_\mu$ sera au plus de quelques kHz. Une variation $\Delta\omega_s$ de plusieurs centaines de kHz (c'est le cas au point critique) entraînera une variation équivalente de la fréquence microbalance avec une différence au plus de l'ordre du pourcent. Ceci sera vérifié lors de la validation expérimentale faisant suite à l'analyse théorique du circuit. L'erreur étant maximale au point critique, nous pouvons énoncer la conclusion suivante :

Lorsque $\Phi \ll 1$, les deux variations de fréquence $\Delta\omega_s$ et $\Delta\omega_\mu$ sont rigoureusement équivalentes quelle que soit la valeur de la résistance dynamique. La microbalance n'est pas sensible de manière significative à un changement de la résistance dynamique.

- cas $\Phi \gg 1$:

$$R_{mc} \approx \frac{\Phi}{C_{pq}\omega_s} \quad (\text{cf. Eq. 24}) \quad \text{et} \quad Q_c \approx \frac{\bar{r}}{\Phi} \quad (\text{cf. Eq. 18})$$

alors :

$$\frac{|\Delta\omega_\mu - \Delta\omega_s|}{\omega_s} < \frac{3}{2} \cdot \frac{\Phi^2}{\bar{r}} \quad (\text{Eq. 30})$$

Φ étant un infiniment grand devant 1, $\frac{|\Delta\omega_\mu - \Delta\omega_s|}{\omega_s}$ la majoration est très lâche est la fréquence microbalance ne suit plus fidèlement, en variation, la fréquence série. **L'oscillateur est alors très sensible aux variations de la résistance dynamique.**

Le choix des composants de l'oscillateur doit donc tenir compte du facteur d'influence du circuit Φ , afin de garantir à la microbalance une sensibilité négligeable face à un changement de la résistance dynamique du quartz.

4 - Validation expérimentale de l'analyse de l'oscillateur parallèle :

4.1 - Réalisation du circuit électronique :

- composants du circuit :

Nous avons utilisé, comme élément actif de la chaîne d'amplification de l'oscillateur, le transistor contenu dans le circuit intégré OPA 660 de la firme BURR-BROWN. Outre ce transistor, ce circuit intégré inclut un étage suiveur, c'est-à-dire, un amplificateur de gain 1, dont l'utilisation sera précisée dans le chapitre suivant. Le schéma de connexion de l'OPA 660 est présenté sur la figure IV.10.

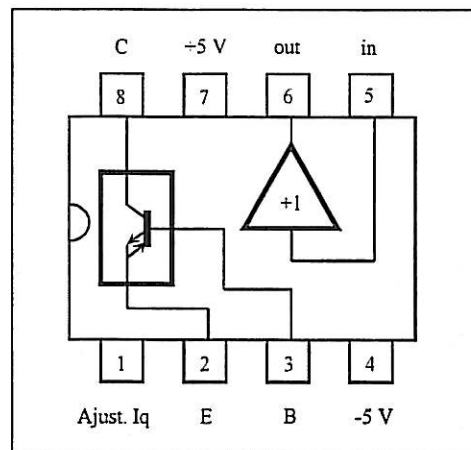


Figure IV.10 : Schéma interne simplifié de l'OPA 660.

La base (B), l'émetteur (E) et le collecteur (C) du transistor sont respectivement associés aux broches 3, 2 et 8 du circuit. Les broches 5 et 6 sont, elles, connectées à l'entrée et à la sortie du suiveur. L'alimentation de l'ensemble est assurée au moyen des broches 4 et 7. La broche 1 permet de faire varier certains paramètres du circuit intégré, et en particulier, l'amplification du transistor. Pour ce faire, il est nécessaire de connecter entre les broches 1 et 4 du circuit une résistance, que nous noterons R_q et dont la valeur fixe l'amplification. Nous avons choisi une valeur de 220Ω pour R_q , ce qui permet de bénéficier, selon les informations techniques fournies par le fabricant, de la

transconductance accessible la plus élevée. Les principales caractéristiques techniques de ce circuit intégré sont présentées dans le tableau IV.11.

Paramètre	Valeur
bande passante	850 MHz
alimentation symétrique : $-V_{\text{alim}} / +V_{\text{alim}}$	$4,5 \text{ V} < V_{\text{alim}} < 5,5 \text{ V}$
tension d'entrée maximale	$V_{\text{alim}} + 0,7 \text{ V}$
courant de sortie maximal	$ I_s = 15 \text{ mA}$
plage de température	de -40 à $+85$ °C
offset thermique à l'entrée	$50 \mu\text{V} / ^\circ\text{C}$
offset thermique à la sortie	$500 \text{ nA} / ^\circ\text{C}$

Tableau IV.11 : Caractéristiques générales du transistor de l'OPA 660.

Ce composant est relativement simple d'utilisation et ses caractéristiques sont adaptées à notre application. Les autres composants, résistances, inductances et condensateurs, ne sont soumis à aucune contrainte particulière quant à leur choix, la seule précaution à prendre étant de s'assurer que les condensateurs et les inductances envisagés ne présentent pas de fréquence de coupure inférieure aux fréquences du domaine de fonctionnement du circuit.

- **schéma du circuit expérimental :**

Le circuit expérimental est présenté sur la figure IV.12. La résistance R_e et la capacité C_e sont utilisées pour découpler l'émetteur du transistor et la masse du circuit⁵⁵. Lorsque l'impédance de cette cellule ($R_e // C_e$) est suffisamment faible et que sa fréquence de coupure est très inférieure aux autres fréquences remarquables du circuit, la cellule de découplage peut être remplacée par un court-circuit lors de l'analyse de l'oscillateur et la théorie développée précédemment est valide en l'état pour ce circuit. Les valeurs choisies pour R_e et C_e furent respectivement de 900Ω et de 22

nF. La valeur correspondante de la fréquence de coupure est de 8 kHz, donc très inférieure aux fréquences d'oscillateurs fonctionnant à plusieurs mégahertz.

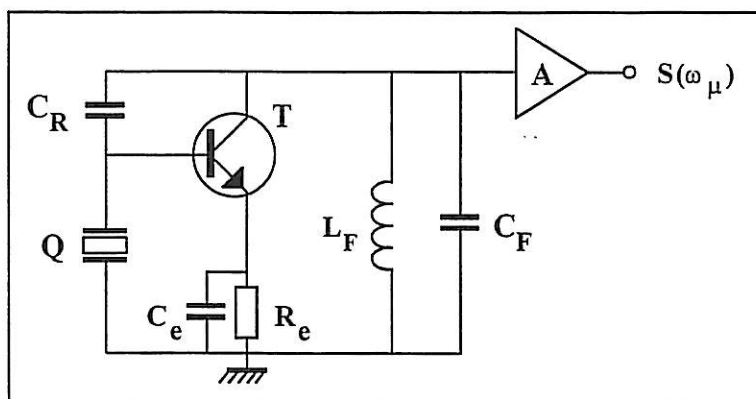


Figure IV.12 : Schéma de principe de l'oscillateur expérimental.

T et A désignent respectivement le transistor et le suiveur de l'OPA 660. Le signal de sortie $S(\omega_\mu)$ de l'oscillateur est prélevé à la sortie du suiveur, qui sépare et isole le circuit oscillant du dispositif de mesure de la fréquence. La transconductance du transistor, mesurée expérimentalement, a la valeur : $g_m = -145 \text{ mA/V}$ et sa résistance de sortie vaut $25 \text{ k}\Omega$. Les capacités d'entrée et de sortie du transistor ont également été mesurées et valent : $C_e^T = 2 \text{ pF}$ and $C_s^T = 4 \text{ pF}$.

L'ensemble du circuit est regroupé sur une plaquette de circuit imprimé, de dimensions $4,5 \text{ cm} \times 9 \text{ cm}$. Un plan de masse couvre partiellement chaque face de la plaquette, ce qui limite les couplages parasites entre composants.

4.2 - Comparaison expérimentale entre fréquences série et microbalance

- conditions expérimentales générales :

Les résultats présentés ici et destinés à valider notre analyse ont été obtenus à partir de quartz de fréquence nominale 6 MHz (sans échantillon collé). Le comportement de l'oscillateur a été étudié dans le cas de dépôts de cuivre réalisés à température ambiante,

à courant constant et en solution agitée. Les dépôts eurent lieu en solution de sulfate de cuivre acide (CuSO_4 : $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et H_2SO_4 : $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$), pour un courant de 26 mA.cm^{-2} . La masse et l'épaisseur des dépôts furent calculées à partir de la loi de FARADAY en supposant le rendement égal à 100 %. Ces conditions sont communes à toutes les expériences de dépôt électrochimique de cuivre présentées dans ce chapitre.

- **mesure électroacoustique de référence :**

La figure IV.13 présente l'évolution de la résistance dynamique et de la fréquence série dans le cas d'une électrodéposition préliminaire, servant de référence au comportement microbalance étudié. Les propriétés physico-chimiques de la solution étant considérées constantes au cours du dépôt, la variation de la fréquence série est associée uniquement à l'augmentation de masse du dépôt. Ces deux courbes sont reproductibles à conditions expérimentales identiques avec des écarts négligeables.

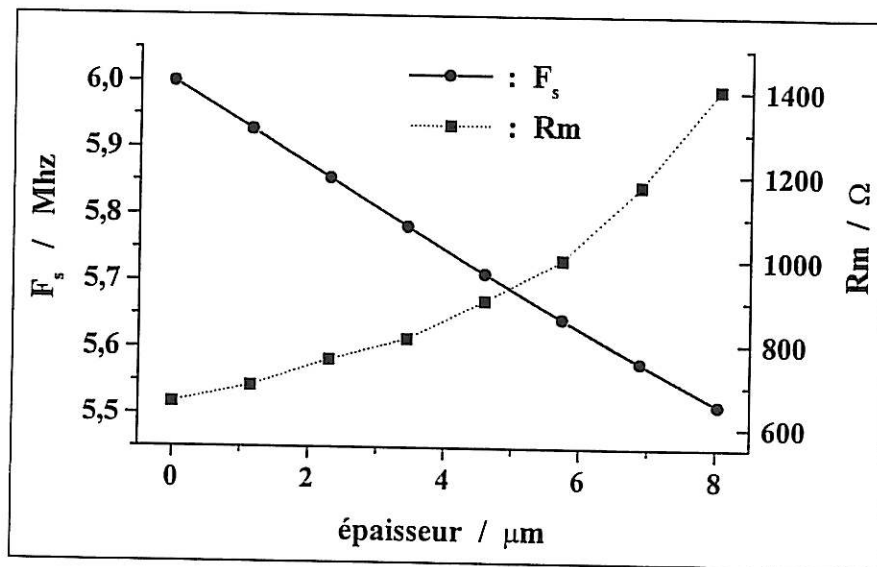


Figure IV.13 : Fréquence série et résistance dynamique au cours du dépôt de cuivre (courant : $I = 26 \text{ mA.cm}^{-2}$).

La décroissance de la fréquence est linéaire. Simultanément, la résistance dynamique connaît un accroissement très important en variant de 660Ω à 1410Ω pour une épaisseur finale de cuivre de $8 \mu\text{m}$.

• **évaluation théorique du circuit expérimental :**

L'erreur sur la mesure de masse induite par l'accroissement de la fréquence microbalance a d'abord été estimée théoriquement à partir des données expérimentales de la mesure électroacoustique de référence et des composants choisis pour le circuit expérimental. Ces composants eurent les valeurs suivantes : $L_F = 390 \mu\text{H}$, $C_F = 1,8 \text{ pF}$ and $C_R = 1,5 \text{ pF}$. Le facteur Φ correspondant, donné par l'équation 13, est égal à 0,2, ce qui implique a priori un comportement microbalance très peu sensible à la résistance dynamique. Les résultats sont présentés par la figure IV.14.

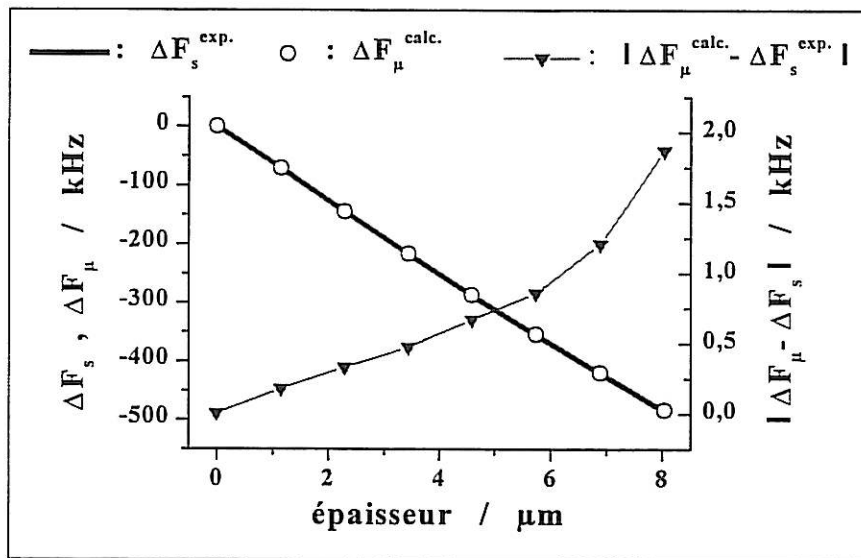


Figure IV.14 : Variation théorique de la fréquence microbalance calculée à partir des valeurs des composants du circuit expérimental et des mesures électroacoustiques expérimentales.

La différence $|\Delta\omega_\mu - \Delta\omega_s|$ croît certes à mesure que l'épaisseur du dépôt augmente. Mais elle est inférieure à 2 kHz pour une variation de la fréquence série de 500 kHz, soit une erreur de 0,4 % pour une épaisseur de cuivre de 8 μm . De manière générale, la performance théorique de la microbalance prévue à partir des données expérimentales portant sur les mesures électroacoustiques et sur le circuit peut être estimée à l'aide du paramètre d'écart Θ défini de la façon suivante :

$$\Theta = \left| \frac{\Delta\omega_\mu - \Delta\omega_s}{\Delta\omega_s} \right| \cdot 100, \quad \Theta \text{ en } \%$$

Ce paramètre reste inférieur à 1 % tout au long du dépôt. Ce qui signifie que le circuit conçu ne doit pas introduire d'erreur significative sur la mesure de masse, en dépit de l'accroissement important de la résistance dynamique.

• **vérification expérimentale :**

Afin de vérifier que l'oscillateur expérimental présente le comportement prévu par la théorie, un dépôt de cuivre a été réalisé jusqu'au point critique. Les paramètres électroacoustiques du quartz ont été mesurés en solution, avant dépôt et au point critique, de manière à connaître en particulier les valeurs à ces points de la fréquence série. La mesure simultanée, en continu au cours du dépôt, des fréquences série et microbalance est possible mais les deux fréquences ne se correspondraient pas rigoureusement, car le dispositif effectuant cette mesure double influe sur le circuit microbalance sans perturber la fréquence série. La figure IV.15 présente l'évolution de la fréquence microbalance au cours du dépôt, ainsi que les valeurs initiale et finale de la fréquence série.

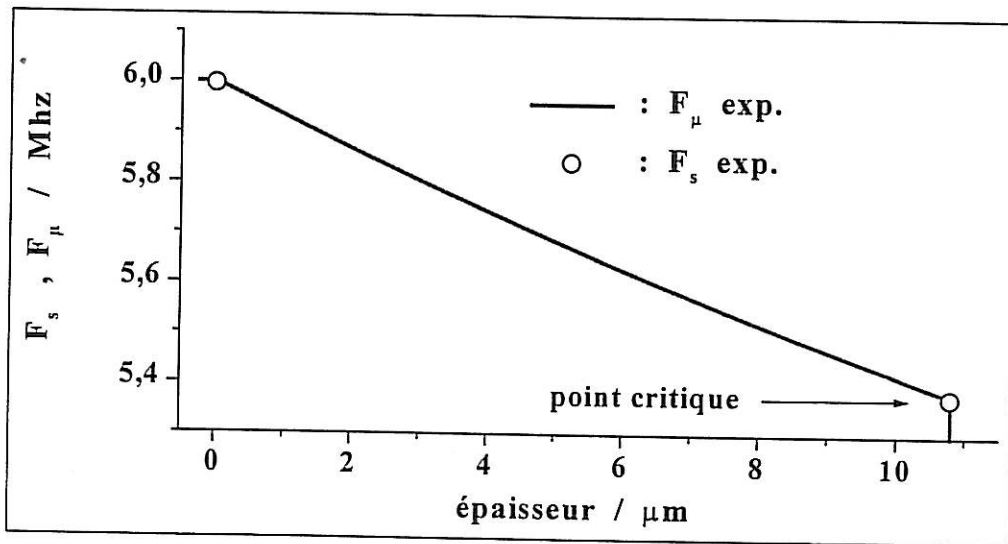


Figure IV.15 : Fréquence microbalance et valeurs initiale et finale de la fréquence série au cours du dépôt.

Les variations sont absolument équivalentes et l'information sur la masse, donnée par la microbalance, est, dans la pratique, identique à celle fournie par la variation de la fréquence série. La différence finale de quelques kHz (< 5 kHz) entre les deux variations ne peut être considérée comme un écart pénalisant ou significatif, puisque la

variation totale des fréquences est supérieure à 600 kHz. La recherche d'une précision inférieure à 1% ne nous semble d'aucune utilité pratique, dans le domaine des applications que nous envisageons. Nous considérons donc que la microbalance présentée ici est parfaitement insensible aux variations de la résistance dynamique, dans le cas de dépôts et dissolutions électrochimiques de couches métalliques.

4.3 - Influence de la capacité parallèle :

Notre analyse prévoit que la résistance dynamique critique R_{mc} , qui limite le fonctionnement de la microbalance, décroît lorsque la capacité parallèle C_p croît (cf. Eq. 24 et 8).

Des condensateurs de capacités différentes ont été connectés en parallèle avec le quartz afin de faire varier artificiellement la capacité de la branche statique C_p . Les autres composants restèrent inchangés ($L_F = 390 \mu\text{H}$, $C_F = 1.8 \text{ pF}$ and $C_R = 0,5 \text{ pF}$). Pour chaque valeur de C_p , un dépôt électrolytique de cuivre fut réalisé et arrêté à l'instant où l'oscillateur cessa d'osciller à la fréquence microbalance, c'est-à-dire, lorsque le point critique fut atteint. L'admittance électroacoustique dans la solution de dépôt fut alors mesurée, ce qui permit l'obtention de la valeur expérimentale R_{mc}^{exp} de la résistance dynamique critique correspondant à la valeur choisie pour la capacité parallèle C_p . Les résultats sont présentés sur la figure IV.16-a, où sont également indiquées les valeurs $R_{mc}^{\text{théo}}$ de la résistance prévues par la théorie. La figure IV.16-b présente l'épaisseur et la masse expérimentales de cuivre (déterminées par la loi de FARADAY) ayant été déposées lorsque fut atteint le point critique. Elles correspondent donc à l'épaisseur e_{max} et à la masse m_{max} maximales de cuivre pouvant être supportées par le résonateur de l'oscillateur de la microbalance, dans les conditions expérimentales précisées ($I = 26 \text{ mA/cm}^2$).

Ces expériences démontrent clairement que la capacité parallèle C_p détermine de manière très importante la limite du fonctionnement microbalance de l'oscillateur. Les performances de la microbalance en termes de charge maximale supportée peuvent varier du simple au triple en fonction de la capacité parallèle C_p . Il devient alors indispensable de s'intéresser sérieusement au support du quartz et à ses connexions, dès lors que l'oscillateur recherché doit travailler sous fort amortissement.

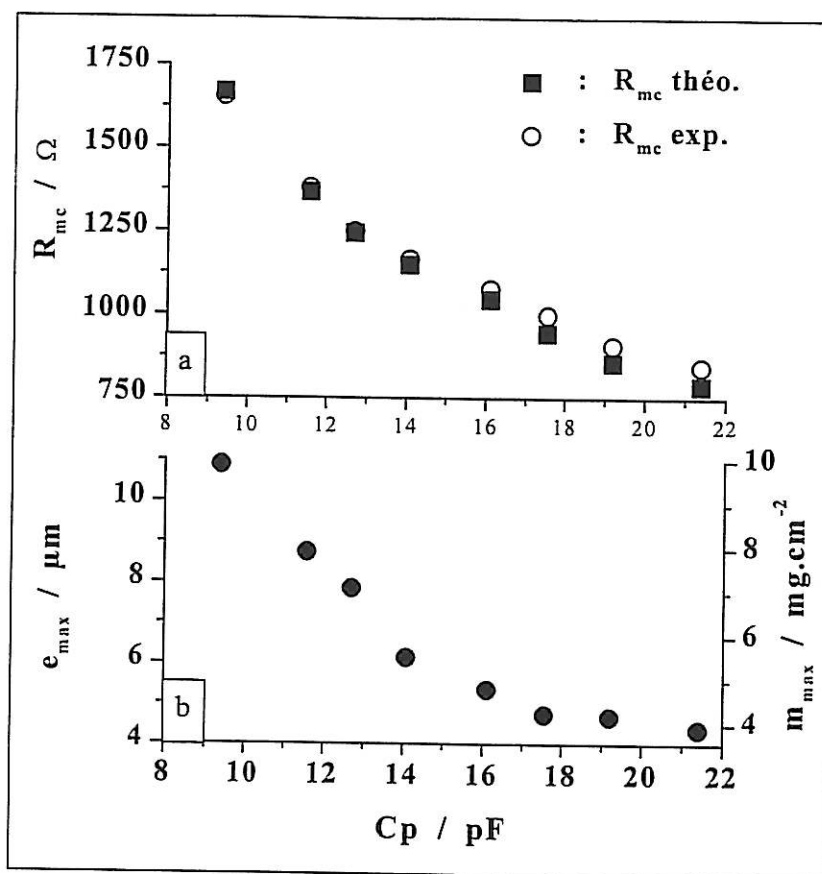


Figure IV.16 : Influence de C_p sur la résistance dynamique critique (a) et sur l'épaisseur maximale de cuivre déposé (b).

Par ailleurs, la comparaison des valeurs théoriques et expérimentales de la résistance dynamique critique sont en bon accord, ce qui tend à valider le modèle développé pour l'oscillateur.

4.4 - Influence de la fréquence de coupure du filtre :

Nous ne nous intéresserons ici qu'au cas énoncé dans la théorie, c'est-à-dire, à l'hypothèse selon laquelle la fréquence de coupure du filtre est suffisamment inférieure à la fréquence série du quartz. Dans ce cas, nous avons postulé que les domaines autour des fréquences de repos et microbalance étaient électriquement disjoints, c'est-à-dire, qu'ils n'ont pas d'influence notable l'un sur l'autre. La résolution proposée de

l'équation 6, conduisant aux expressions analytiques de la fréquence microbalance et de la fréquence de repos repose intégralement sur cette hypothèse. Nous avons donc souhaité confirmer expérimentalement que l'hypothèse mathématique de disjonction des domaines de fréquence était satisfaite électroniquement, en montrant que la fréquence de coupure du filtre n'a pas d'influence notable sur le point critique de l'oscillateur, lorsque ω_F est suffisamment inférieure à ω_s .

Pour ce faire, nous avons fait varier l'inductance L_F du filtre, en gardant par ailleurs fixes les autres composants du circuit. Comme précédemment, les dépôts de cuivre ont été conduits jusqu'au point critique, dont les caractéristiques expérimentales ont été déterminées par mesure de l'admittance électroacoustique. Le tableau IV.17 rassemble les résultats obtenus.

L_F (μH)	f_F (MHz)	R_{mc}^{th} (Ω)	R_{mc}^{exp} (Ω)
390	3,35	1667	1654
820	2,31	1616	1621
3900	1,06	1609	1598

Tableau IV.17 : Influence de la fréquence de coupure du filtre.

Un facteur 3 sur la fréquence de coupure du filtre ne modifie la résistance critique que de 3 %. Les résultats expérimentaux confirment donc que la résistance dynamique critique ne dépend pas de manière significative de l'inductance L_F , lorsque les deux domaines de fréquences (microbalance et coupure du filtre) sont éloignés l'un de l'autre. L'hypothèse de résolution de l'équation 6 est donc validée.

Nous signalons que, expérimentalement, ce résultat n'est plus vrai lorsque la fréquence de coupure du filtre est très proche de la fréquence série du quartz, cas que n'a pas envisagé la théorie développée, car l'équation 6, régissant les fréquences à phase nulle, ne se prête plus à une résolution analytique simple. Par ailleurs, ce cas n'est généralement pas favorable à la conservation de la sensibilité en masse du quartz par l'oscillateur.

4.5 - Méthode de réglage de l'oscillateur :

Dans la pratique, l'opérateur peut être amené à travailler avec des quartz de fréquences différentes. Nous avons cherché à mettre au point une méthode simple d'adaptation de l'oscillateur en fonction de la fréquence de travail. La méthode que nous proposons est seulement une possibilité parmi une multitude, compte tenu du nombre important de composants variables dans le circuit. Nous l'avons validée par des essais effectués sur une large gamme de fréquence (en terme de microbalance), puisque les oscillateurs mis au point utilisèrent des quartz de fréquence nominale de 2, 6, 9, 12, 27, 36 et 50 MHz. Cette méthode est utilisable pour un grand nombre d'applications, au cours desquelles le quartz ne subit pas un amortissement trop important. Elle est en particulier très utile pour la conception de microbalances destinées à l'étude de dépôts électrochimiques métalliques de quelques μm d'épaisseur. Lorsque l'amortissement devient trop important, une autre procédure d'adaptation est à rechercher. Cette méthode a cependant été utilisée pour le réglage des oscillateur à 2 MHz, fonctionnant avec un échantillon collé sur le cristal.

Les valeurs des composants de la cellule de découplage R_e et C_e restent inchangées, à savoir : $R_e = 900 \Omega$ et $C_e = 22 \text{ nF}$. La résistance R_q de réglage de la transconductance reste également fixée à 220Ω . Les condensateurs du circuit C_R et C_F gardent des valeurs très faibles, de l'ordre de $1,5 \text{ pF}$. Le seul paramètre à ajuster est l'inductance L_F du filtre. Elle doit être choisie de sorte que la fréquence de coupure du filtre soit suffisamment inférieure à la fréquence série du quartz. Le choix définitif pour cette valeur dépend du type de support utilisé, du dessin du circuit, etc., et doit être confirmé expérimentalement en effectuant quelques dépôts électrochimiques par exemple.

4.6 - Température du circuit électronique :

Les valeurs des composants électroniques du circuit de l'oscillateur dépendent légèrement de leur température. Cette caractéristique générale est liée, pour les composants actifs, à l'importance de la température sur les distributions de charges et de courants dans les semi-conducteurs, et pour les composants passifs, par exemple, à leur résistance interne dépendant des interactions électrons libres / réseau cristallin.

L'expression analytique de la fréquence microbalance (cf. Eq. 23) indique que cette fréquence dépend partiellement de la valeur des composants électroniques, notamment à travers le paramètre de circuit Φ . Elle dépend donc indirectement de la température.

La température du circuit électronique dans son boîtier est déterminée de manière importante par la température ambiante. Cette dernière peut connaître sur 1 heure un changement de quelques degrés. Une variation lente de la température du circuit électronique induit une variation de fréquence qui n'est pas dissociable d'une évolution des conditions physico-chimiques à la surface du quartz. Par ailleurs, des fluctuations rapides de cette température introduisent un bruit supplémentaire sur le signal. Nous avons souhaité estimer l'amplitude de la variation de fréquence occasionnée par un changement de la température de l'oscillateur. La figure IV.18 présente la variation de la fréquence microbalance pour une montée (a) et une descente (b) de deux degrés de la température de l'oscillateur autour de 45 °C (le quartz est immergé dans un réacteur contenant de l'eau thermostatée à 20 °C \pm 0,5 °C).

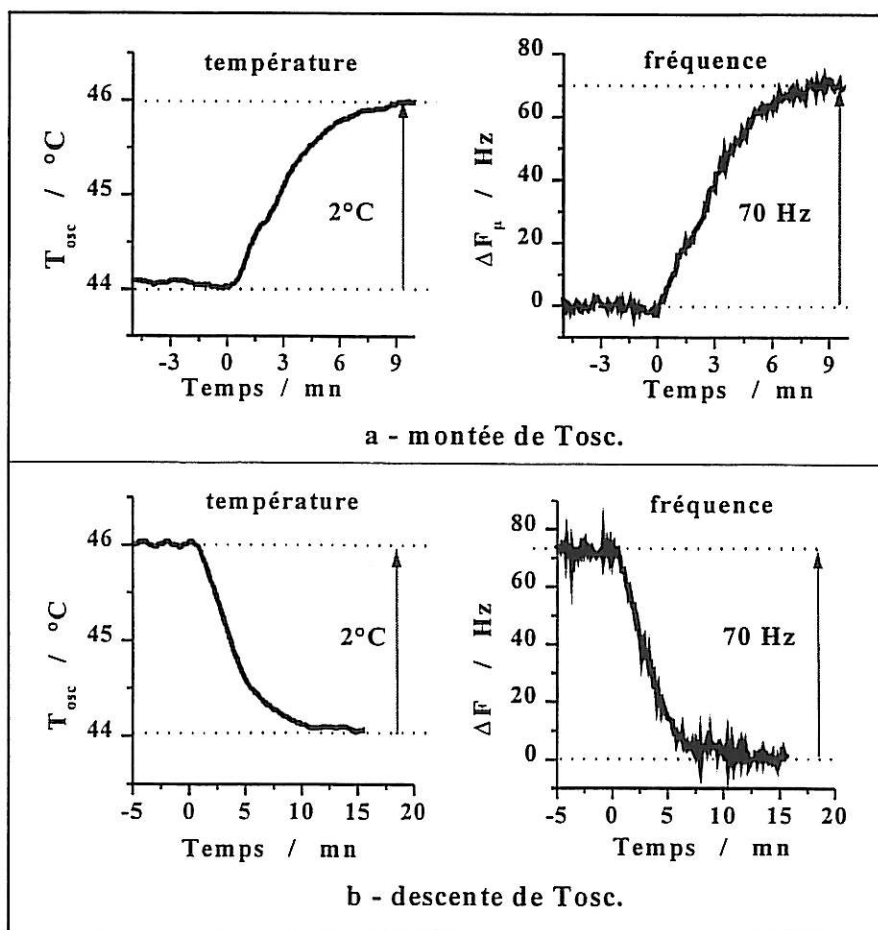


Figure IV.18 : Illustration de la sensibilité de la fréquence microbalance à la température du circuit électronique (quartz à 2 MHz, nu).

Le dispositif ayant servi à contrôler la température de l'oscillateur sera présenté en détails dans le chapitre suivant (il sert en fait à stabiliser cette température).

L'amplitude de la variation (70 Hz) n'est pas négligeable, dès que l'on souhaite une stabilité importante de la fréquence. Cette stabilité détermine en effet le seuil de détection du capteur. La symétrie de la réponse (35 Hz / °C) en montée et en descente de température démontre que la fréquence microbalance suit la température de l'oscillateur. **Il est donc indispensable de maintenir constante cette température dès lors que nous cherchons à atteindre un seuil de détection le plus faible possible.**

5 - Conclusion :

La recherche d'un circuit électronique pour notre capteur, dont le quartz est très fortement amorti, a nécessité de procéder à l'analyse détaillée du fonctionnement de l'oscillateur que nous souhaitons utiliser. Cette analyse a conduit à l'obtention de l'expression littérale de la fréquence microbalance en fonction des paramètres électroacoustiques du quartz et des composants du circuit.

Le circuit de notre microbalance est un oscillateur dit parallèle, c'est-à-dire que sa fréquence d'oscillation est proche de la fréquence parallèle du quartz, et non de sa fréquence série. La question de la sensibilité du circuit aux variations de la résistance dynamique du cristal était alors posée. Nous avons démontré théoriquement d'abord, puis expérimentalement, que les variations de la fréquence de l'oscillateur suivaient rigoureusement les variations de la fréquence série du quartz, c'est-à-dire, celles de la masse, dès que certaines précautions étaient prises sur le choix des valeurs des composants du circuit. La limite de fonctionnement de la microbalance a également fait l'objet d'une étude détaillée, et une méthode simple d'adaptation des circuits à un grand nombre d'applications a été proposée.

A l'issue de ce travail sur l'oscillateur électronique, nous avons été en mesure de réaliser des microbalances utilisant, en milieu liquide, des quartz sur lesquels un échantillon métallique de 50 μm d'épaisseur était collé.

INDEX DES FIGURES ET TABLEAUX DU CHAPITRE IV

Figures :

Fig. IV.1	: Convention de représentation des signaux	p 106
Fig. IV.2	: Schéma de principe d'une boucle de réaction	p 107
Fig. IV.3	: Oscillateur – Aspect énergétique	p 108
Fig. IV.4	: Boucle ouverte	p 109
Fig. IV.5	: Représentation symbolique et schéma équivalent d'un transistor en petits signaux	p 110
Fig. IV.6	: Oscillateur de classe PIERCE avec insertion du quartz dans la branche 1	p 111
Fig. IV.7	: Phase et module du gain en boucle ouverte cas d'un quartz à 6 Mhz dans l'air	p 118
Fig. IV.8	: Phase de l'oscillateur en boucle ouverte pour un quartz trop amorti	p 119
Fig. IV.9	: Phase et module du gain en boucle ouverte cas d'un quartz à 6 MHz dans l'air	p 122
Fig. IV.10	: Schéma interne simplifié de l'OPA 660	p 126
Fig. IV.12	: Schéma de principe de l'oscillateur expérimental	p 128
Fig. IV.13	: Fréquence série et résistance dynamique au cours du dépôt de cuivre ($I = 26 \text{ mA.cm}^{-2}$)	p 129
Fig. IV.14	: Variation théorique de la fréquence microbalance calculée à partir des valeurs des composants du circuit expérimental et des mesures électroacoustiques expérimentales	p 130
Fig. IV.15	: Fréquence microbalance et valeurs initiale et finale de la fréquence série au cours du dépôt	p 131
Fig. IV.16	: Influence de C_p sur la résistance dynamique critique et sur l'épaisseur maximale de cuivre déposé	p 133
Fig. IV.18	: Illustration de la sensibilité de la fréquence microbalance à la température du circuit électronique (quartz à 2 MHz, nu)	p 136

Tableaux :

Tab. IV.11	: Caractéristiques générales du transistor de l'OPA 660	p 127
Tab. IV.17	: Influence de la fréquence de coupure du filtre	p 134

CHAPITRE V : CONCEPTION ET REALISATION DU CAPTEUR DE CORROSION.

1 - Introduction

Ce chapitre a pour objectif d'exposer les différents aspects technologiques intervenant dans la conception du capteur de corrosion final, de présenter ses performances et quelques dispositifs expérimentaux dans lesquels il peut être inséré. Il s'agit donc de décrire le capteur réalisé à l'issue de ce travail, avant la présentation des résultats expérimentaux obtenus sur la corrosion et discutés dans le chapitre VI.

Les aspects technologiques qu'a impliqués la mise au point de ce capteur de corrosion sont d'une importance déterminante. La réalisation réussie du collage et la théorie développée sur l'oscillateur ne peuvent être utiles que si les avantages qu'ils représentent ne sont pas anéantis par une conception erronée du capteur global. Du collage au capteur, le parcours fut long et les problèmes technologiques nombreux. La recherche d'un seuil de détection des vitesses réactionnelles le plus bas possible implique de s'intéresser notamment à la stabilité de la température du circuit électronique, au blindage du capteur contre des variations du champ électromagnétique ambiant ou encore au procédé de fixation du quartz sur un support.

Par ailleurs, nous avons souhaité que ce capteur s'intègre de manière simple à d'autres dispositifs expérimentaux servant à l'étude de la vitesse de dissolution d'un métal en milieu corrosif. Deux objectifs furent alors fixés : coupler la mesure de la fréquence microbalance avec la mesure de la charge électrique cédée par le métal dans le cas d'une dissolution forcée, et coupler la mesure microbalance avec la mesure de l'impédance électrochimique de l'interface réactionnelle.

2 - Contrôle de la température de l'oscillateur

2.1 - Principe de la régulation thermique :

De façon générale, la régulation de température s'effectue en contrôlant les échanges entre une source chaude et une source froide. Afin d'utiliser la température extérieure (ambiante) comme source froide, une des solutions technologiques parmi les plus simples consiste à chauffer l'oscillateur à une température supérieure à l'ambiante et à l'y maintenir. Le chauffage est effectué par des résistances spéciales situées à l'intérieur du boîtier de l'oscillateur. Cette solution a l'avantage de ne pas s'encombrer d'un système de refroidissement du boîtier : lorsque la température du circuit est supérieure à la température de consigne (choisie par l'opérateur), le chauffage est coupé. Le refroidissement se fait par pertes thermiques à travers les parois du boîtier : le milieu environnant le boîtier sert de source froide. Un tel système nécessite une mesure précise de la température intérieure avec un temps de réponse très court. La température est mesurée par une sonde incorporée au circuit électronique.

- conception de la régulation

La figure V.1 présente le schéma de principe de la régulation de l'oscillateur.

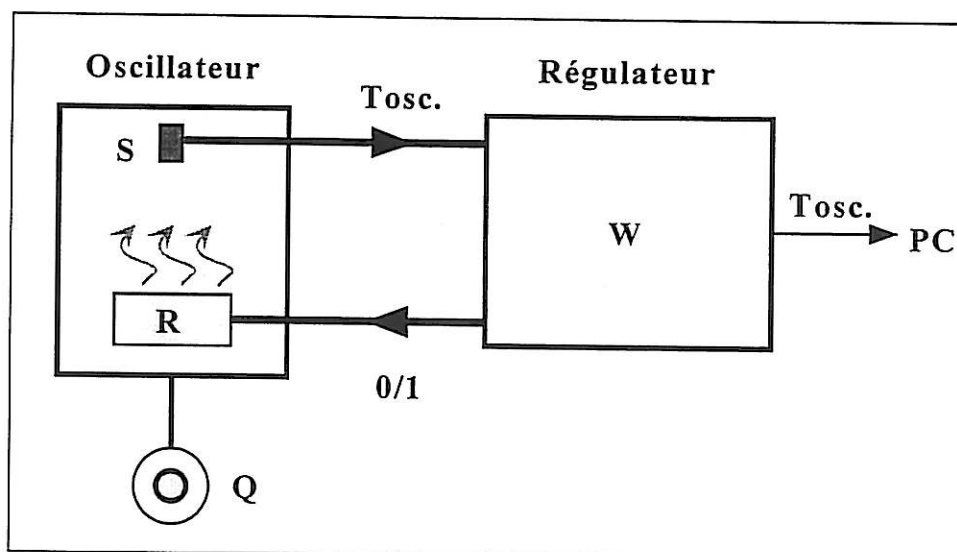


Figure V.1 : Principe de la thermorégulation de l'oscillateur.

La température au sein de l'oscillateur est mesurée par une sonde (S). L'information parvient au régulateur (W) qui la compare à la température de consigne. Ce dernier commande les résistances de chauffage (R) situées dans le boîtier de l'oscillateur. La sonde de corrosion (Q) n'intervient pas dans ce processus, et sa température est indépendante de celle de l'oscillateur. Le boîtier de régulation fournit en sortie une copie de la température de l'oscillateur à destination de l'ordinateur d'acquisition.

La température de consigne doit être supérieure à la température ambiante et s'en éloigner de 10 °C environ pour une régulation optimale. Les résultats présentés dans la suite ont été obtenus à une température d'oscillateur de 45 °C.

- **choix de la sonde de température :**

Le capteur de température utilisé est une sonde de platine de la société MURATA. Elle fonctionne comme une résistance dont la dépendance avec la température est connue avec une grande précision (de 0 à 600 °C). Ainsi, une mesure de la tension aux bornes de cette sonde donne, à un coefficient multiplicateur près, une lecture directe de la température à l'intérieur de l'oscillateur. De faibles dimensions et se présentant comme un composant électronique classique, elle s'insère aisément sur le circuit sans le perturber. Elle a été choisie pour son temps de réponse court, son faible coefficient d'auto-échauffement et sa très grande facilité d'utilisation.

2.2 - Utilisation du thermorégulateur WATLOW 988/989⁵⁸ :

Le régulateur utilisé, fabriqué par la société WATLOW, est doté d'un microprocesseur très performant offrant une large gamme de fonctions. Il est conçu pour fonctionner avec une dizaine de thermorésistances et thermocouples. Il est en particulier étalonné pour la sonde de platine que nous utilisons.

- **signal de sortie du régulateur :**

Le signal de sortie du régulateur (signal de commande des résistances chauffantes) est un signal tout-ou-rien en puissance, de période T. Il est présenté sur la figure V.2. En fonction de l'écart entre la température de l'oscillateur et la valeur de consigne, le

régulateur décide de la fraction de temps x pendant laquelle la puissance est envoyée aux résistances (cf. fig. V.2). La régulation ne se fait donc pas en variant continûment la puissance de sortie mais par ajustement du temps durant lequel une puissance fixe est délivrée. Ce principe permet de contrôler avec une très grande précision la puissance fournie. Nous utilisons une période T de 1 s. Le régulateur fonctionnant en pourcentage de T , il détermine le temps de chauffage au $1/100$ s.

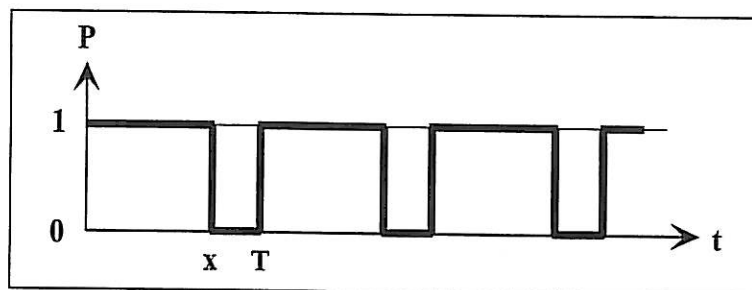


Figure V.2 : Signal de sortie du régulateur.

- **adaptation automatique du régulateur à l'oscillateur :**

Le régulateur est capable d'adapter ses paramètres de chauffage aux caractéristiques géométriques et thermiques de l'objet dont il a la charge de contrôler la température. Cette fonction est essentielle car elle permet ensuite d'atteindre une très grande stabilité sur la température de l'objet thermostaté.

Le processus d'auto-ajustement peut être découpé en phases successives, représentées sur la figure V-3.

Phase 1 : le régulateur enclenche le chauffage du boîtier du point A au point B ($x = T$). Le point A correspond à la température propre de l'oscillateur, associée au dégagement thermique de tous ses composants en fonctionnement. Le point B est déterminé par le processus d'auto-ajustement et correspond à 90 % de la valeur de consigne. Au point B, le chauffage est arrêté ($x = 0$).

Phase 2 : du point B au point C, la température du boîtier continue d'augmenter en l'absence de chauffage. Ceci est dû au dégagement résiduel des résistances

de régulation. Le WATLOW utilisera, pour la définition de ses paramètres de chauffage, la durée et l'intensité de ce dégagement résiduel. Entre les points C et D, la baisse de température est causée par les pertes à travers les parois du boîtier. Le régulateur en déduira l'inertie thermique de l'oscillateur. Un calcul de vérification et d'affinement est fait entre les points D, E et F où un faible chauffage a lieu suivi d'une seconde mesure de l'inertie thermique du boîtier. En F, le processus d'auto-ajustement est terminé. Les paramètres conditionnant le mode de chauffage ont été déterminés.

Phase 3 : le régulateur s'apprête à thermostatier l'oscillateur en portant sa température à la valeur de consigne ($x = T$).

Phase 4 : la phase de préréglage commence en G. A partir de ce point, le WATLOW approche la température de consigne par des oscillations d'amplitude décroissante (x variable). Cette phase peut être beaucoup plus longue (2 heures) que le processus d'auto-ajustement (15 minutes).

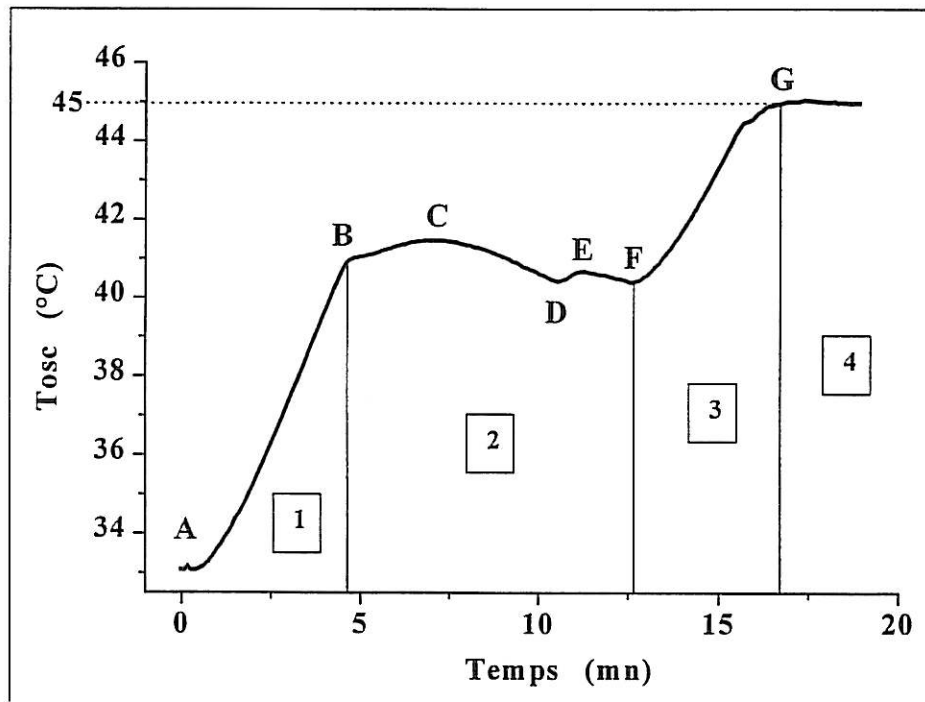


Figure V.3 : Phases du processus d'auto-ajustement du régulateur.

- **sécurité :**

Les températures et la puissance électrique intervenant dans la régulation de l'oscillateur ne sont par de nature à mettre en danger l'environnement du capteur, ni son dispositif électronique. Toutefois, un certain nombre de sécurités existe afin d'éviter tout endommagement du matériel en cas de défaillance d'un élément du système de régulation thermique. Ainsi, en cas de défaillance des sondes de platine, un niveau de sortie par défaut du régulateur peut être choisi par l'opérateur. Par ailleurs, différentes alarmes sont disponibles. Les critères de déclenchement relèvent de l'opérateur. Les alarmes ont un signal de sortie pouvant servir à commander un circuit électronique annexe (alarme sonore, interruption de l'alimentation du régulateur, ...).

2.3 - Stabilité expérimentale de la température :

La figure V.4 présente une mesure de la température de l'oscillateur sur une durée de 12 heures, ayant débuté une heure et demi après la mise sous tension du régulateur.

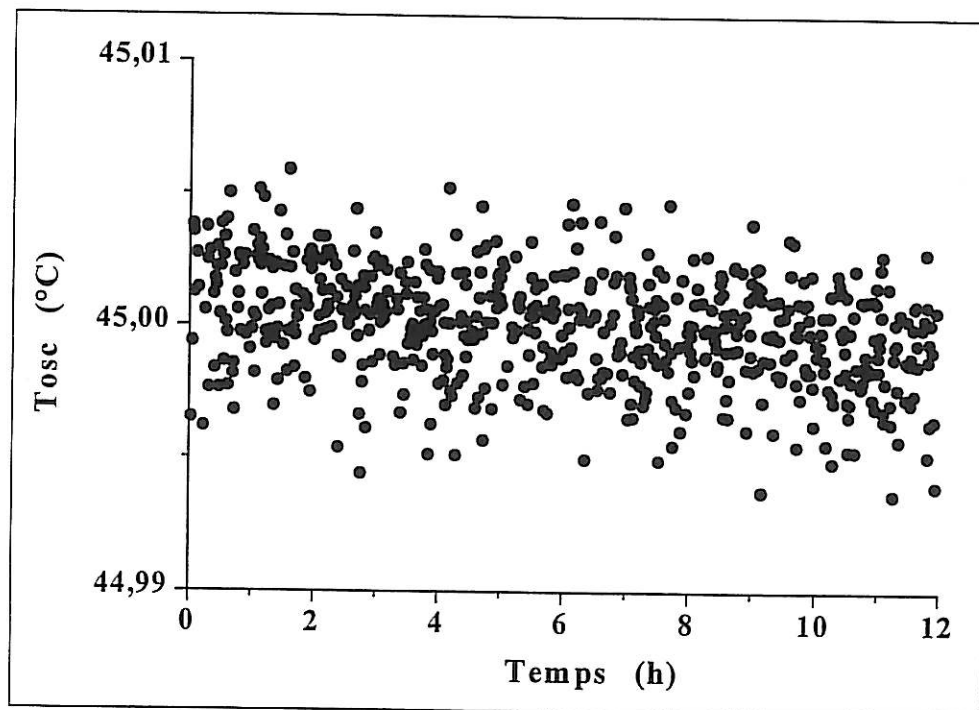


Figure V.4 : Stabilité de la température de l'oscillateur.

La dispersion des points sur cette courbe ne se prête pas à une interprétation simple. Le dispositif électronique de mesure de la température (multimètre Keithley 2000) introduit, d'une part, son propre bruit. Des mesures analogues effectuées sur des temps plus courts, de l'ordre de quelques secondes, indiquent une dispersion similaire. D'autre part, nous ne sommes pas en mesure de dire si la température du boîtier peut effectivement fluctuer de 0,01 °C en une seconde.

Mais cette courbe indique clairement qu'après la procédure d'ajustement, le régulateur est capable de maintenir constante la température de l'oscillateur avec une fluctuation maximale de 0,01 °C sur de très longues durées, lorsque la température de consigne est de 10 à 20 °C supérieure à la température ambiante.

Cette stabilité atteinte sur la température de l'oscillateur est très satisfaisante et permet de minimiser le bruit et les dérives dus à des fluctuations de température à l'intérieur du boîtier du circuit électronique.

3 - Blindage électromagnétique

3.1 - Sensibilité au champ électromagnétique ambiant :

L'observation attentive de la fréquence du capteur au cours de changements dans l'environnement de celui-ci a révélé que le capteur que nous avons mis au point était sensible aux champs électromagnétiques alentours. Ces champs, ou leur modification, peuvent avoir des origines diverses : appareils électriques à proximité, agitation magnétique, corps humain, ondes radioélectriques diverses... La sensibilité au champ environnant augmente le bruit sur le signal de mesure, et surtout, peut provoquer soit des perturbations du signal de courtes durées (approche d'un opérateur ou d'un objet métallique), soit des dérives lentes de la fréquence, dues à des variations lentes du champ ambiant. En particulier, dans ce dernier cas, ces dérives lentes pourraient ne pas être discernables d'une variation réelle de masse de l'échantillon et donc, à tort, lui être attribuées.

Nous avons identifié deux causes principales de sensibilité aux champs électromagnétiques. La première est liée à la nature de la connexion du quartz au boîtier de l'oscillateur. Cette connexion réagissait comme une antenne. Nous avons donc dû rechercher un moyen de relier le quartz au boîtier afin de rendre cette connexion imperméable aux perturbations électromagnétiques. Par ailleurs, nous avons également observé que le circuit électronique pouvait être très sensible aux champs extérieurs lorsqu'il était placé à l'air libre.

• blindage du circuit :

Nous avons remarqué qu'un circuit oscillateur sorti de son boîtier réagissait à l'approche d'un objet. Cet effet, qui n'apparaît pas ou très peu dans le cas d'un oscillateur à 6 MHz, est très facilement observable pour un oscillateur à 2 MHz.

Les circuits à l'air libre génèrent un champ dans leur voisinage, dont la fréquence est celle du quartz. Ce champ, en étant perturbé par l'extérieur, peut présenter des fluctuations de fréquence qui sont alors transmises au circuit (cf. Fig. III-5 a et b). Dans le cas du capteur simple, le circuit est protégé par la connexion à la masse du boîtier métallique à l'intérieur duquel il est placé.

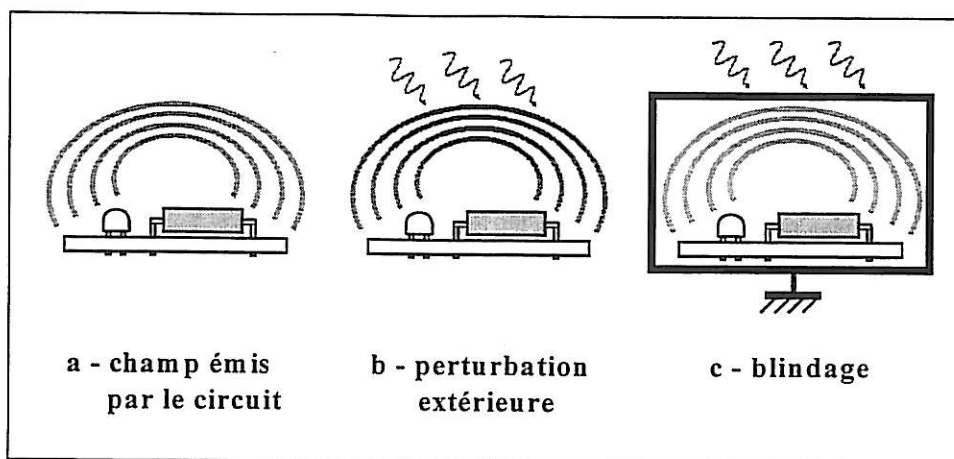


Figure V-5 : Protection électromagnétique du circuit de l'oscillateur.

- **fils électriques simples :**

Il s'agit de réaliser la connexion en utilisant un fil gainé pour chacune des deux électrodes du quartz (cf. Fig. V.6-a). Nous avons, dans un premier temps, utilisé ce type de connexion. Son avantage essentiel était de présenter une très faible capacité parasite, lorsque les deux fils sont suffisamment espacés.

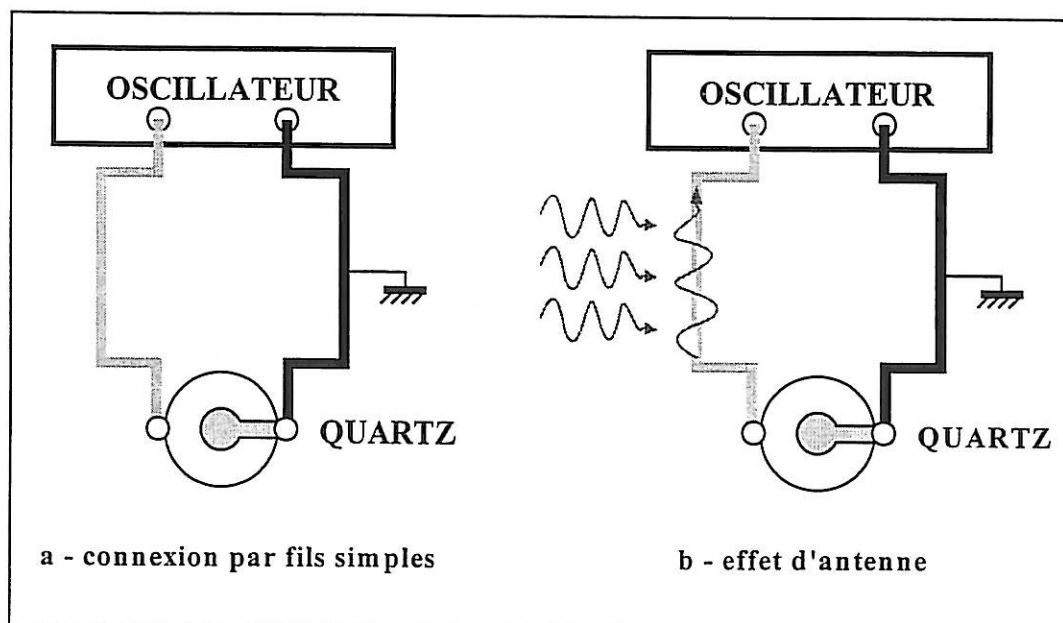


Figure V.6 : Inconvénient d'une connexion par fils simples gainés.

Ultérieurement, nous avons observé qu'une telle connexion faisait antenne. Le fil relié à la face externe (face supportant l'échantillon) est stable en potentiel, puisqu'il est connecté à la masse électrique de l'appareillage. En revanche, le fil véhiculant le signal utile (cf. fig. VI.6-b) est exposé au rayonnement électromagnétique environnant. Une perturbation externe de son potentiel influe sur le signal délivré par l'oscillateur.

- **câble coaxial :**

La constitution d'un câble coaxial et le schéma de connexion du quartz à l'oscillateur sont présentés sur la figure V.7.

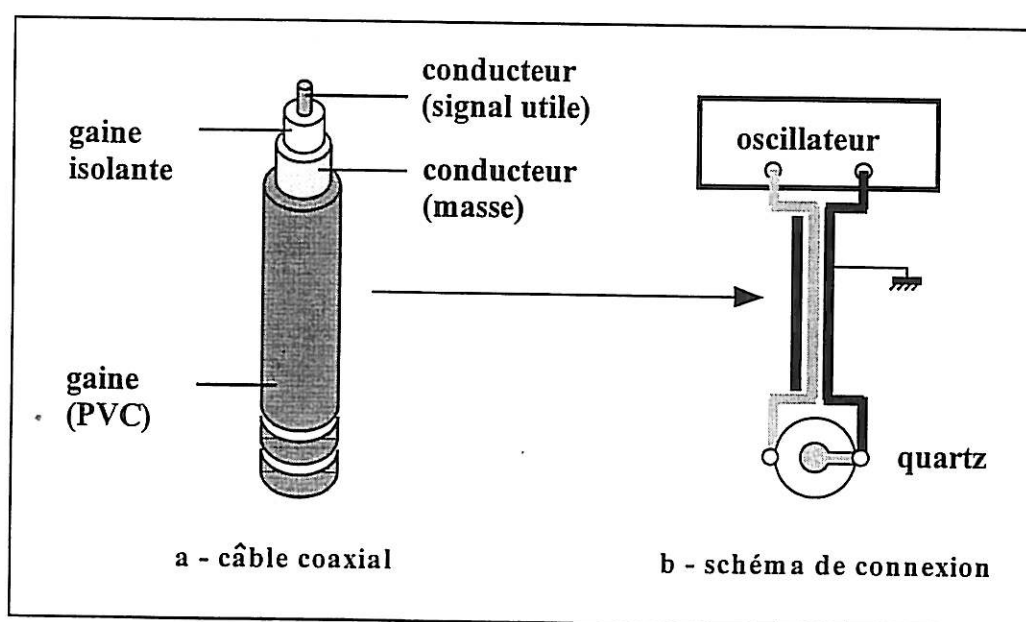


Fig. V.7 : Connexion par un câble coaxial.

L'avantage de ce type de connexion est de se réduire à un seul câble. D'autre part, l'effet d'antenne est moins important que dans le cas précédent car la masse, dont le potentiel est stable, entoure le conducteur véhiculant le signal utile. Toutefois, dans la pratique, ce câble ne représente qu'une protection imparfaite au rayonnement extérieur.

De plus, l'inconvénient majeur de cette connexion est d'être hautement capacitive (~ 50 pF/m). En effet, les deux conducteurs sont très proches l'un de l'autre et séparés par un diélectrique (isolant). Cette caractéristique est illustrée par la figure V.8. La capacité de la connexion augmente proportionnellement avec sa longueur.

Or, nous avons démontré, dans le chapitre IV, que la mise en parallèle avec le quartz d'une capacité élevée empêchait le fonctionnement de l'oscillateur en microbalance. Ce type de connexion n'est donc pas optimal dans le cas de notre capteur.

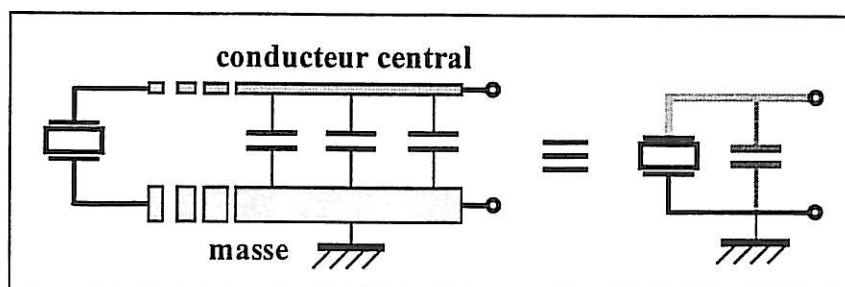


Figure V.8 : Capacité induite par la connexion coaxiale.

3.2 - Connexion triaxiale :

La solution retenue fut d'utiliser un câble coaxial à trois conducteurs, que nous appellerons *coaxial triple* ou *câble triaxial*. Comme dans le cas du câble coaxial précédent, le signal utile de la sonde est véhiculé par le conducteur central, et le conducteur le plus extérieur joue le rôle de masse pour la connexion. Le blindage électromagnétique est assuré par le conducteur intercalé entre les deux précédents. Le câble triaxial est représenté sur la figure V.9.

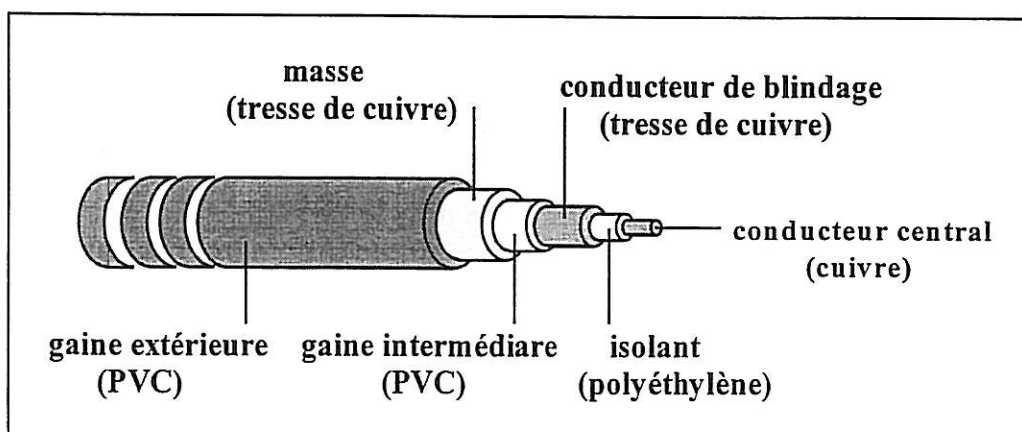


Figure V.9 : Schéma de constitution d'un câble triaxial.

Le conducteur intermédiaire (conducteur de blindage) transporte également un signal. Une des pratiques courantes consiste à envoyer dans ce conducteur une copie du signal circulant dans le conducteur central. Cette copie est obtenue à la sortie d'un suiveur, c'est-à-dire d'un amplificateur de gain +1. (cf. Fig. V.10).

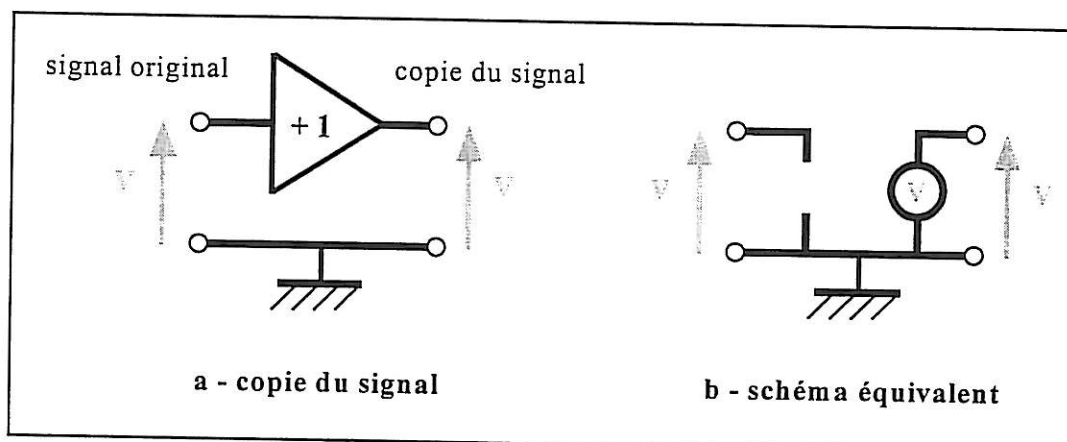


Fig. V.10 : Suiveur.

Le rôle de ce suiveur est d'adapter l'impédance. A l'entrée du suiveur, l'impédance est très élevée (idéalement infinie). La sortie, en revanche, présente une impédance basse (idéalement nulle). Elle est équivalente à un générateur de tension délivrant le niveau d'excitation de l'entrée. Nous pouvons schématiser simplement la différence fondamentale entre le signal original et sa copie face à une perturbation extérieure (cf. Fig. V.11).

Une perturbation du signal original est intégralement transmise à la copie de ce signal, obtenue à la sortie du suiveur (cf. Fig. V.11-a). En revanche, une perturbation intervenant sur le signal copie est absorbée par le suiveur et n'influe donc pas sur le reste du circuit (cf. Fig. V.11-b).

Lorsque le conducteur intermédiaire est connecté à la sortie du suiveur, les perturbations électromagnétiques affectant le signal qu'il transporte sont absorbées par le suiveur.

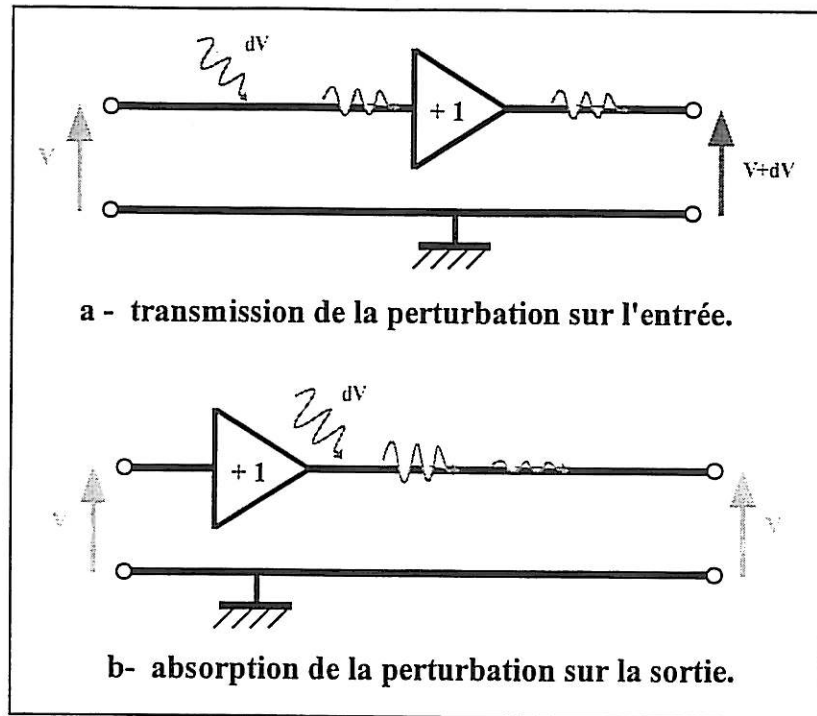


Fig. V.11 : Devenir d'une perturbation sur l'entrée et la sortie du suiveur.

La perturbation sur le signal du quartz est transmise au conducteur intermédiaire grâce auquel elle est absorbée. A l'entrée de l'oscillateur, le signal est intact (cf. fig. V.12).

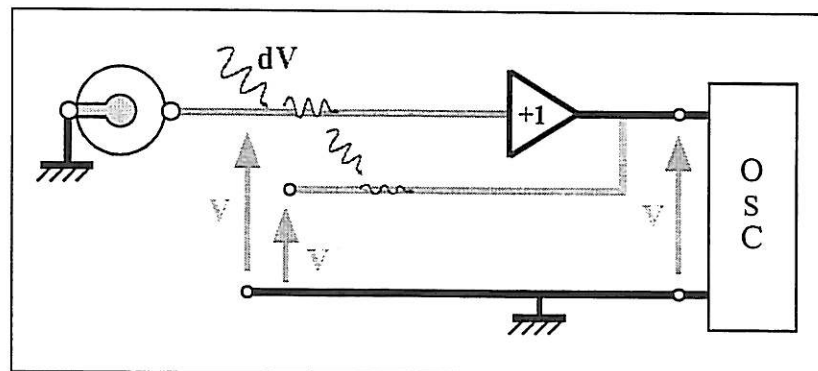


Fig. V.12 : Absorption d'une perturbation sur le signal issu du quartz.

Une telle connexion est également capacitive. Elle semble cependant l'être moins que dans le cas d'un câble coaxial simple. Par ailleurs, la qualité du blindage électromagnétique obtenu par le triaxial est très supérieure.

Pour des raisons pratiques liées à la conception du circuit électronique, nous n'utilisons pas une copie du signal issu du quartz pour protéger celui-ci, mais une copie du signal de sortie de l'oscillateur. Le principe du blindage reste exactement le même. L'avantage de cette astuce est de ne pas perturber le circuit oscillateur en introduisant le suiveur entre le quartz et le reste du circuit. Le schéma de connexion est exposé sur la figure V.13.

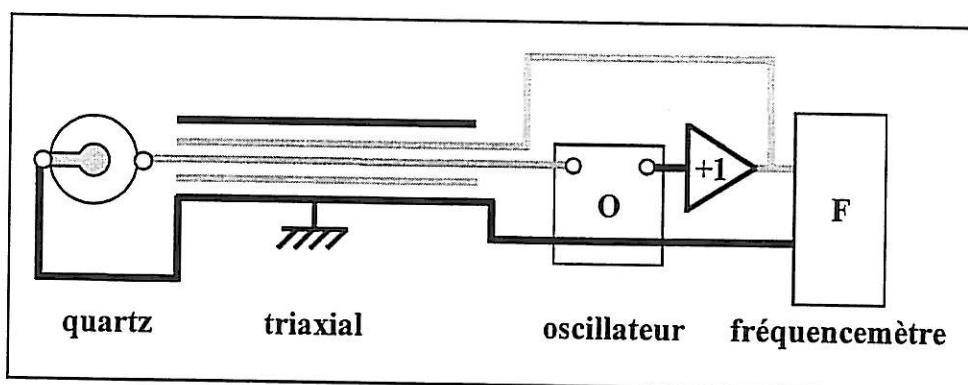


Figure V.13 : Schéma de connexion du câble triaxial.

L'utilisation de cette connexion coaxiale à trois conducteurs a diminué de façon considérable la sensibilité de la fréquence de la microbalance aux variations extérieures du champ électromagnétique. Lorsque nous utilisons une connexion du quartz au circuit de l'oscillateur par deux fils simples, le simple fait d'approcher la main à quelques centimètres du capteur pouvant entraîner des variations de fréquence de quelques kHz. L'utilisation de la connexion triaxiale a réduit, pour le même test, l'amplitude de ces variations à au plus quelques Hz. Par ailleurs, la fréquence de l'oscillateur n'est plus sensible à la présence d'opérateur situé à 50 cm du capteur.

4 - Corps de sonde

4.1 - Capacités parasites :

L'analyse théorique de l'oscillateur a mis en évidence le rôle négatif des capacités parasites s'ajoutant en parallèle avec la capacité de la branche statique du schéma équivalent du quartz. Ces capacités proviennent, pour une part essentielle, du support sur lequel est monté le cristal. Nous avons en particulier renoncé à utiliser des connecteurs B.N.C. pour relier la sonde au circuit électronique. Ces connecteurs introduisent en effet des capacités relativement élevées, typiquement comprises entre 2 et 4 pF (la capacité statique d'un quartz de fréquence 2 MHz est proche de 1 pF).

Par ailleurs, nous nous sommes aperçu que la profondeur de l'espace libre face à l'électrode intérieure du quartz était également importante. En effet, des essais effectués dans des solutions de conductivité différente avec des supports dont la profondeur variait ont révélé la fermeture parasite de lignes de champs via le milieu liquide (cf. fig. V.14).

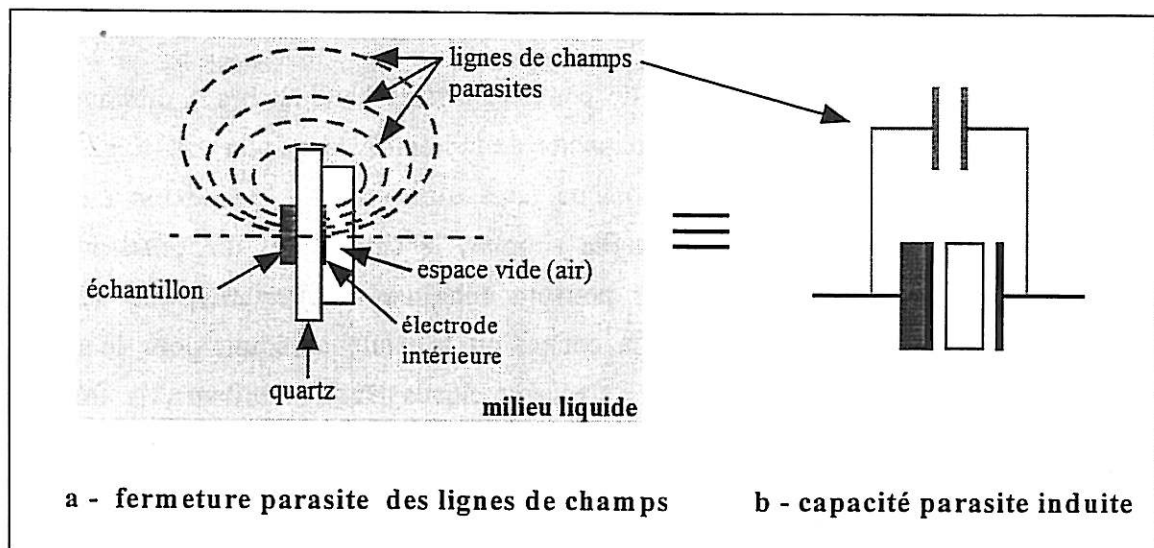


Figure V.14 : Capacité induite par la fermeture parasite des lignes de champ.

Nous avons donc conçu et réalisé un support du quartz prenant en compte ces différents aspects.

4.2 - Plans techniques du corps de sonde :

Le support du quartz est réalisé en Plexiglas. Ce matériau a une inertie chimique idéale dans tous les milieux corrosifs acides que nous avons essayés. Par ailleurs, la colle de silicone utilisée pour maintenir le quartz de manière étanche sur le support présente une adhérence excellente sur le Plexiglas. Le schéma du support est présenté sur la figure V.15.

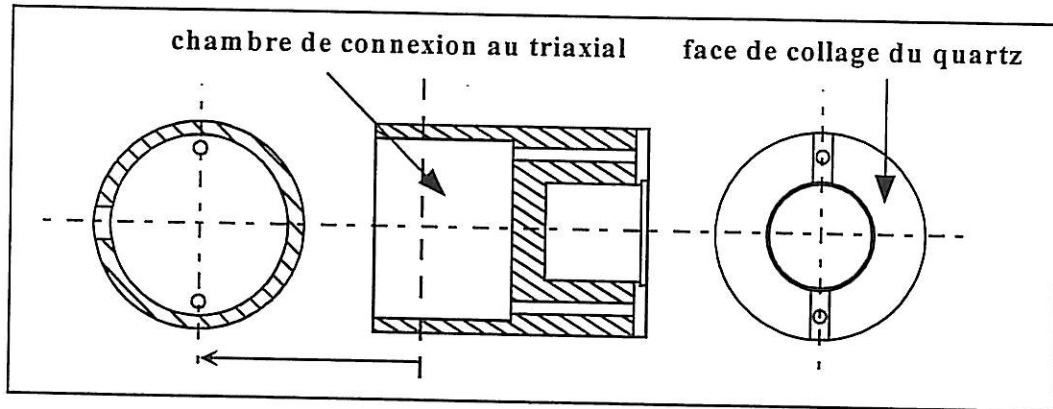


Figure V.15 : Support en Plexiglas.

La fixation et les connexions du quartz sont exposés sur la figure V.16.

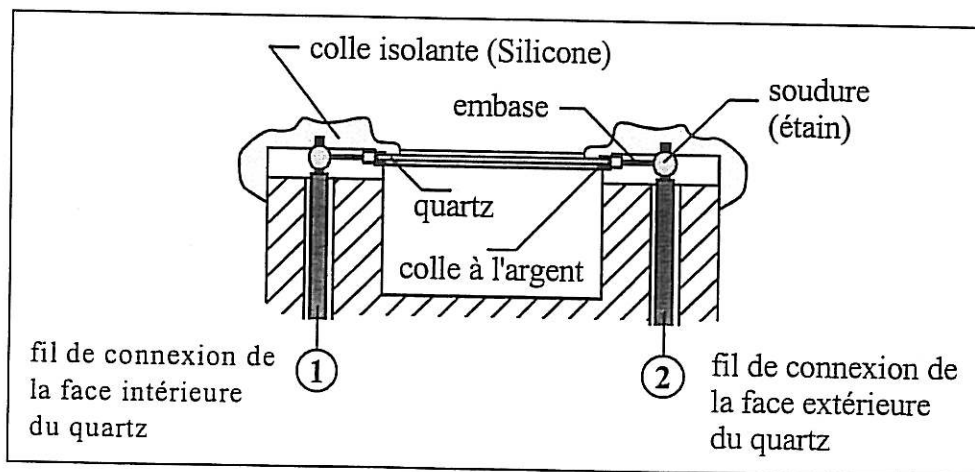


Figure V.16 : Quartz monté sur support plexiglas.

La fermeture des lignes de champs par l'extérieur est rendue impossible par l'espace libre important faisant face à l'électrode intérieure du quartz. La présence de la chambre de connexion du triaxial repousse également la proximité du milieu liquide. Par ailleurs, l'éloignement des deux fils accédant aux électrodes du quartz minimise le comportement capacitif de la connexion. Le tableau V.17 présente les valeurs des capacités parallèles C_p associées au schéma équivalent du quartz, pour les fréquences 2 et 6 MHz.

Fréquence	2 MHz	6 MHz
C_o (pF)	1,0	2,9
C_p dans l'air (pF)	5	7
C_p dans l'eau (pF)	9	10

Tableau V.17 : Valeurs des capacités parallèles du quartz monté.

Les différences observées entre les valeurs des capacités expérimentales C_p et celles de la capacité du quartz seul C_o , ont des origines diverses faisant intervenir de multiples aspects des connexions et du support, comme le comportement des soudures, de la colle conductrice, les constantes diélectriques de la colle de silicone, du Plexiglas et du milieu liquide. Nous retenons seulement que ces valeurs sont très satisfaisantes car faibles en comparaison des valeurs fournies par la littérature, généralement supérieures à 15 pF.

4.3 - Connexion du câble triaxial :

La figure V.18-b précise la position du triaxial par rapport au corps de sonde. La chambre de connexion est fermée par un couvercle représenté sur la figure V.18-a. L'étanchéité est assurée, d'un part en enduisant, à l'intérieur et à l'extérieur de la chambre, la base du triaxial de colle, et d'autre part, en encollant le bord du couvercle avant emboîtement.

La figure V.19 expose la façon dont le câble triaxial est connecté au cristal par l'intermédiaire des fils simples également schématisés sur la figure V.16

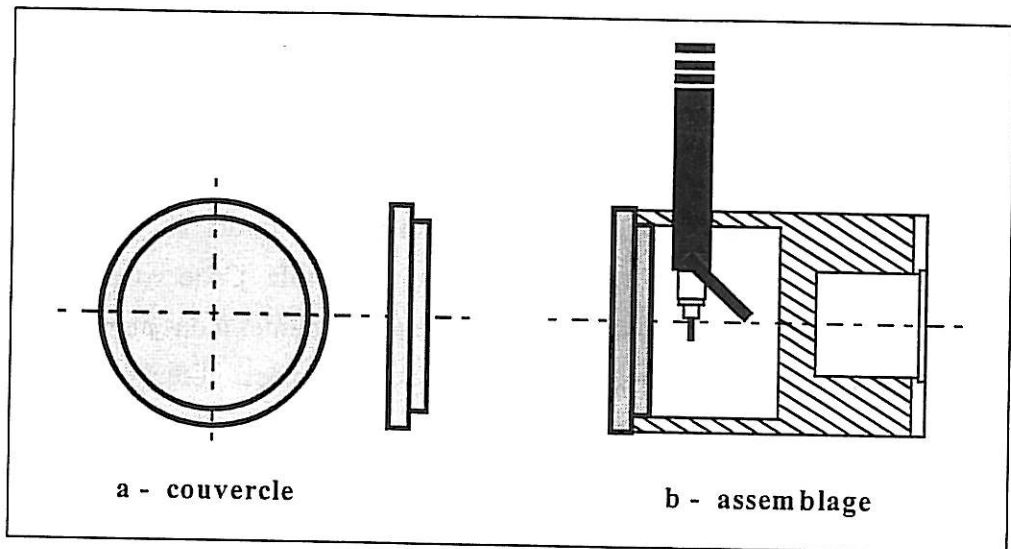


Figure V.18 : Assemblage de la chambre de connexion.

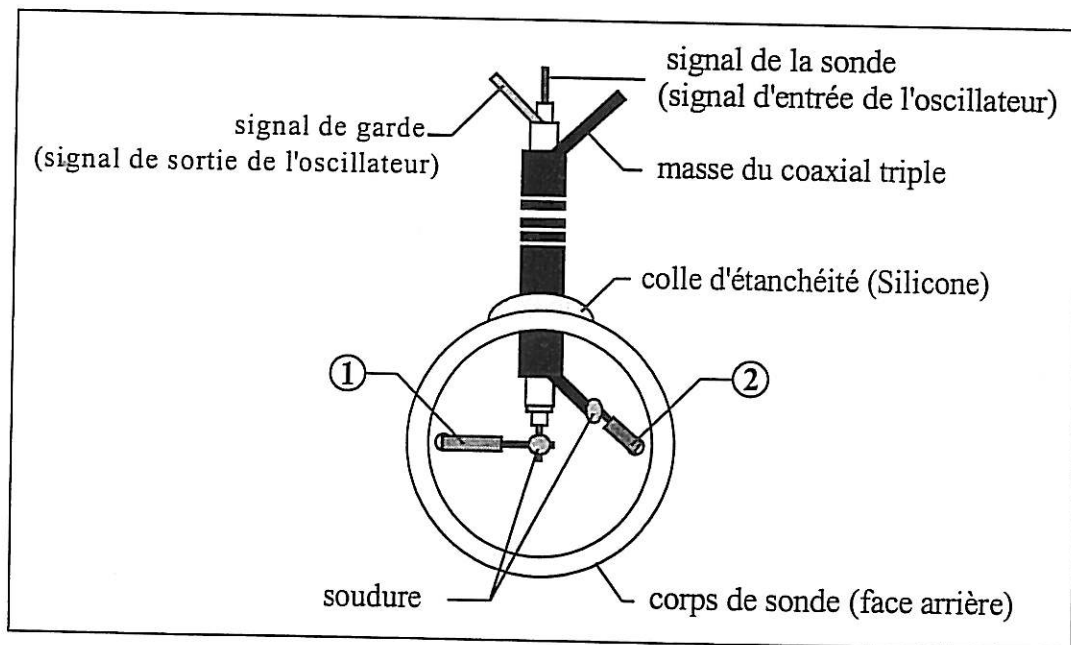


Figure V.19 : Schéma de connexion du triaxial.

5 - Performances de l'oscillateur et du capteur :

L'oscillateur détermine de manière importante la limite de détection du capteur, c'est-à-dire la vitesse de corrosion minimale mesurable. Cette vitesse dépend du bruit sur le signal et des dérives lentes de la fréquence, non dues à des phénomènes physiques ou chimiques identifiés. Le critère repose donc sur la possibilité d'isoler sans ambiguïté une variation de fréquence associée au processus physico-chimique étudié, des autres fluctuations de la fréquence. Un nombre important d'études du bruit et des dérives de l'oscillateur a été mené. Ces études ont conduit à opérer des modifications dans la conception de la sonde et du circuit. Les paragraphes précédents ont indiqué les aspects les plus importants à considérer (thermorégulation, blindage,...). Ce paragraphe a donc pour but de présenter les performances de l'oscillateur de la microbalance.

5.1 - Bruit sur le signal de sortie de l'oscillateur :

La figure V.20 présente l'enregistrement durant 2 h de la fréquence microbalance pour une sonde sans échantillon, immergée dans l'eau thermostatée à 20 °C.

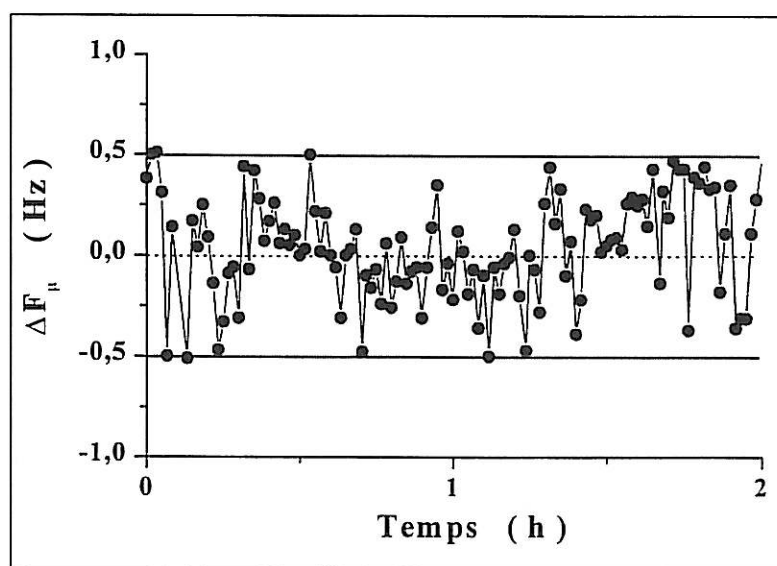


Figure V.20 : Bruit sur la fréquence microbalance pour une sonde sans échantillon dans l'eau à 20 °C ($T_{osc.} = 45$ °C).

Le bruit sur la fréquence, sans échantillon collé, est de très faible amplitude, de l'ordre de 1 Hz. Ce bon résultat indique que l'oscillateur est très peu bruité et valide la conception du circuit électronique ainsi que celle du blindage, en l'absence duquel, le niveau de bruit peut aisément atteindre plusieurs dizaines de hertz en présence d'un échantillon collé. La présence d'un échantillon, dans le cas de la microbalance blindée, entraîne une amplitude de bruit typiquement inférieure à 5 Hz.

5.2 - Stabilité de l'oscillateur :

La figure V.21 présente l'enregistrement de la fréquence microbalance sur une période de 12 h, pour une sonde sans échantillon, immergée dans l'eau à 20 °C (temps d'intégration du fréquencesmètre : 20 s).

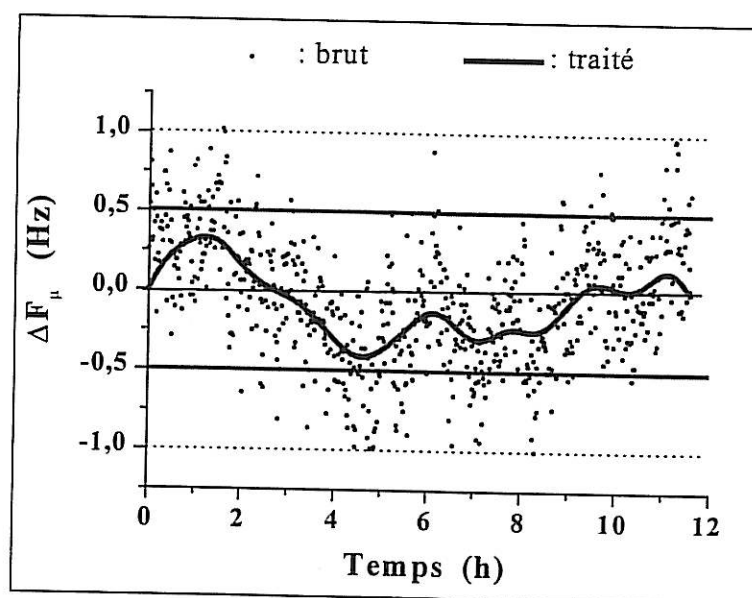


Figure V.21 : Stabilité de la fréquence microbalance pour une sonde sans échantillon dans l'eau à 20 °C ($T_{osc.} = 45$ °C).

Sur une période de 12 h, la fréquence fluctue dans une plage de 2 Hz d'amplitude. Cette plage peut être réduite à 1 Hz, en éliminant mathématiquement une partie du bruit par moyennage (courbe continue : moyenne sur trois points voisins, après 10 itérations). L'oscillateur mis au point est donc très stable.

5.3 - Limite de détection du capteur :

Les résultats précédemment exposés ont été obtenus à partir d'une sonde exempte d'échantillon métallique. Ces mesures ont permis de montrer que le circuit électronique mis au point et la technique de blindage confèrent à la microbalance un faible niveau de bruit et une grande stabilité. L'électronique ayant ainsi été optimisée en termes de fluctuations de fréquence, la limite de détection du capteur est alors déterminée par l'influence de l'échantillon collé, sur le niveau de bruit et la dérive. La rondelle métallique en amortissant fortement le quartz, abaisse le facteur de qualité du cristal typiquement d'un facteur 100. La structure assemblée est donc un filtre de bande passante beaucoup plus large que le cristal seul, c'est-à-dire, beaucoup moins sélectif.

La présence de l'échantillon confère à la microbalance un bruit d'une amplitude maximale de 5 Hz. Par ailleurs, la fréquence du capteur avec échantillon connaît des fluctuations lentes ou dérives d'une amplitude maximale de 20 Hz sur une période de 24 h. Nous retenons comme incertitude sur la fréquence une amplitude de 20 Hz par jour.

En choisissant comme limite de détection, une vitesse 20 fois supérieure à la dérive maximale, nous obtenons un seuil de détection de 400 Hz par jour. Le capteur ayant une sensibilité de $41 \text{ Hz} \cdot \mu\text{g}^{-1}$ ($8,2 \text{ Hz} \cdot \text{cm}^2 \cdot \mu\text{g}^{-1}$ pour une surface de $0,2 \text{ cm}^2$, vérifiée expérimentalement, cf. Ch. VI.2), le seuil de détection peut être converti en différentes unités pratiques, ce que propose le tableau V.22. La donnée de l'épaisseur se réfère à un échantillon de masse volumique égale à $8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

unités	fréquence	masse	épaisseur ($\rho = 8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
seuil	400 Hz / jour	10 μg / jour	~ 60 nm / jour soit ~ 20 μm / an

Tableau V.22 : Seuil de détection du capteur de corrosion.

Le capteur de corrosion est doté d'un seuil de détection très satisfaisant, correspondant à une vitesse de corrosion de $10 \mu\text{g}$ / jour (pour une surface de $0,2 \text{ cm}^2$), soit de 60 nm / jour dans le cas des métaux de masse volumique proche de $8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (ex : fer, nickel, cuivre et alliages où ils sont majoritaires).

6 - Dispositif global de mesure

L'objectif de ce paragraphe est de présenter les différents dispositifs de mesure impliqués dans les expériences du chapitre VI, dédié à la validation du capteur de corrosion et à l'exposé, à travers quelques exemples, d'études typiquement réalisables à l'aide de ce nouveau type de microbalance.

6.1 - Dispositif de mesure microbalance :

Le principe du dispositif de la mesure microbalance a été exposé au cours du premier chapitre et illustré par la figure I.11. L'oscillateur et la sonde ont largement été décrits au cours des chapitres précédents.

La fréquence microbalance est mesurée à l'aide du fréquencesmètre Philips PM 6685. Le logiciel utilisé pour l'acquisition des données permet l'enregistrement de la fréquence microbalance, de manière automatique et continue. La solution dans laquelle est immergée la sonde est thermostatée à la température de 20 °C ($\pm 0,5$ °C). L'ordinateur enregistre également en continu cette température mesurée à l'aide d'un thermocouple, ainsi que la température interne de l'oscillateur (un scanner Keithley 2000 convertit les tensions des sondes thermiques en signaux analogiques exploitables par l'ordinateur). Ces mesures annexes permettent de vérifier qu'aucun changement non contrôlé des conditions expérimentales n'a lieu au cours des mesures de longue durée. Chaque point de la mesure microbalance correspond donc à quatre données : le temps, la fréquence microbalance, la température de l'oscillateur et celle de la solution. L'acquisition est effectuée par un logiciel, FRQM, développé au laboratoire par P. ROUSSEAU.

6.2 - Dissolution contrôlée :

L'échantillon métallique étant polarisable, il peut être intéressant d'effectuer sa dissolution forcée, soit en lui imposant un potentiel anodique (supérieur au potentiel d'équilibre de l'échantillon dans la solution) ce qui constitue une dissolution potentiostatique, soit en lui imposant un courant de dissolution (dissolution galvanostatique). Un montage permettant la mesure simultanée de la charge cédée par l'échantillon et de son potentiel se base sur une cellule à trois électrodes.

Une cellule à trois électrodes est constituée d'une électrode de travail (E_T), qui est le matériau d'étude (échantillon collé sur le quartz), d'une électrode de référence (E_R) permettant la connaissance du potentiel de l'électrode de travail, et d'une électrode collectant les charges cédées par l'électrode de travail, appelée contre-électrode (CE). L'électrode de référence ne peut être traversée par un courant. Ainsi, lorsqu'une différence de potentiel choisie par l'opérateur est imposée entre elle et l'électrode de travail, le transfert de charges a lieu entre l'électrode de travail et la contre-électrode reliée à un ampèremètre. Le montage permet donc la connaissance simultanée du potentiel de l'électrode de travail et du courant la traversant, ce que n'autorise pas un montage à deux électrodes. Le chapitre VI présentera en détails le cas d'une dissolution potentiostatique. Le principe de connexion d'une cellule à trois électrodes dans un potentiostat est présenté sur la figure V.23.

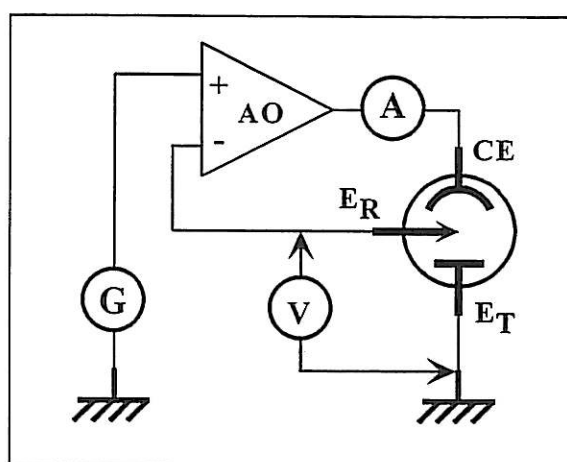


Figure V.23 : Schéma de principe d'un potentiostat.

Un voltmètre (V) mesure la différence de potentiel entre l'électrode de travail (E_T) et l'électrode de référence (E_R). Un ampèremètre (A) mesure le courant circulant entre l'électrode de travail et la contre-électrode (CE). L'électrode de référence est connectée à l'une des bornes d'entrée (-) d'un amplificateur opérationnel (AO, d'impédance d'entrée infinie, qui assure la régulation potentiostatique). La différence de potentiel entre électrode de travail et électrode de référence est imposée à l'aide d'une source de tension (G), connecté à l'autre borne d'entrée (+) de l'amplificateur (les bornes d'entrée d'un amplificateur opérationnel idéal sont au même potentiel). La contre électrode est connectée à la sortie de l'amplificateur. Cette sortie, d'impédance nulle, fournit le courant à l'électrode de travail.

La mesure microbalance peut être effectuée en même temps que la dissolution potentiostatique car les deux montages ont pour seule électrode commune l'échantillon métallique dont le potentiel est fixe puisque relié à la masse. Les deux montages sont donc totalement compatibles et indépendants. Le principe du dispositif complet de dissolution potentiostatique et de mesure microbalance est représenté sur la figure V.24.

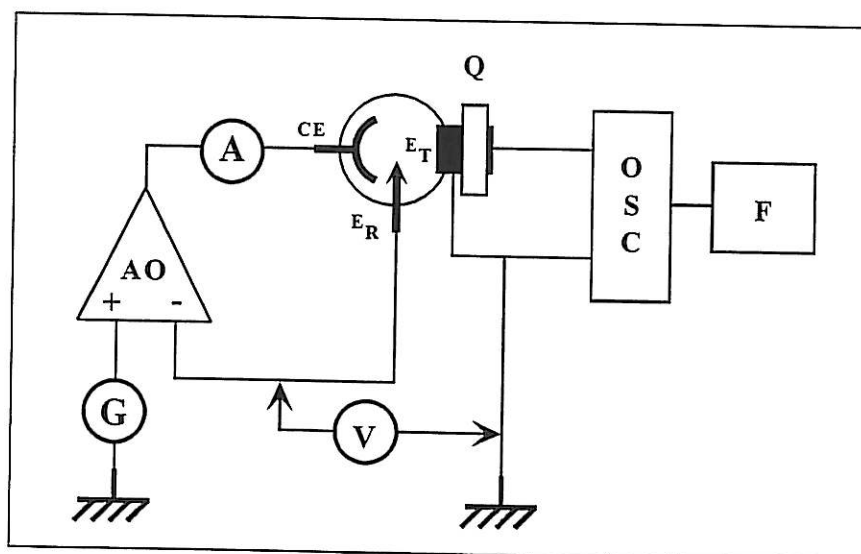


Figure V.24 : Dispositif de dissolution potentiostatique et de mesure microbalance
(F : fréquemètre, OSC : oscillateur, Q : quartz).

6.3 - Mesure simultanée de l'impédance électrochimique

- **méthode de l'impédance électrochimique**

Nous nous limiterons à exposer les aspects nécessaires à la compréhension des expériences présentées dans le chapitre VI. La méthode de l'impédance électrochimique permet d'étudier certains processus chimiques ayant lieu à l'interface métal / solution. Elle consiste en l'analyse de la réponse en tension (courant) de l'interface à l'application d'une perturbation sinusoïdale en courant (tension). Du rapport des deux grandeurs est déduite l'impédance électrochimique de l'interface. Son exploitation permet ensuite de calculer la vitesse de la corrosion subie par le métal de l'électrode. Les courbes tension-courant des systèmes électrochimiques étant fréquemment non linéaires, l'impédance électrochimique est déterminée au voisinage d'un point (E_0 , I_0) sur cette courbe, en supposant que le système y est localement linéaire. La vitesse de corrosion est alors obtenue pour le potentiel E_0 autour duquel eut lieu la mesure.

La figure V.25 illustre le principe de la perturbation. Un courant $\Delta I \cdot \sin(\omega t)$ est superposé au courant stationnaire I_0 . Cette perturbation génère une fluctuation sinusoïdale $\Delta E \cdot \sin(\omega t + \phi)$ du potentiel autour de la valeur stationnaire E_0 .

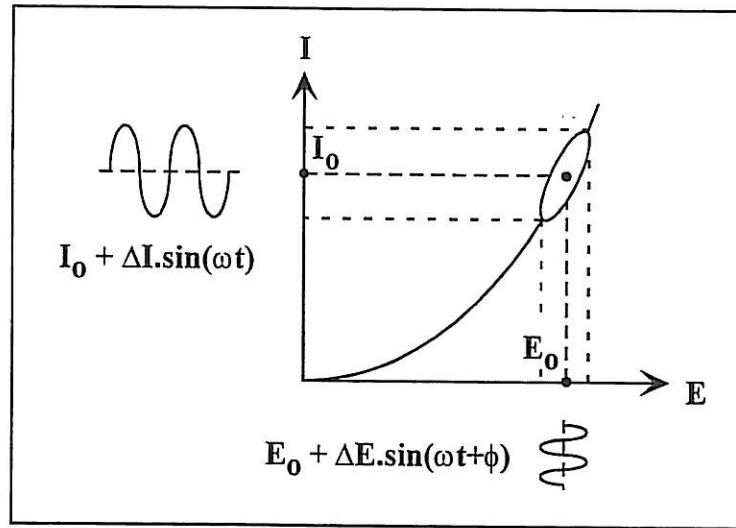


Figure V.25 : Principe de la perturbation.

Le parcours du point de polarisation (I, E) peut être considéré localement comme linéaire, ce qui permet de définir une impédance électrochimique, la fonction complexe $Z(\omega)$, de la façon suivante :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I} \cdot e^{j\phi(\omega)}$$

Dans le cas le plus simple, l'interface électrode / solution peut être considérée d'un point de vue électronique comme équivalente au circuit de la figure V.26.

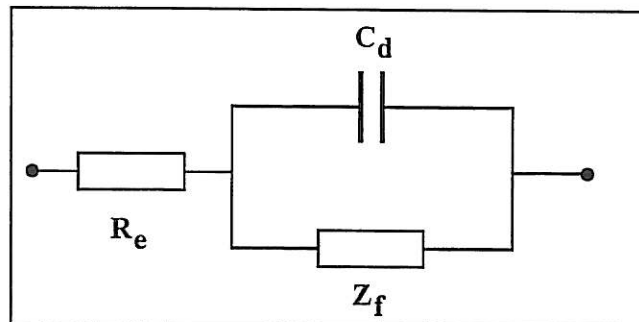


Figure V.26 : Circuit électronique équivalent d'une interface électrode / solution (cas élémentaire).

La résistance R_e (résistance d'électrolyte) traduit la chute de potentiel induite par la résistivité de la solution entre l'électrode de référence et l'interface. Lorsque les électrodes de travail et de référence sont très proches l'une de l'autre et la solution suffisamment conductrice, la résistance d'électrolyte est généralement négligeable devant les autres impédances (ce qui est le cas pour nos conditions expérimentales). Le condensateur C_d représente la capacité dite de double couche (zone de charge d'espace dans le voisinage immédiatement extérieur à la surface de l'électrode). En dépit de son intérêt en électrochimie, nous ne développerons pas cet aspect, qui n'interviendra pas dans le calcul de la vitesse de corrosion. L'impédance Z_f (impédance faradique) correspond à la réaction de dissolution proprement dite, c'est-à-dire, au transfert de charges ayant lieu entre la solution et l'électrode. La figure V.27 représente graphiquement l'impédance électrochimique de l'interface correspondant à la figure V.26 et donnée par la formule :

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_f} + jC_d\omega$$

Aux fréquences élevées ($\omega \rightarrow \infty$), l'impédance de la capacité de double couche devient nulle et l'impédance de l'interface se réduit à la résistance d'électrolyte R_e . Aux fréquences très basses ($\omega \rightarrow 0$), l'impédance de la capacité de double couche devient infinie et l'impédance de l'interface se réduit à la résistance de l'électrolyte en série avec la résistance de transfert de charge R_t .

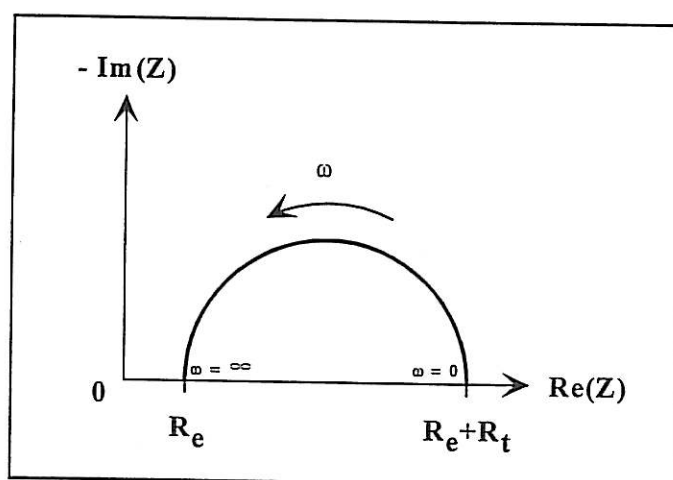


Figure V.27 : Représentation graphique de l'impédance électrochimique (cas élémentaire).

Sous certaines conditions que nous supposons acquises dans nos conditions expérimentales, le courant de corrosion de l'échantillon au point (E_0 , I_0) est inversement proportionnel à la résistance de transfert, c'est-à-dire au diamètre du demi-cercle représentant graphiquement l'impédance électrochimique de l'interface. Nous avons alors :

$$I_{\text{corr.}} = \frac{\alpha}{R_t} \quad (\text{Eq. 1})$$

Le coefficient α peut dépendre d'un grand nombre de paramètres et sa détermination est essentiellement expérimentale.

- **dispositif de mesure de l'impédance électrochimique**

Le principe du dispositif complet de mesure simultanée de la fréquence microbalance et de l'impédance électrochimique est représenté sur la figure V.28. Un générateur superpose une perturbation $\Delta E'$ sinusoïdale au potentiel stationnaire. Un analyseur recueille la perturbation ΔE effectivement appliquée entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, ainsi que la réponse en courant ΔI entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

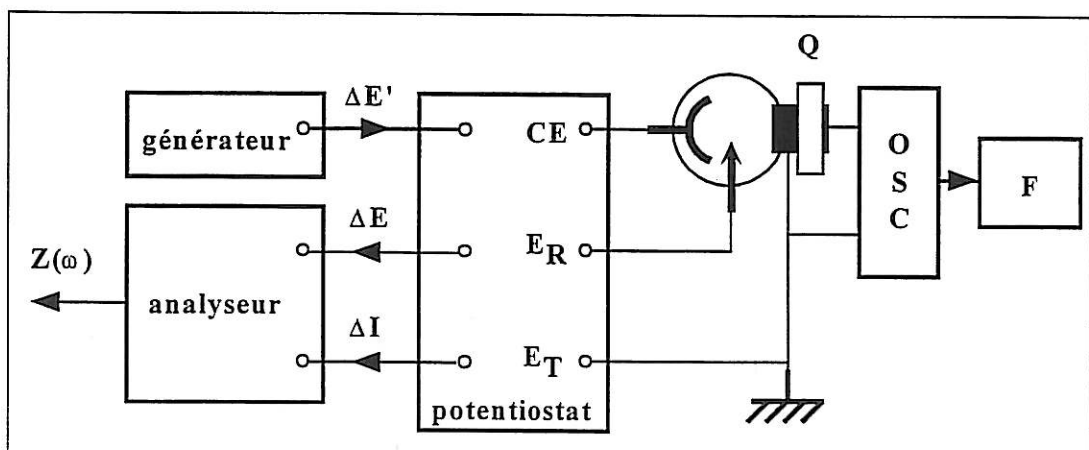


Figure V.28 : Principe de mesure simultanée de la fréquence microbalance et de l'impédance électrochimique.

Dans la pratique, nous avons utilisé un seul appareil faisant fonction de générateur et d'analyseur (analyseur Schlumberger SI 1260).

7 - Conclusion :

Le système de régulation de la température du circuit électronique permet de maintenir celle-ci constante avec une grande stabilité. Cette régulation, associée au blindage électromagnétique du capteur, permet l'obtention d'un faible niveau de bruit et de dérives modérées de la fréquence. L'instabilité initiale de la fréquence, qui en l'absence de ces précautions pouvant atteindre plusieurs kHz en quelques heures, a été réduite jusqu'à 20 Hz par jour. Cette stabilité du signal microbalance autorise la fixation d'un seuil de détection pour les vitesses de dissolution de l'ordre de $10 \mu\text{g} / \text{jour}$, correspondant à une diminution d'épaisseur de l'échantillon de $60 \text{ nm} / \text{jour}$ ($20 \mu\text{m} / \text{an}$), dans le cas du fer et des aciers inoxydables. Nous estimons que ce seuil de détection est très satisfaisant pour un premier capteur microbalance de corrosion des métaux massifs.

La conception du capteur autorise, sans difficulté, son insertion dans d'autres dispositifs expérimentaux d'étude de la dissolution métallique. Elle permet notamment la mesure simultanée de la fréquence microbalance avec celle de la charge impliquée dans le cas d'une dissolution forcée, ou avec celle de l'impédance électrochimique, c'est-à-dire, de coupler les mesures gravimétriques et les mesures électrochimiques.

INDEX DES FIGURES ET TABLEAUX DU CHAPITRE V

Figures :

Fig. V.1	: Principe de thermorégulation de l'oscillateur	p 141
Fig. V.2	: Signal de sortie du régulateur	p 143
Fig. V.3	: Phase du processus d'auto-ajustement du régulateur	p 144
Fig. V.4	: Stabilité de la température de l'oscillateur	p 145
Fig. V.5	: Protection électromagnétique du circuit de l'oscillateur	p 148
Fig. V.6	: Inconvénient d'une connexion par fils simples	p 148
Fig. V.7	: Connexion par câble coaxial	p 149
Fig. V.8	: Capacité induite par la connexion coaxiale	p 150
Fig. V.9	: Schéma de constitution d'un câble triaxial	p 150
Fig. V.10	: Suiveur	p 151
Fig. V.11	: Devenir d'une perturbation sur l'entrée et la sortie du suiveur	p 152
Fig. V.12	: Absorption d'une perturbation sur le signal issu du quartz	p 152
Fig. V.13	: Schéma de connexion du câble triaxial	p 153
Fig. V.14	: Capacité induite par la fermeture des lignes de champ	p 154
Fig. V.15	: Support en Plexiglas	p 155
Fig. V.16	: Quartz monté sur le support en Plexiglas	p 155
Fig. V.18	: Assemblage de la chambre de connexion	p 157
Fig. V.19	: Schéma de connexion du triaxial	p 157
Fig. V.20	: Bruit sur la fréquence microbalance pour une sonde sans échantillon dans l'eau à 20 °C (Tosc. = 45 °C)	p 158

Fig. V.21	: Stabilité de la fréquence microbalance pour une sonde sans échantillon dans l'eau à 20 °C (Tosc. = 45 °C)	p 159
Fig. V.23	: Schéma de principe d'un potentiostat	p 162
Fig. V.24	: Dispositif de dissolution potentiostatique et de mesure microbalance	p 163
Fig. V.25	: Principe de la perturbation	p 164
Fig. V.26	: Circuit électronique équivalent d'une interface électrode / solution (cas élémentaire)	p 164
Fig. V.27	: Représentation graphique de l'impédance électrochimique	p 165
Fig. V.28	: Principe de mesure simultanée de la fréquence microbalance et de l'impédance électrochimique	p 166

Tableaux :

Tab. V.17	: Valeurs des capacités parallèles du quartz monté	p 156
Tab. V.22	: Seuil de détection du capteur de corrosion	p 160

CHAPITRE VI : VALIDATION EXPERIMENTALE DU CAPTEUR - APPLICATION A LA CORROSION LIBRE ET FORCEE.

1 - Introduction

Ce dernier chapitre a pour but de valider le comportement du capteur de corrosion que nous avons mis au point et de présenter, à travers différents exemples expérimentaux, les nombreuses possibilités qu'offre son utilisation, dans la mesure des vitesses de corrosion d'une part, et d'autre part, pour l'étude plus fondamentale des mécanismes de dissolution métallique.

Nous nous intéresserons dans un premier temps à la réponse de la sonde seule, lorsque l'échantillon métallique dont elle est dotée se corrode en milieu acide. Il s'agira donc de vérifier qu'indépendamment de l'oscillateur, la structure assemblée quartz-colle-métal a un comportement cohérent et exploitable.

Nous démontrerons ensuite le bon fonctionnement du capteur microbalance, à l'aide de deux expériences réalisées sur des échantillons d'acier inoxydable AISI 304. Les échantillons subiront une dissolution potentiostatique de très courte durée, ce qui sera, pour nous, l'occasion de mettre en évidence la très grande sensibilité de l'outil de mesure mis au point.

Une troisième série de mesures s'intéressera à la corrosion libre et uniforme du fer en milieu acide. Nous avons souhaité, à travers cette expérience, montrer que le capteur pouvait servir de manière très simple à l'estimation du pouvoir inhibiteur d'un composé organique contre la corrosion.

Enfin, une dernière étude aura pour objectif de mettre en évidence les différences existant entre la mesure gravimétrique par le capteur et les mesures électrochimiques, en s'intéressant au cas d'un métal recouvert d'une couche d'oxyde.

2 - Corrosion d'un alliage Ni-Fe-Cr en milieu FeCl₃

2.1 - Objectif de l'expérience :

Le protocole de collage ayant été mis au point, il s'agissait de vérifier que la fréquence de résonance série de la structure seule augmentait effectivement lorsque l'échantillon était corrodé par une solution agressive, indépendamment d'un oscillateur. Le choix du mumétal correspondait d'une part à la volonté d'utiliser un alliage afin de mettre en évidence l'originalité du résonateur et, d'autre part, à la nécessité d'expérimenter un matériau peu résistant à la corrosion afin de pouvoir observer, sur des durées courtes, des variations de fréquences significatives. Il s'agissait donc de pouvoir conclure rapidement sur la pertinence du choix de la colle et sur le comportement fonctionnel du résonateur.

Le mumétal (Mumétal ® ou Permalloy ®) est un alliage ternaire Ni-Fe-Cr de composition atomique : $x_{Ni} = 77 \%$, $x_{Fe} = 17 \%$, $x_{Cr} = 4 \%$, le reste représentant la part de molybdène et de quelques autres éléments. Cette composition fluctue en fonction des fabricants, certains remplaçant par ailleurs le chrome par du cuivre. Il est utilisé essentiellement pour ses propriétés magnétiques comme matériau de blindage magnétique ou pour la construction des chambres à ultravide.

2.2 - Mesures de vitesses de corrosion

La sonde a été immergée dans une solution acide de chlorure ferrique de composition : **FeCl₃ : 2 mM, HCl : 1 mM** (solution I), puis de composition : **FeCl₃ : 125 mM, HCl : 60 mM** (solution II, 60 fois plus concentrée que la solution I). Elles conduisent chacune à une corrosion uniforme du métal au potentiel libre, dont nous avons voulu mesurer la vitesse. La fréquence de résonance série de la sonde piézoélectrique a été mesurée au cours de l'expérience à l'aide de l'analyseur d'impédance HP 4194 A.

La courbe VI.1 montre la variation de cette fréquence sur une période d'environ 9 heures dans la solution I. L'évolution de fréquence est quasi linéaire. Cette variation ne peut en aucun cas être attribuée à une dégradation du joint de colle. S'il y avait dégradation de l'adhésif, elle commencerait par affecter le bord du joint de colle en

contact avec la solution. Or, le quartz n'est pratiquement pas sensible en fréquence sur le périmètre du disque de son électrode. La poursuite éventuelle de la détérioration de la colle vers l'intérieur du film, où le quartz est plus sensible, ne peut conduire à un signal aussi peu bruité et d'évolution aussi linéaire. La variation de fréquence traduit de manière évidente la perte de masse par corrosion de l'échantillon métallique.

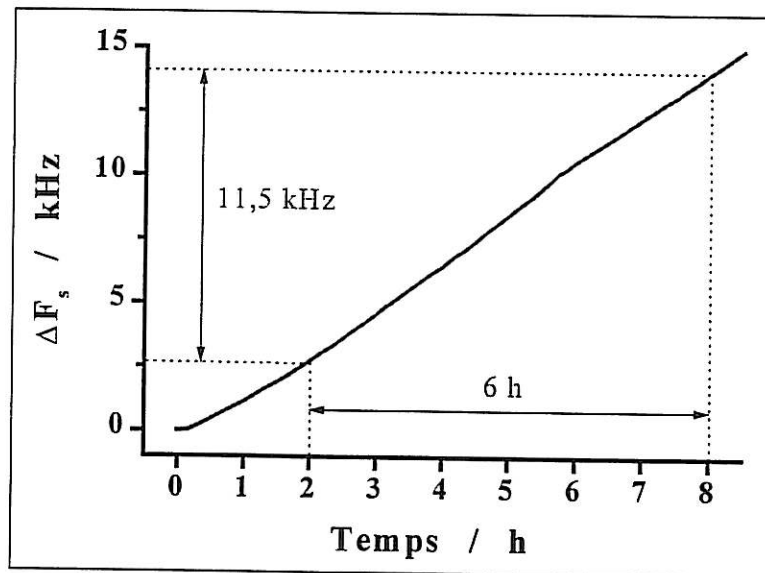


Figure VI.I: Evolution de la fréquence en solution acide de chlorure ferrique.
 - FeCl_3 : 2 mM , HCl : 1 mM (solution I) -

La vitesse de corrosion est donc constante et peut-être calculée en utilisant la sensibilité de $8,2 \text{ Hz.cm}^2.\mu\text{g}^{-1}$ déterminée expérimentalement pour la structure assemblée (cf. Ch. III – 6) :

$$V_{\text{corr}} = 3,88 \mu\text{g.cm}^{-2} / \text{min}$$

ce qui, entre unités, correspond à :

$$\begin{aligned} V_{\text{corr}} &= 233 \mu\text{g.cm}^{-2} / \text{h} && \text{soit} && 265 \text{ nm} / \text{h} \\ V_{\text{corr}} &= 5,6 \text{ mg.cm}^{-2} / \text{jour} && \text{soit} && 6,34 \mu\text{m} / \text{jour} \\ V_{\text{corr}} &= 2,0 \text{ g.cm}^{-2} / \text{an} && \text{soit} && 2,3 \text{ mm} / \text{an.} \end{aligned}$$

Nous avons également suivi l'évolution de la fréquence série de la sonde piézoélectrique dans la solution II de concentration 60 fois supérieure. La figure VI.2 présente la variation de fréquence.

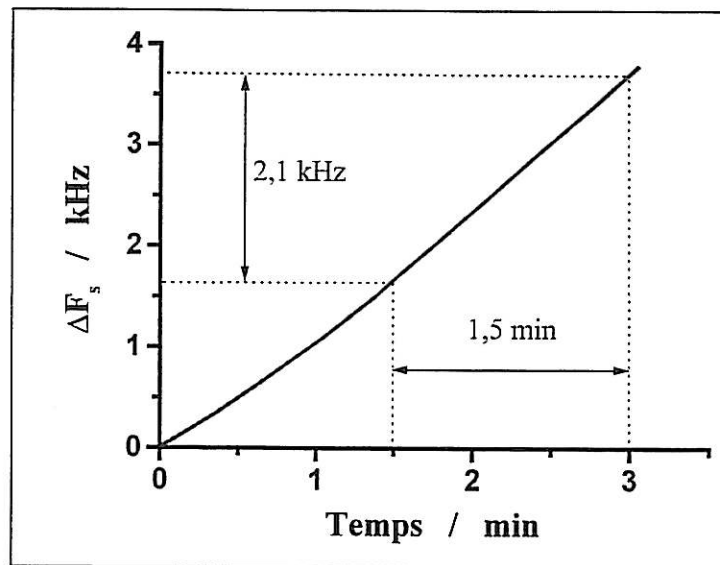


Figure VI.2: Evolution de la fréquence en solution acide de chlorure ferrique.

- FeCl_3 : 125 mM , HCl : 60 mM -

L'évolution est également linéaire, ce qui implique à nouveau une vitesse de corrosion constante, que nous avons calculée :

$$V_{\text{corr}}' = 168,5 \text{ } \mu\text{g.cm}^{-2} / \text{min}$$

ce qui, en d'autres unités, correspond à :

$$V_{\text{corr}}' = 10,1 \text{ mg.cm}^{-2} / \text{h} \quad \text{soit} \quad 11,5 \text{ } \mu\text{m} / \text{h.}$$

La vitesse de corrosion est environ 44 fois supérieure à la précédente, pour une solution 60 fois plus concentrée. Cette constatation, sans préjuger du mécanisme réactionnel, confirme en tout cas que le résonateur a un comportement cohérent quant à la corrosion de l'échantillon.

Ces deux mesures, effectuées sur le résonateur seul, indépendamment d'un oscillateur, ont permis de vérifier que la structure assemblée était sensible à la corrosion de l'échantillon métallique, et ce de manière cohérente et exploitable.

3 - Dissolution forcée de l'acier inoxydable AISI 304 en milieu HCl

3.1 - Objectif de l'expérience et protocole expérimental :

Cette étude a été réalisée en suivant quatre objectifs : démontrer que la sonde présentait un fonctionnement correct sur un acier inoxydable, vérifier que l'oscillateur mis au point suivait fidèlement la fréquence du résonateur assemblé, démontrer que le capteur était utilisable dans le cas d'une corrosion non rigoureusement uniforme, et enfin, mettre en évidence sa sensibilité à des variations extrêmement faibles de la masse.

Les deux expériences présentées utilisent un échantillon d'acier AISI 304 (Goodfellow) de 50 μm d'épaisseur. La sonde est immergée dans une solution molaire d'acide chlorhydrique (HCl, pH = 0). Le potentiel de la sonde est laissé libre et se stabilise à la valeur du potentiel de corrosion de l'acier. Puis, nous imposons un potentiel anodique durant quelques secondes. L'échantillon est alors dissous durant ce saut de potentiel et nous mesurons le courant anodique correspondant.

3.2 - Morphologie de la corrosion ⁵⁹⁻⁶² :

La présence conjointe dans le milieu d'étude de l'anion chlorure (Cl^-) et de l'agent oxydant, le proton H^+ , conduit à la formation de petits trous de quelques μm de diamètre à la surface du métal, pouvant traverser l'échantillon lors d'une immersion prolongée. Ce phénomène correspond à une dissolution localisée, se superposant à la corrosion uniforme du métal. Nous qualifierons ces petits trous de *piqûres* (nous signalons que la notion industrielle de piqure désigne de préférence des cavités de dimensions au moins millimétriques). L'image VI.3 présente l'aspect typique de la surface de nos échantillons d'acier AISI 304 après immersion (15 mn) dans HCl 1M.

La corrosion a lieu par des piqures de quelques μm de large (au centre de l'image, à raison de quelques milliers par cm^2), dont le diamètre varie peu au cours des expériences présentées dans ce paragraphe, mais dont le nombre et la profondeur augmentent. Par ailleurs, une multitude de trous plus petits apparaissent progressivement et opèrent une corrosion pseudo-uniforme en se rejoignant. Au cours

des expériences que nous présenterons, les deux mécanismes auront lieu simultanément, et la dissolution forcée de l'échantillon ne fera qu'accroître la vitesse de progression de ces mécanismes sans changer la morphologie résultante.

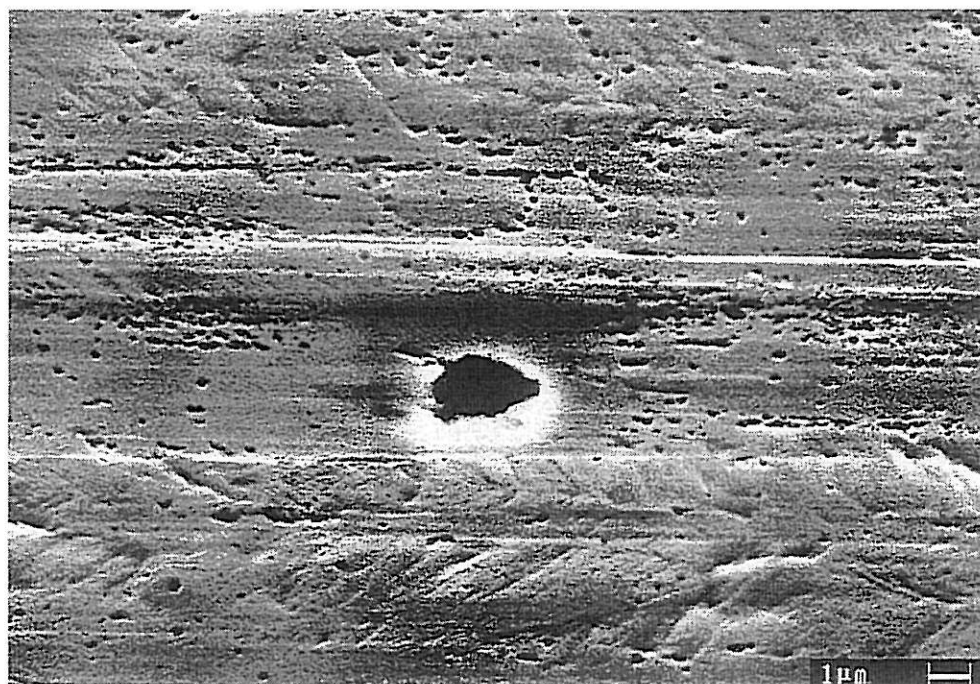


Image VI.3 : Aspect typique de la surface d'un échantillon d'acier AISI 304 après immersion dans HCl : 1 M (15 mn).

3.3 - Loi de FARADAY :

Le but de ce paragraphe est de déterminer la corrélation existant entre la charge extraite de l'échantillon métallique par voie galvanostatique ou potentiostatique et la variation associée de la masse. Cette corrélation dépend bien sûr de la nature chimique des constituants de l'alliage, mais également des proportions de ces derniers, ainsi que de la composition de la solution corrosive. Nous ferons les trois hypothèses suivantes :

- **non-sélectivité** : la dissolution de l'alliage est, à l'échelle de la mesure, non sélective, c'est-à-dire qu'elle a lieu avec la même stœchiométrie que celle existant dans le volume du métal. Dans le cas de l'acier AISI 304 dans HCl, compte tenu du mode de dissolution, qui correspond au développement de piqûres, cette hypothèse est justifiée. Les spectres X et RAMAN ne laissent à aucun moment penser qu'il y ait formation de

couches ou de zones mesurables enrichies en l'un des composants de l'alliage, obtenues soit directement au cours de la dissolution, soit par recombinaison.

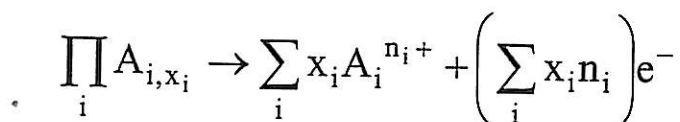
- **unicité du degré d'oxydation** : à chaque composant de l'alliage est associé une forme ionique unique, c'est-à-dire, une seule valence d'oxydation.

- **perte de masse pure** : les produits de dissolution ne sont pas solidaires de l'échantillon. Cette hypothèse a été vérifiée par l'analyse spectroscopique RAMAN (laser Spectra Physics 2016).

Nous adopterons les notations suivantes :

- A_i : constituant de l'alliage de masse molaire M_i
- x_i : coefficient « stœchiométrique » du composé A_i dans l'alliage
- $A_i^{n_i+}$: forme ionique du constituant A_i dans la solution

La réaction de dissolution s'écrit :



La loi de FARADAY associée à cette réaction a la forme suivante :

$$m(Q) = \frac{1}{F} \cdot \frac{\sum_i x_i M_i}{\sum_i x_i n_i} \cdot Q \quad (\text{Eq.1})$$

où F désigne le nombre de FARADAY ($F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$). Nous avons effectué l'analyse par émission X (microscope électronique à balayage : LEICA Cambridge Ltd.) des échantillons que nous utilisons. Nous avons obtenu la composition massique suivante : Fe : 70,25 % , Cr : 19,37 % , Ni : 7,94 % , Mn : 1,61 %.

Nous considérerons, pour les calculs, que l'acier AISI 304 est un alliage ternaire Fe-Cr-Ni de stœchiométrie : $x_{\text{Fe}} = 71,24$, $x_{\text{Cr}} = 21,09$ et $x_{\text{Ni}} = 7,67$.

Les masses molaires de ces éléments sont :

$$M_{\text{Fe}} = 55,8 \text{ g.mol}^{-1} \quad , \quad M_{\text{Cr}} = 52,0 \text{ g.mol}^{-1} \quad \text{et} \quad M_{\text{Ni}} = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}.$$

Pour une solution de $\text{pH} = 0$, à température ambiante, les degrés d'oxydation des formes ioniques sont : $n_{\text{Cr}} = 3$, $n_{\text{Ni}} = 2$ et $n_{\text{Fe}} = 2$, lorsque le potentiel de l'échantillon reste inférieur à 530 mV, conditions correspondant aux expériences de ce paragraphe (la condition sur le potentiel provient du couple rédox $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ dont le potentiel d'équilibre à $\text{pH} = 0$ vaut + 530 mV / E_{ECS}).

3.4 - Dissolution forcée potentiostatique :

Nous avons appliqué à la sonde durant 9 s un potentiel de valeur : + 110 mV / E_{ECS} , correspondant à un saut de + 450 mV par rapport au potentiel de corrosion. La figure VI.4 présente la totalité de l'expérience à travers les 3 courbes ayant un intérêt, celles du potentiel, du courant et celle de la fréquence. Avant le point B et après le point C, le potentiel de la sonde est libre.

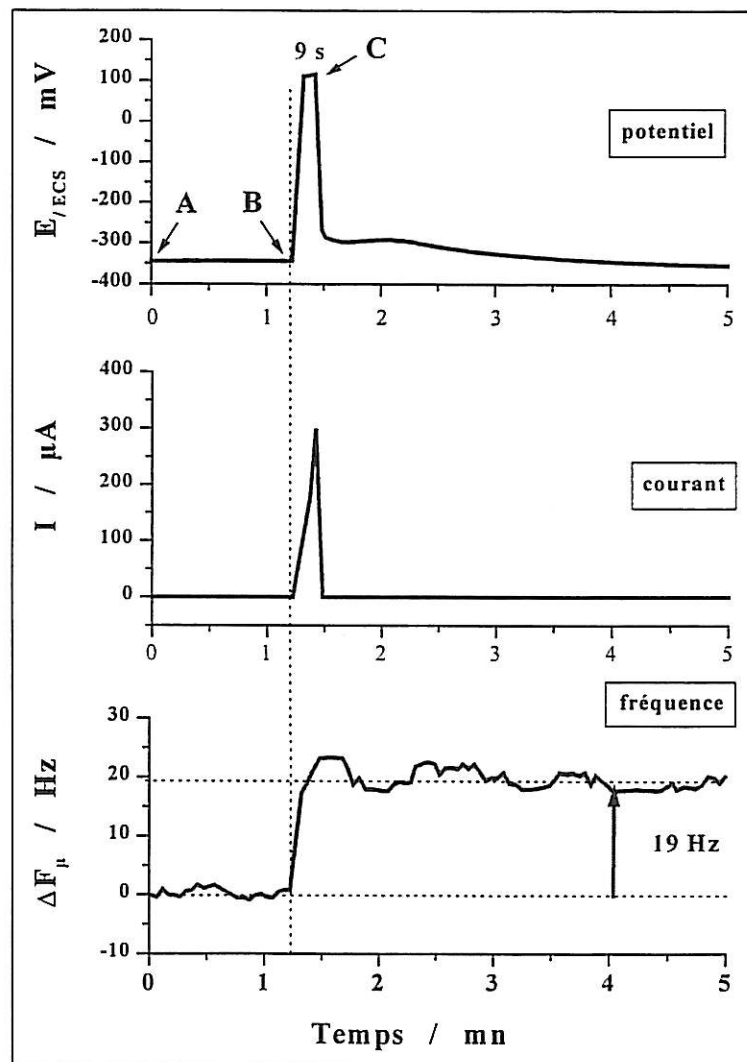


Figure VI.4 : Dissolution forcée par impulsion de potentiel anodique.

L'impulsion de potentiel s'accompagne d'un pic de courant anodique correspondant à la dissolution de l'échantillon métallique. Cette dissolution rapide provoque simultanément un saut de la fréquence du capteur, qui traduit la perte de masse.

Au cours de l'expérience, la perte de masse associée à la corrosion libre de l'échantillon est négligeable par rapport à la perte accompagnant propre à la dissolution forcée. Nous avons vérifié que les deux méthodes, mesure du courant et mesure de la fréquence, sont en accord :

- La charge cédée par l'échantillon a été déterminée par intégration du pic de courant. Ce calcul conduit à la valeur suivante : $Q = 1,79 \text{ mC}$. La masse dissoute correspondante, calculée par la loi de FARADAY, est égale à : $\Delta m = 0,46 \text{ } \mu\text{g}$. La surface de la rondelle d'acier étant de $0,196 \text{ cm}^2$, la masse dissoute par unité de surface est donc : $\Delta m_S = 2,35 \text{ } \mu\text{g.cm}^{-2}$.

- La variation expérimentale de fréquence observée a une valeur moyenne, après stabilisation, de **19 Hz**. La sensibilité du capteur est égale à : $8,2 \text{ Hz.cm}^2.\mu\text{g}^{-1}$ (cf. Ch. III-6). La perte de masse détectée par le capteur est donc égale à : $\Delta m_S' = 2,31 \text{ } \mu\text{g.cm}^{-2}$. Les fluctuations de la fréquence, d'amplitude maximale $\pm 1,2 \text{ Hz}$, induisent une incertitude sur la masse de : $0,14 \text{ } \mu\text{g.cm}^{-2}$. Les deux mesures de masse concordent donc avec une différence inférieure à 2 %.

Cette expérience démontre d'une part la fiabilité du capteur, qui est en parfait accord avec l'information obtenue par la méthode électrochimique, qui mesure la charge cédée par l'échantillon. D'autre part, elle met en évidence la très grande sensibilité de la microbalance mise au point. En effet, la variation de masse mesurée est extrêmement faible, puisqu'elle correspondrait à la dissolution uniforme de 3 nm d'un échantillon de 50 μm d'épaisseur, soit un rapport de 3 / 50 000. Elle démontre enfin que même si la corrosion de l'échantillon n'est pas rigoureusement uniforme, le capteur fonctionne de façon fiable et précise.

3.5 - Diffusion des cations de dissolution :

Nous avons souhaité observer le comportement du capteur dans le cas où la dissolution « brutale » de l'échantillon de la sonde est responsable d'un gradient de concentration non négligeable des produits de dissolution, au voisinage de la surface

métallique. Dans ce cas, les propriétés physiques de la solution doivent influencer sur la fréquence microbalance. Cette étude a pour but de préciser davantage le comportement du capteur dans un cas non idéal, mais intéressant. Nous avons donc imposé à l'échantillon une dissolution pulsée plus importante que celle présentée précédemment. La solution n'a pas été agitée, afin de maintenir un certain temps un gradient de concentration des espèces résultant de la dissolution au voisinage de la surface. La concentration ionique d'un élément A_i proche de la surface a une évolution que nous pouvons décrire ainsi :

$$\frac{\partial[A_i^{n_i+}]}{\partial t} < 0 \quad \text{et} \quad \lim_{t \rightarrow \infty} [A_i^{n_i+}] = 0^+$$

Ceci entraîne une évolution temporelle des propriétés viscoélastiques de la solution selon :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\eta) < 0 \quad \text{et} \quad \lim_{t \rightarrow \infty} \rho\eta = (\rho\eta)_{d=\infty}$$

où ρ et η désignent respectivement la densité et la viscosité de la solution au voisinage de la surface, $(\rho\eta)_{d=\infty}$ étant la valeur du produit à une distance très grande de cette surface, donc la valeur correspondant à la solution de HCl 1M.

Le potentiel de la sonde a été porté à la valeur de $-160 \text{ mV} / \text{ECS}$, pendant 20 s, ce qui correspond à un saut de 170 mV par rapport à la valeur à l'équilibre. La figure VI.5 présente les courbes de potentiel, courant et fréquence durant l'expérience. Comme dans le cas précédent, nous observons un pic de courant anodique et un saut de la fréquence microbalance. Les valeurs du courant de cette expérience ne sont pas compatibles avec celles de l'expérience précédente, en raison de la non-reproductibilité des potentiels de piqûres et repassivation. La courbe de polarisation de l'échantillon est fonction du vécu de l'échantillon, les piqûres n'étant pas réversibles.

L'étude précise de la courbe de fréquence révèle une évolution en quatre temps. Le potentiel n'est imposé que durant la phase 2 (cf. Fig. VI.5). A la fin de cette phase, le potentiel est libre, et le courant s'annule aussitôt. Toutefois, le potentiel et la fréquence continuent d'évoluer (phase 3) avant d'atteindre une valeur stable (phase 4).

L'évolution du potentiel est liée notamment à la concentration localement élevée en cations métalliques dans le voisinage de la surface (il dépend aussi du couple rédox H^+ / H_2).

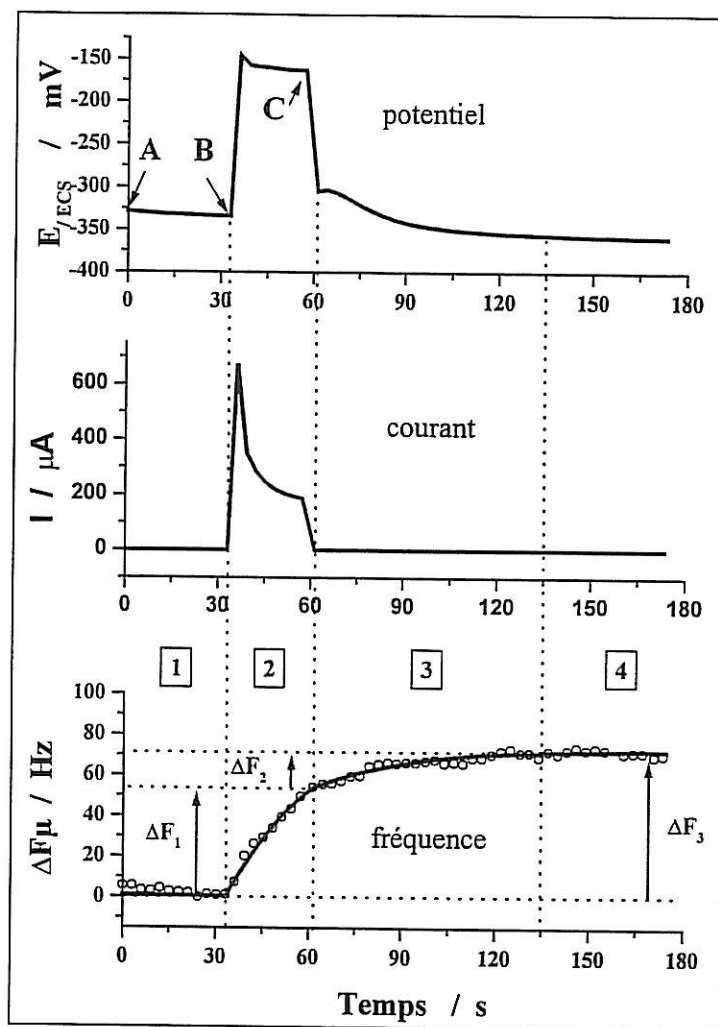


Figure VI. 5 : Observation de la diffusion des cations de dissolution.

Lorsque le potentiel est rendu libre, les cations présents à la surface du métal s'éloignent sous l'effet de la diffusion naturelle. La concentration en ions M^{n+} perçue localement par l'électrode décroît progressivement jusqu'à atteindre une valeur limite. Le potentiel, qui dépend de cette concentration, varie donc avant de se stabiliser.

Concernant la sonde, sa fréquence est sensible au produit viscosité x densité de la solution en contact avec l'échantillon métallique. Lorsque la concentration en cations métalliques décroît, la densité de la solution locale décroît de manière suffisamment importante pour que la fréquence augmente. Il reste à vérifier que la translation totale de fréquence (phase 1 → phase 3 : ΔF_3) et la charge totale cédée sont en accord.

- Le calcul de la charge cédée conduit à la valeur de : **7,06 mC**. D'après la loi de FARADAY, cette charge correspond à la dissolution de la masse métallique suivante : $\Delta m = 1,82 \mu\text{g}$ soit, par unité de surface : $\Delta m_s = 9,2 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ (l'épaisseur uniforme équivalente de métal dissout est : $\tilde{e} = 11,8 \text{ nm}$).

- En utilisant la sensibilité en masse du capteur de $8,2 \text{ Hz}\cdot\text{cm}^2\cdot\mu\text{g}^{-1}$, la variation de fréquence correspondant à la masse totale dissoute serait : **$\Delta F_{\mu} = 75 \text{ Hz}$** .

Expérimentalement, nous observons une variation de la fréquence du capteur d'environ 72 Hz. Les deux valeurs sont en très bon accord. En particulier, la fréquence prévue ne s'apparente pas à la variation correspondant à la fin de la phase 2 (ΔF_1), qui est de 53 Hz (nous rappelons que la corrosion naturelle est négligeable au cours de l'expérience).

En absence d'agitation, le capteur microbalance permet donc d'observer la diffusion des cations issus de la dissolution, vers le volume homogène de la solution, c'est-à-dire, la durée de transition vers l'état d'équilibre électrochimique.

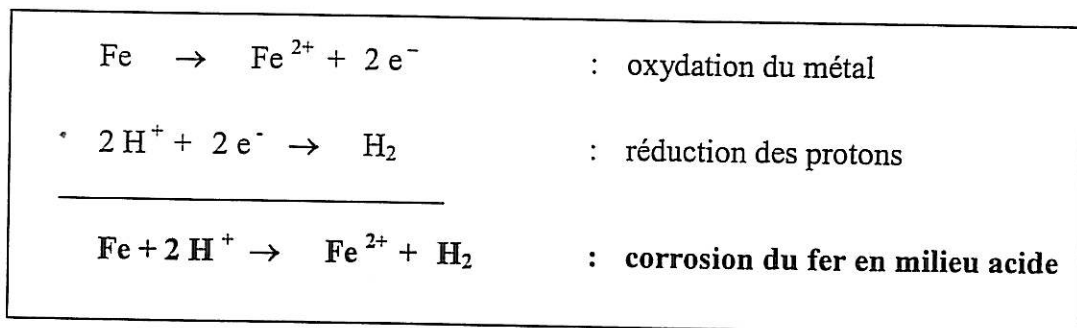
Cette expérience a démontré que les variations de fréquence du capteur sont en parfait accord et en parfaite synchronisation avec les paramètres électrochimiques de l'échantillon.

4 - Corrosion du fer pur en milieu acide et influence d'un inhibiteur

4.1 - Objectif de l'expérience et protocole expérimental :

Cette expérience eut pour objectif de valider le fonctionnement du capteur dans le cas de la corrosion libre de l'échantillon de la sonde. Nous avons également souhaité démontrer que le capteur mis au point pouvait servir de manière simple et directe à l'estimation de l'efficacité de composés organiques comme inhibiteur de corrosion.

L'échantillon étudié est un disque de fer pur (99,99 %) de 50 μm d'épaisseur, dont la surface a été polie afin d'y éliminer les sillons parallèles issus du laminage. La sonde du capteur est immergée dans une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) de concentration molaire, responsable de la corrosion uniforme de l'échantillon. Le mécanisme d'attaque du métal est traduit de la façon suivante :



Cette réaction s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène gazeux, conduisant à la formation de petites bulles à la surface du métal. Nous négligerons la contribution éventuelle de la réduction de l'oxygène dissous dans la solution en milieu aéré.

La corrosion est suivie à l'aide de l'enregistrement continu de la fréquence microbalance. Par ailleurs, des mesures de l'impédance électrochimique sont réalisées à intervalles réguliers au cours de l'expérience. Ces mesures simultanées permettent d'obtenir l'estimation, par une autre méthode, de la cinétique réactionnelle.

Un tensioactif, le n-dodécylsulfate de sodium, a été préalablement ajouté ($\sim 10 \text{ mg.L}^{-1}$) à la solution afin d'éviter l'ancrage des bulles d'hydrogène à la surface du métal. Ces bulles, en restant fixées à l'échantillon, perturberaient la mesure gravimétrique et les mesures électrochimiques.

Au cours de la corrosion libre du fer, un inhibiteur de corrosion est ajouté. Il s'agit de l'alcool propargylique ou 2-propyn-1-ol : $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$. Il est introduit dans la solution agitée afin d'y être présent avec une concentration de 10 mM, pour un volume total de solution de 0,5 L. Ce composé organique s'oppose à la corrosion du fer en s'adsorbant sur la surface métallique. L'expérience a lieu à température ambiante.

4.2 - Mesures par le capteur des vitesses de corrosion :

La fréquence du capteur a été enregistrée tout au long de l'expérience. La figure VI.6 présente les variations au cours du temps, des pertes de masse et d'épaisseur de la pastille de fer, calculée à partir de la variation de la fréquence du capteur étalonné.

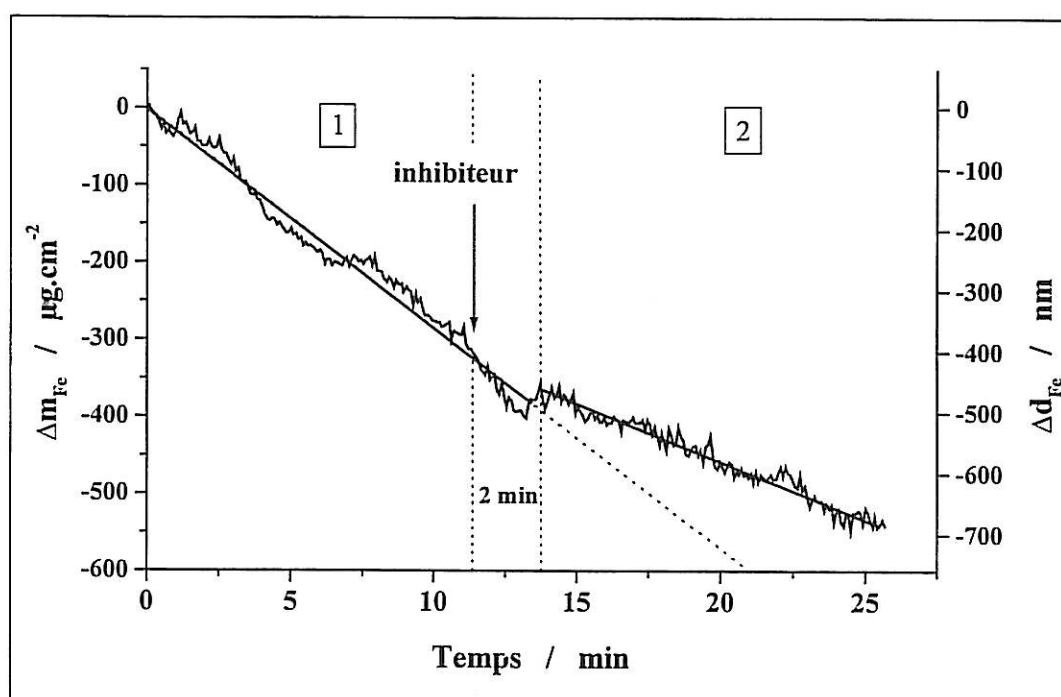


Figure VI.6 : Variations de masse et d'épaisseur de la pastille de fer.

La courbe présente deux domaines de variation globalement linéaire, associés à la corrosion libre du fer sans inhibiteur (1), puis à la corrosion libre en présence d'alcool propargylique (2). Ce second domaine, ayant une pente plus faible, confirme l'action inhibitrice du composé organique. La courbe indique également que l'influence de l'inhibiteur n'est sensible qu'après deux minutes suivant son introduction dans la solution agitée. Ce décalage représente vraisemblablement le temps nécessaire par

l'inhibiteur pour atteindre la surface de l'échantillon et s'y adsorber en quantité suffisante. Nous avons par ailleurs vérifié dans l'eau (avec tensioactif) que l'introduction de l'inhibiteur ne modifiait pas les propriétés physiques de la solution au point d'entraîner une variation de la fréquence de la sonde. **La rupture de la pente du domaine 1 au domaine 2 correspond sans ambiguïté à une diminution de la vitesse de corrosion due à l'alcool propargylique.**

Les vitesses de corrosion V_{corr} et V_{corr}^- mesurées respectivement avant et après l'action inhibitrice de l'alcool propargylique ont les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} V_{\text{corr}} &= 28,3 \text{ } \mu\text{g.cm}^{-2} / \text{mn} \\ &= 1,7 \text{ mg.cm}^{-2} / \text{h} & \text{soit} & 2,1 \text{ } \mu\text{m} / \text{h} \\ &= 14,9 \text{ g / an} & \text{soit} & 19 \text{ mm / an} \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} V_{\text{corr}}^- &= 15,0 \text{ } \mu\text{g.cm}^{-2} / \text{mn} \\ &= 0,9 \text{ mg / h} & \text{soit} & 1,1 \text{ } \mu\text{m} / \text{h} \\ &= 7,9 \text{ g / an} & \text{soit} & 10 \text{ mm / an} \end{aligned}$$

Nous pouvons, par exemple, apprécier le pouvoir inhibiteur de l'alcool propargylique, dans ce cas d'étude, par le rapport R des deux vitesses :

$$R = \frac{V_{\text{corr}}}{V_{\text{corr}}^-} = 1,9.$$

4.3 - Comparaison avec les mesures d'impédance électrochimique :

Les mesures simultanées de l'impédance électrochimique de l'interface réactionnelle ont permis d'obtenir une seconde estimation de l'action inhibitrice de l'alcool propargylique. La mesure de l'impédance électrochimique permet d'obtenir le courant de corrosion I_{corr} à un facteur multiplicateur près, α , constant pour toute l'expérience (cf Ch. V, Eq. 1). La vitesse de corrosion V_{corr} est elle-même liée à ce courant par la relation suivante :

$$V_{\text{corr}} = \frac{M_{\text{Fe}}}{z(\text{Fe}^{2+}) \cdot F} \cdot I_{\text{corr}} \quad (\text{en g.s}^{-1})$$

avec : M_{Fe} : masse atomique du Fer (55,85 g.mol⁻¹)
 F : faraday (96500 C.mol⁻¹)
 $z(Fe^{2+})$: degré d'oxydation du cation ferreux (+2)

La vitesse de corrosion est donc liée à la résistance de transfert R_t issue des mesures d'impédance électrochimique par la relation :

$$V_{corr} = \frac{M_{Fe}}{z(Fe^{2+}) \cdot F} \cdot \frac{\alpha}{R_t}$$

Nous avons supposé que la vitesse fournie par le capteur était fiable et avons déterminé la valeur correspondante du coefficient α . Par exemple, à $t = 23$ min, R_t vaut 397 Ω . La vitesse de corrosion fournie par le capteur est de : 2,9 $\mu\text{g} / \text{mn}$. Les valeurs correspondantes de α et des courants de corrosion sont donc, pour notre échantillon poli de fer pur:

$\alpha = 72 \text{ mV}$	
$I_{corr} = 315 \mu\text{A}$	(sans inhibiteur)
$I_{corr} = 166 \mu\text{A}$	(avec inhibiteur)

Ces valeurs sont un peu élevées, le coefficient α ayant généralement des valeurs comprises entre 20 et 40 mV pour la corrosion libre du fer en milieu H_2SO_4 . Toutefois, elle n'est pas choquante et reste plausible, l'hydrogène et le tensioactif ayant pu influencer sur le mécanisme de corrosion.

La figure VI.7 présente l'évolution de la vitesse de corrosion au cours de l'expérience, calculée à partir de la mesure du capteur (valeur moyenne : —) et de celle de l'impédance électrochimique (valeur instantanée : •).

Indépendamment de la valeur choisie pour α , la vitesse de corrosion calculée à partir de l'impédance électrochimique a une évolution proche de celle fournie par le capteur. La rupture entraînée par l'action de l'inhibiteur apparaît clairement dans les deux cas.

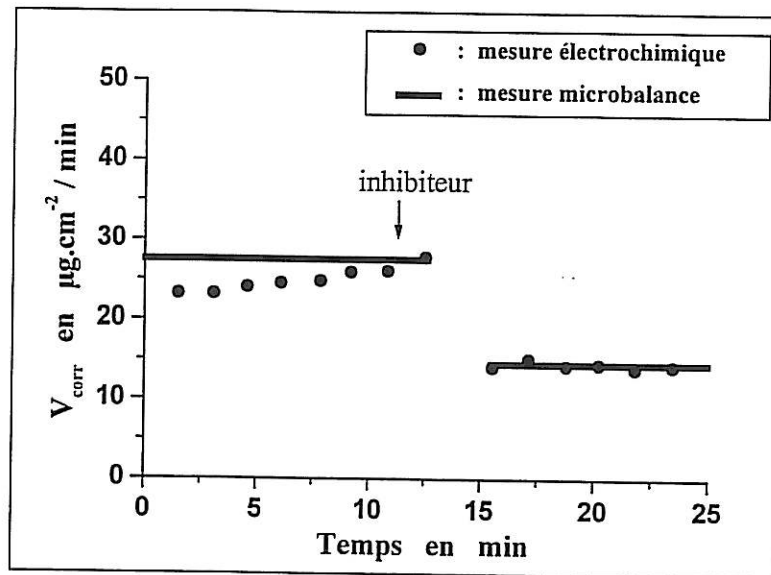


Figure VI.7 : Vitesses de corrosion estimées par le capteur de corrosion et par la mesure simultanée de l'impédance électrochimique

Les mesures électrochimiques valident donc le comportement du capteur en corrosion libre, ainsi que l'estimation qu'il fournit du pouvoir inhibiteur, sur la corrosion, d'un composé organique.

5 - Observation de la dissolution d'une couche d'oxyde de fer en milieu Na_2SO_4 , pH = 5

5.1 - Objectif de l'expérience :

Le capteur de corrosion que nous avons mis au point permet d'accéder simultanément aux grandeurs gravimétriques et électrochimiques relatives à l'échantillon. Les expériences précédentes, l'une portant sur la dissolution forcée d'un acier inoxydable, l'autre sur le pouvoir inhibiteur d'un composé organique, se sont attachées à démontrer la concordance des informations gravimétriques et électrochimiques, dans le but de valider le capteur de corrosion. Toutefois, il nous semble important de ne pas occulter le fait que les deux méthodes ne mesurent pas les mêmes grandeurs, et qu'en reposant sur des principes différents, l'un physique, l'autre chimique, les informations livrées peuvent ne pas concorder. C'est le cas en particulier, lorsque la fixation ou le départ de matière, à la surface de l'échantillon, se réalise sans impliquer d'échange de charge avec la solution (ex : formation de couches). C'est également le cas lorsque l'un des ions participant aux mécanismes chimiques n'entraîne pas de variations de masse au cours des mécanismes d'oxydo-réduction, parce que sa masse est faible et non détectable par rapport à celles des autres ions réagissant, ou parce qu'il est la forme ionisée en solution d'un gaz (en particulier, l'hydrogène).

Si les mesures divergent, elles ne sont pas pour autant fausses. De plus, l'une peut permettre de compléter les données livrées par la seconde, en fournissant justement des informations qui ne peuvent être apportées par la première. L'étude que nous présentons dans ce paragraphe a pour but d'illustrer la différence existant entre les mesures électrochimiques et gravimétriques et de montrer comment l'utilisation conjointe de données a priori non compatibles permet d'en apprendre davantage.

L'échantillon étudié est un disque de fer pur (99,99 %, Goodfellow) de 50 μm d'épaisseur. La sonde du capteur est immergée dans une solution de sulfate de sodium molaire (Na_2SO_4) dont le pH a été ajusté à 5 par ajout d'acide sulfurique (H_2SO_4). Nous nous intéresserons à la courbe de polarisation du fer, en nous limitant au domaine d'activité. La référence de potentiel utilisée fut une électrode de sulfate de sodium. La mesure de la fréquence de la sonde fournit l'évolution en masse de l'échantillon.

5.2 - Détermination de la sensibilité du capteur :

Nous avons utilisé pour cette expérience une variante du circuit oscillateur dont nous avons exposé en détails le fonctionnement au cours du chapitre IV. Une inductance (de 680 μH) a été ajoutée en parallèle avec le quartz. Son rôle est d'abaisser artificiellement la capacité statique du résonateur, afin que l'oscillateur puisse fonctionner avec des quartz de charges plus importantes encore (nous étudions la possibilité d'augmenter l'épaisseur des pastilles). Cette modification a été largement testée avec des pastilles de 50 μm d'épaisseur. La seule différence observée, pour l'application qui nous intéresse, est l'abaissement de la sensibilité du capteur, due à l'introduction de l'inductance. Nous souhaitons démontrer, en particulier, que la linéarité de la corrélation masse-fréquence est conservée.

L'étalonnage en sensibilité du capteur est réalisé en effectuant un dépôt de cuivre sur l'échantillon par voie électrochimique. Bien que présentée en premier, cette étape est intervenue après l'étude du domaine d'activité, car il ne nous est pas possible de retirer le cuivre en conservant à la pastille de fer sa réactivité initiale. La courbe VI.9 présente l'évolution de la fréquence au cours du dépôt de cuivre, à courant constant et égal à 4 mA.

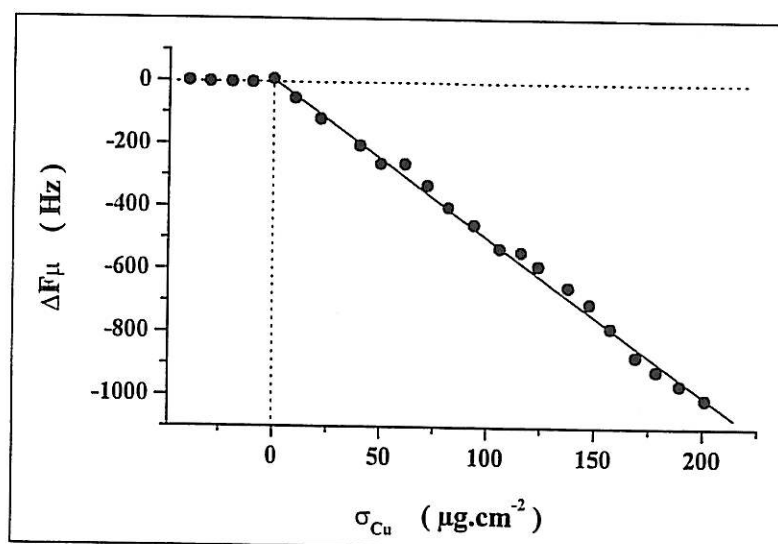


Figure VI.8 : Courbe d'étalonnage du capteur.

La variation de fréquence est linéaire, ce qui permet donc d'attribuer au capteur la sensibilité constante suivante : $C = 5,1 \text{ Hz}\cdot\text{cm}^2\cdot\mu\text{g}^{-1}$.

La perte de sensibilité, par rapport aux autres capteurs présentés précédemment ($C = 8,2 \text{ Hz.cm}^2.\mu\text{g}^{-1}$) ne fut pas un inconvénient pour l'expérience présentée ici.

5.3 - Observation électrochimique et gravimétrique du domaine actif :

La courbe de polarisation a été observée sur le domaine $[-1 \text{ V}, +0,2 \text{ V}]$ incluant le domaine actif du fer. Nous avons effectué un balayage de potentiel dans le sens croissant à la vitesse de 5 mV/s . Cette opération a été répétée une dizaine de fois sur le domaine de potentiel $[-1 \text{ V}, +0,2 \text{ V}]$, jusqu'à obtenir une courbe de polarisation pratiquement reproductible. Dans le domaine passif ($E > -500 \text{ mV}$, cf. **courbe I**, figure VI.9), une couche d'oxyde de stoechiométrie Fe_2O_3 se forme et s'oppose à la traversée du courant. Lorsque l'échantillon est replacé à un potentiel proche du début du domaine d'activité ($E \approx -1 \text{ V}$), cet oxyde (Fe_2O_3), instable à ces potentiels, se réduit en magnétite : Fe_3O_4 . Ces oxydes ont été confirmés par spectroscopie RAMAN.

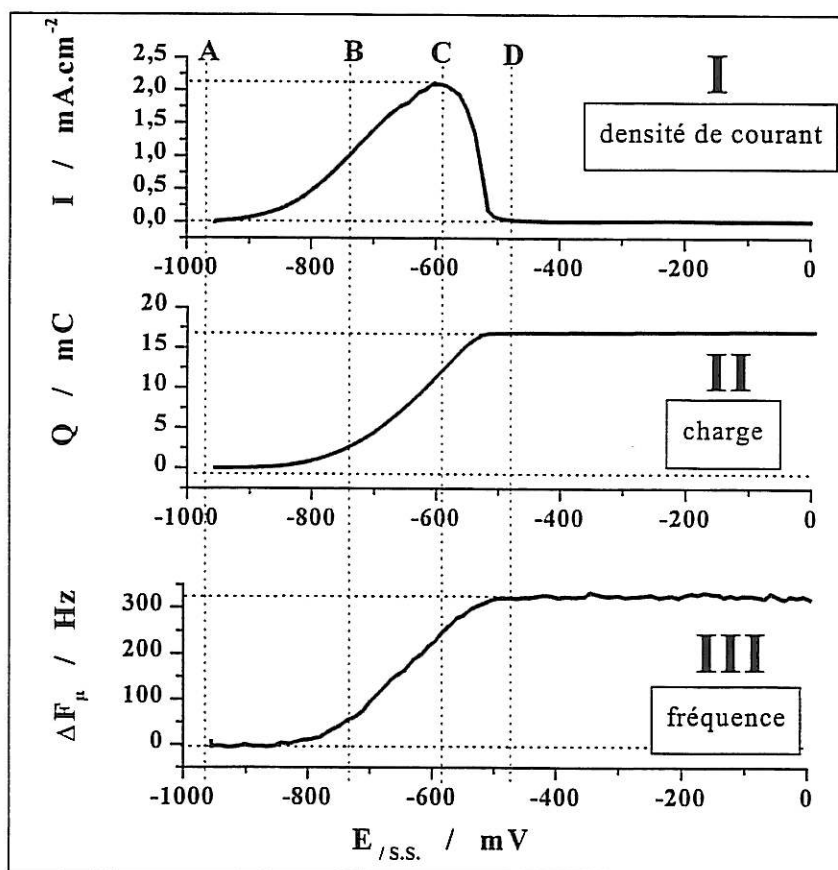


Figure VI.9 : Courbe de polarisation $[-1 \text{ V}, 0 \text{ V}]$, obtenue à 5 mV/s et évolutions de la charge et de la fréquence.

La **courbe I** de la figure VI.9 présente la courbe de polarisation du fer dans le milieu enregistrée à la vitesse de balayage de 5 mV/s. La **courbe II** présente l'évolution de la charge, obtenue par intégration du courant, et la **courbe III**, celle de la fréquence de la sonde. La solution est agitée. Les courbes **II** et **III** se suivent très fidèlement. La mesure gravimétrique fournie par le capteur suit donc l'évolution des échanges de charge avec la solution avec un temps de réponse négligeable. Nous nous sommes attaché, dans un premier temps, à déterminer la valence d'oxydation du fer au voisinage du pic d'activité.

5.4 - Détermination de la valence d'oxydation du fer à proximité du maximum d'activité :

Le potentiel de l'échantillon a été maintenu constant et égal à -590 mV (cf. Fig. VI.9, repère C), valeur proche du maximum du pic d'activité. A cette valeur, aucun courant d'hydrogène ne perturbe la mesure du courant. Le capteur doit permettre de déterminer la valence d'oxydation du fer, puisque la charge et la masse sont simultanément accessibles. En considérant la réaction : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{n+} + n \text{e}^-$, le départ d'un atome de fer (mesure gravimétrique) est associé à une variation de charge $n.e$ (mesure électrochimique). La valence d'oxydation perçue par le capteur et obtenue à partir du rapport de la charge cédée et de la variation de fréquence sera appelée *valence apparente*, Z_{app} . Elle a pour expression :

$$Z_{\text{app}} = \frac{C \cdot M_{\text{Fe}}}{F \cdot A} \cdot \frac{\Delta Q}{\Delta F} \quad (\text{Eq. 1})$$

Le courant et la fréquence ont été mesurés au cours du temps après une période de stabilisation du courant de 3 s. La charge a été obtenue par intégration du courant. La figure VI.10 présente l'évolution du courant, de la charge, de la fréquence et de la valence apparente au cours du temps ou de la charge. La valence apparente est constante et égale à 2. Ce résultat implique que le fer s'oxyde en ion Fe^{2+} . Ce résultat connu démontre, comme l'expérience présentée sur la dissolution de l'acier inoxydable 304, que la méthode consistant à réaliser un dépôt électrochimique (de cuivre) sur l'échantillon conduit à la sensibilité effective du capteur lors de la dissolution de l'échantillon.

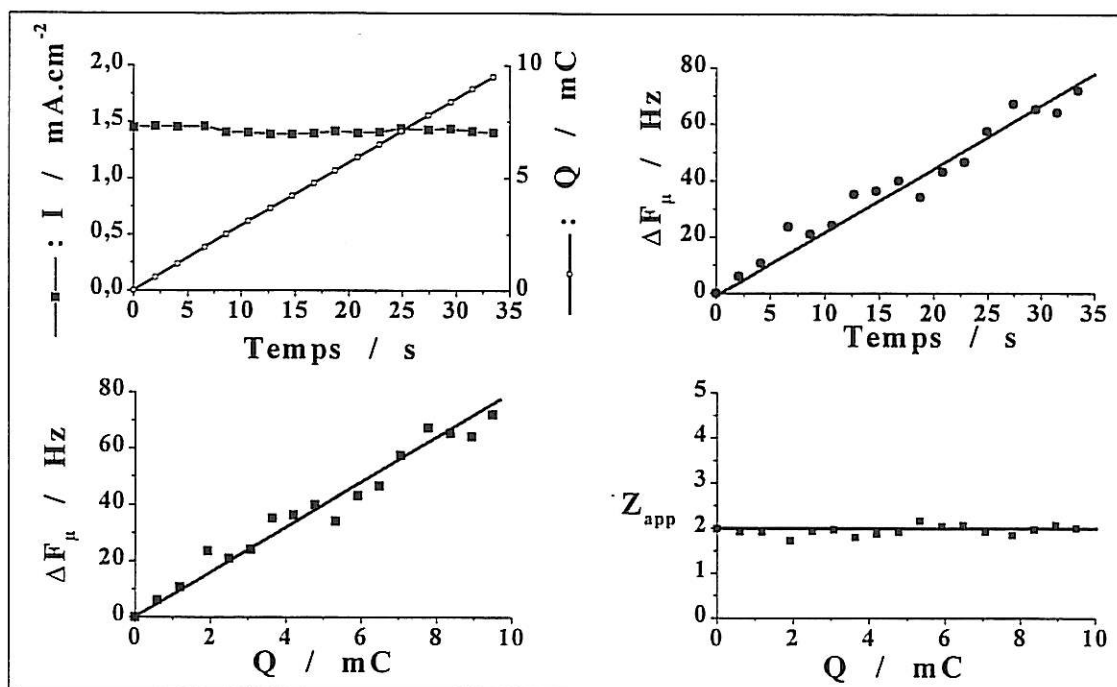


Figure VI.10 : Détermination de la valence apparente du fer oxydé à proximité du pic d'activité.

Nous admettrons donc que pendant la phase ascendante du domaine actif, que le mécanisme de dissolution correspond au départ de deux électrons pour un atome de fer. Nous avons souhaité réaliser la même mesure en un point intermédiaire, entre le début et le sommet du pic d'activité.

5.5 - Détermination de la valence apparente du fer dissous avant le maximum d'activité :

La même mesure a été effectuée en un point situé entre le début du pic et son maximum de potentiel : - 740 mV (cf. Fig. VI.9, repère B). A ce potentiel également, aucun courant d'hydrogène ne peut perturber la mesure du courant. La figure VI.11 présente l'évolution du courant en fonction du temps, et celle de la valence apparente en fonction de la charge cédée. Nous tenons à insister sur le fait que cette mesure est intervenue après une dizaine de balayage du domaine [-1 V ; + 0,2], afin que la quasi-reproductibilité de la courbe permette aux mesures faites à potentiel fixe d'être suffisamment représentatives de la courbe de polarisation.

Nous précisons également que la couche de magnétite est confirmée par l'analyse au RAMAN où elle apparaît comme étant épaisse. Par ailleurs, elle est très aisément visible à l'oeil nu (reconnaisable par sa couleur gris-noir, l'oxyde Fe_2O_3 étant de couleur rouille). Ce dernier point (visibilité immédiate à l'œil nu) indique qu'elle a une épaisseur d'au moins plusieurs dizaines de nanomètres. Il ne s'agit donc pas d'une monocouche passivante « classique », mais d'un film que nous avons volontairement construit au cours de ces balayages successifs, la magnétite étant relativement stable pour le pH 5 et les potentiels de notre étude.

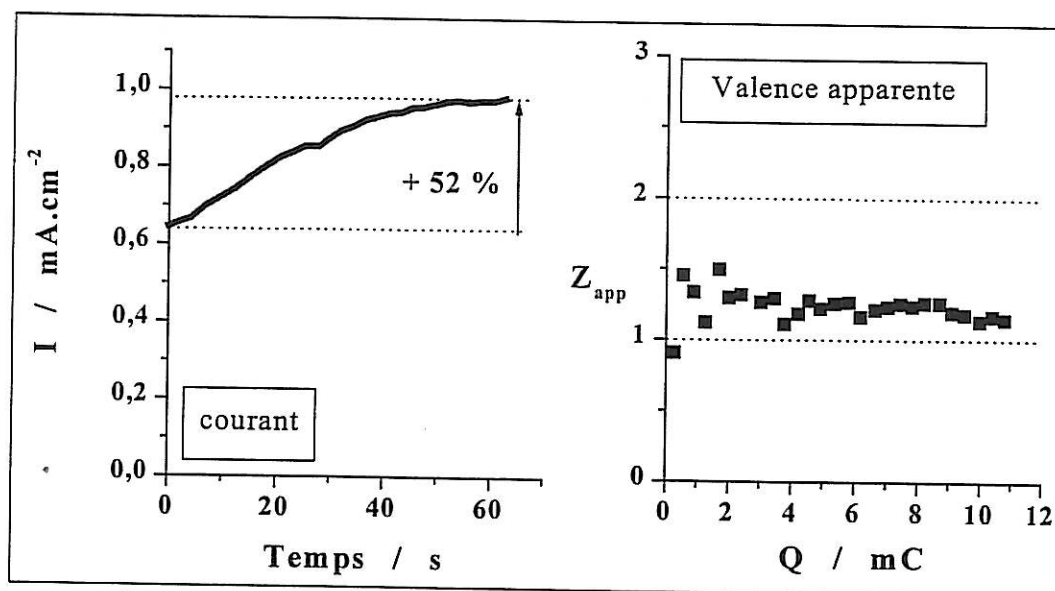


Figure VI.11 : Courant et valence apparente à un potentiel intermédiaire.

Nous observons, sur la durée de 70 s, une augmentation du courant de 52 %. Cette évolution à potentiel constant indique que l'activité de la surface croît au cours du temps, c'est-à-dire, que la surface active augmente progressivement. Ceci correspond à la dissolution de la couche de magnétite.

Le fait que la valence apparente soit inférieure à 2, valence réelle d'oxydation, se comprend simplement par le fait que la masse d'oxyde se détachant de la surface en même temps que le fer nouvellement oxydé n'implique pas d'échange de charge avec la solution.

5.6 - Dissolution de la couche d'oxyde :

Le départ d'une couche d'oxyde doit logiquement entraîner un écart entre les mesures gravimétriques et les mesures électrochimiques. Nous nous intéressons ici à la totalité de la phase ascendante du domaine actif : [A - C] (cf. figure VI.9).

- La charge totale cédée dans le domaine actif fut égale à : $Q_{AC} = 11,77 \text{ mC}$. La masse de fer dissous correspondant à cette charge a été calculée par la loi de FARADAY, en supposant que le fer s'oxyde en ions Fe^{2+} : $\Delta m_{\text{FeAC}} = - 3,41 \text{ } \mu\text{g}$, soit, en nombre de moles : $N_{\text{Fe}} = 6,09 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$.
- La mesure de la variation simultanée de fréquence conduit à la valeur : $\Delta F_{\mu AC} = 249,1 \text{ Hz}$, qui, en utilisant la sensibilité du capteur ($C = 5,1 \text{ Hz.cm}^2 \cdot \mu\text{g}^{-1}$, $A = 0,2 \text{ cm}^2$), équivaut à la variation de masse suivante : $\Delta m_{\text{FeAC}}' = - 9,57 \text{ } \mu\text{g}$.

La différence entre les masses dissoutes, obtenues par le capteur et la loi de FARADAY, est ici très importante et égale à : $5,86 \text{ } \mu\text{g}$. En cherchant à comprendre le mécanisme de dissolution, nous nous sommes aperçu que la variation de masse $\Delta m_{\text{FeAC}}'$ associée à la variation de fréquence du capteur, si elle était attribuée uniquement au départ de l'oxyde de stoechiométrie Fe_2O_3 (de masse molaire $159,7 \text{ g.mol}^{-1}$), à priori inexistant dans la couche, le nombre de moles N_{OxI} correspondant est : $N_{\text{OxI}} = 6,00 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$.

Cette très grande coïncidence entre le nombre de moles de fer dissous, calculé par la loi de FARADAY et le nombre de moles d'oxyde Fe_2O_3 correspondant à la variation de fréquence $\Delta F_{\mu AC}$ conduit à penser que l'oxydation du fer s'opère par l'oxydation préalable de la magnétite Fe_3O_4 en Fe_2O_3 , puis au départ de cet oxyde peu stable dans la solution. Compte tenu de la complexité des mécanismes de corrosion et de dissolution du fer, et de la diversité des oxydes qu'il peut former, nous n'avons pas souhaité proposer un mécanisme d'oxydation de la couche, car cette étude nécessiterait un travail très important en électrochimie et en spectroscopie. Ce travail sortirait largement du cadre de cette thèse.

Nous avons en revanche voulu montrer comment ce capteur était susceptible de contribuer à la compréhension des mécanismes de corrosion, en permettant d'accéder à la valence d'oxydation du métal de l'électrode, et en étant sensible à la masse des couches d'oxyde.

6 - Conclusion :

La réponse du capteur a été observée dans différents cas de corrosion libre et de dissolution forcée de l'échantillon de la sonde en milieu acide.

Toutes les mesures effectuées en utilisant le capteur ont été cohérentes et ont pu être exploitées. Les mesures électrochimiques effectuées simultanément ont concordé avec les mesures gravimétriques, dans les différents cas présentés de corrosion libre, d'estimation du pouvoir inhibiteur d'un composé organique ou de dissolution forcée.

Par ailleurs, nous avons également montré comment le capteur, inséré dans une cellule à trois électrodes, peut être un outil d'investigation performant pour l'étude des mécanismes de la corrosion et de la passivation, en permettant notamment de mesurer la valence d'oxydation et d'observer la couche d'oxyde.

L'ensemble de ces expériences démontre d'une part, le bon fonctionnement du capteur que nous avons mis au point, et d'autre part sa grande précision.

INDEX DES FIGURES ET TABLEAUX DU CHAPITRE VI

Figures :

- Fig. VI.1 : Evolution de la fréquence en solution acide de chlorure ferrique
- FeCl_3 : 2 mM , HCl : 1 mM (solution I) - p 172
- Fig. VI.2 : Evolution de la fréquence en solution acide de chlorure ferrique
- FeCl_3 : 125 mM , HCl : 60 mM (solution II) - p 173
- Fig. VI.3 : Aspect typique de la surface d'un échantillon d'acier AISI 304
après immersion dans HCl : 1 M (15 mn) p 175
- Fig. VI.4 : Dissolution forcée par impulsion de potentiel anodique p 177
- Fig. VI.5 : Observation de la diffusion des cations de dissolution p 180
- Fig. VI.6 : Variation de masse et d'épaisseur de la pastille de fer p 183
- Fig. VI.7 : Vitesses de corrosion estimées par le capteur
et par la mesure simultanée de l'impédance électrochimique p 186
- Fig. VI.8 : Courbe d'étalonnage du capteur p 188
- Fig. VI.9 : Courbe de polarisation [-1 V , 0 V], obtenue à 5 mV/s
et évolution de la charge et de la fréquence p 189
- Fig. VI.10 : Détermination de la valence apparente du fer oxydé
à proximité du maximum d'activité p 191
- Fig. VI.11 : Courant et valence apparente à un potentiel intermédiaire p 192

CONCLUSION GENERALE

La réalisation du capteur de corrosion, dont ce mémoire rapporte les différentes étapes, a nécessité de résoudre un certain nombre de difficultés importantes. Si la possibilité d'obtenir une structure quartz-colle-métal ayant des propriétés électroacoustiques satisfaisantes avait été prouvée à l'occasion de deux articles récemment parus dans la littérature scientifique, le chemin séparant la réalisation d'un tel assemblage et l'obtention d'un capteur de corrosion devait encore être tracé.

Ce chemin comportait plusieurs obstacles technologiques, auxquels nous avons successivement apporté des solutions, au cours d'un travail à la fois théorique, technique et expérimental. Cette étude fut aussi l'occasion d'associer différents domaines scientifiques autour d'un objectif concret commun. Ainsi, le capteur mis au point est à la fois le résultat de travaux en acoustique, en électronique et en chimie, et celui de différentes techniques, comme celle du collage ou encore du blindage électromagnétique. Ce fut pour nous un travail très enrichissant, nous obligeant à nous intéresser à tous les aspects qu'implique la distance entre une idée initiale de l'objet et cet objet lui-même.

Ce capteur est la première microbalance permettant de mesurer la vitesse de corrosion d'un métal massif en milieu liquide. Les possibilités qu'il offre, si nous n'en avons proposé que quelques exemples, n'en restent pas moins nombreuses et variées.

Tout d'abord, la différence avérée entre la réactivité des films métalliques obtenus par évaporation ou par voie électrochimique et celle des métaux massifs garantit à elle seule l'intérêt et, nous l'espérons, l'avenir de ce capteur.

Il permet également de mesurer la vitesse de corrosion d'alliages métalliques de composition complexe, qui, eux, ne peuvent être obtenus par une technique de dépôts de couches minces. Cet aspect essentiel du capteur autorise, en particulier, son utilisation sur des alliages industriels, dont la réactivité ne peut être étudiée de manière satisfaisante à partir d'alliages déposés sous vide et limités à deux, voire trois constituants.

La stabilité obtenue pour la fréquence autorise la mesure de vitesses de corrosion supérieure ou égale à 60 nm / jour (20 μm / an). Par ailleurs, nous avons également montré que, sur une expérience de durée réduite, il était possible de mesurer des variations de masse correspondant au départ (ou à la fixation) d'une dizaine de plans atomiques. Cette stabilité et cette sensibilité sont deux atouts majeurs autorisant la mesure de variations de masse extrêmement faibles par rapport à la masse initiale de l'échantillon. Par ailleurs, des résultats encourageants ont été obtenus dans le cas d'une corrosion non rigoureusement uniforme.

Outre la mesure de vitesses de corrosion, le capteur mis au point invite également à une utilisation en tant qu'outil d'investigation destiné à des études plus fondamentales des mécanismes de corrosion, des valences d'oxydation, des films passivants, ainsi que des propriétés d'inhibiteur de corrosion de composés organiques.

A partir du capteur que nous avons réalisé, il est possible d'imaginer un grand nombre de variantes, qui permettraient la mise au point d'autres outils de mesure gravimétrique. En adaptant la technique de collage à des composés non métalliques, il devrait être possible d'étudier la croissance de monocristaux, des semi-conducteurs par exemple, et d'étudier l'influence des paramètres expérimentaux sur la cinétique de leur croissance.

La réalisation de ce capteur ouvre donc de nombreuses perspectives de mesure et d'étude sur la corrosion des métaux massifs d'une part. Par ailleurs, en adaptant sa technologie actuelle, il devrait être possible d'étendre considérablement son domaine d'application à d'autres types de matériaux non métalliques, mais suffisamment rigides, et dont la masse est susceptible de varier en milieu liquide, par exemple, en réagissant avec lui, ou en absorbant certaines des molécules qu'il contient.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 Curie P., Curie J., C.R. Acad. Sci., vol. 91, 294 (1880)
- 2 S.J. Martin, V.E. Granstaff, Frye G.C., *Anal. Chem.*, vol. 63, 2272-2281 (1991)
- 3 W.P. Mason, "Physical Acoustics Principles and Methods", vol. 1, part A, Academic Press, New-York (1964)
- 4 G. Sauerbrey, *Z. Phys.*, vol. 155, 206 (1959)
- 5 E. Benes, *J. Appl. Phys.* vol. 56, 608 (1984)
- 6 R.M. White, F.W. Voltmet, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 7, 314 (1965)
- 7 A.J. Ricco, S.J. Martin, *Thin Solid Film*, vol. 206, 94-101 (1991)
- 8 D. Amati, D. Arn, N. Blom, M. Ehrat, J. Saunois, H.M. Widmer, *Sensors and Actuators B*, vol. 7, 587-591 (1992)
- 9 W.D. Bowers, R.L. Chuan, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 60, 1287 (1989)
- 10 Thèse de M. Hoummady, Université de Franche-Comté (1991)
- 11 J.C. Andle, J.F. Vetelino, *Ultrasonics Symposium*, 579 (1989)
- 12 J.F. Rosenbaum, "Bulk Acoustic Wave Theory and Devices", Artech House, Boston (1988)
- 13 A. L. Kipling, M. Thompson, *Anal. Chem.*, vol. 62, 1514-1519 (1990)
- 14 S.J. Martin, H.L. Bandey, R.W. Cernosek, *Anal. Chem.*, vol. 72, 141-149 (2000)
- 15 A. Arnau, T. Sorgob, Y. Jiménez, *Review of Scientific Instruments*, vol. 71 (6) (2000)
- 16 M. Yang, M. Thompson, *Analytica Chimica Acta*, vol. 282, 505-515 (1993)
- 17 M. Noel, P. Topart, *Anal. Chem.*, vol. 66, 484-491 (1994)

- 18 Thèse de C. Filiâtre, Université de Franche-Comté (1994)
- 19 M. Valentin, C. Filiâtre, *J. Phys. III*, vol.4, 1305-1319 (1994)
- 20 V.E. Granstaff, S.J. Martin, *J. Appl. Phys.*, vol. 75, 1319-29 (1994)
- 21 M. O'Donnell, L. Busse, J. Miller, "Methods of experimental Physics", Academic Press, New-York (1981)
- 22 W.G. Cady, *Proc. IRE*, vol. 10, 83 (1922)
- 23 W.G. Cady, *US Patent n°1*, 450, 246 (1923)
- 24 T. Nomura and A. Minemura, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1621-1625 (1980)
- 25 S. Bruckenstein, M. Shay, *Electrochim. Acta*, vol. 30, 1295-1300 (1985)
- 26 S. Bruckenstein, S. Swathirajan, *Electrochim. Acta.*, vol. 30, 851-855 (1985)
- 27 R.V. Bucur, J.-O. Carlsson, V.M. Mecea, *Sensors and Actuators B*, vol. 37, 91-95 (1996)
- 28 Y. Wang, J. Zhang, G. Zhu, E. Wang, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 419, 1-6 (1996)
- 29 C. Arkam, V. Bouet, C. Gabrielli, G. Maurin, H. Perrot, *J. Electrochem. Soc.*, vol 141 (9), L103-L105 (1994)
- 30 T. Nomura, T Nagamune, *Analytica Chimica Acta*, vol. 155, 231-234 (1983)
- 31 A. Grzegorzewski, K.E. Heusler, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 228, 455-470 (1987)
- 32 R. Thalhammer, S. Braun, B. Devcic-Kuhar, M. Gröschl, F. Trampler, E. Benes, H. Nowotny, M. Kostal, *IEEE Transactions on ultrasonics, ferroelectrics and frequency control*, vol. 45, 1331-1339 (1998)
- 33 A. Shaban, E. Kálmán, J. Telegdi, *Electrochimica Acta*, vol. 43, 159-163 (1998)
- 34 E. Szöcs, G. Vastag, A. Shaban, G. Konczos, E. Kálmán, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 29, 1339-1345 (1999)
- 35 F. Zucchi, M. Fonsati, G. Trabanelli, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 29, 347-353 (1999)
- 36 M. Fonsati, F. Zucchi, G. Trabanelli, *Electrochimica Acta*, vol. 44, 311-322 (1998)
- 37 T. Serizawa, S. Kamimura, M. Akashi, *Colloids and surfaces*, vol.164, 237-245 (2000)

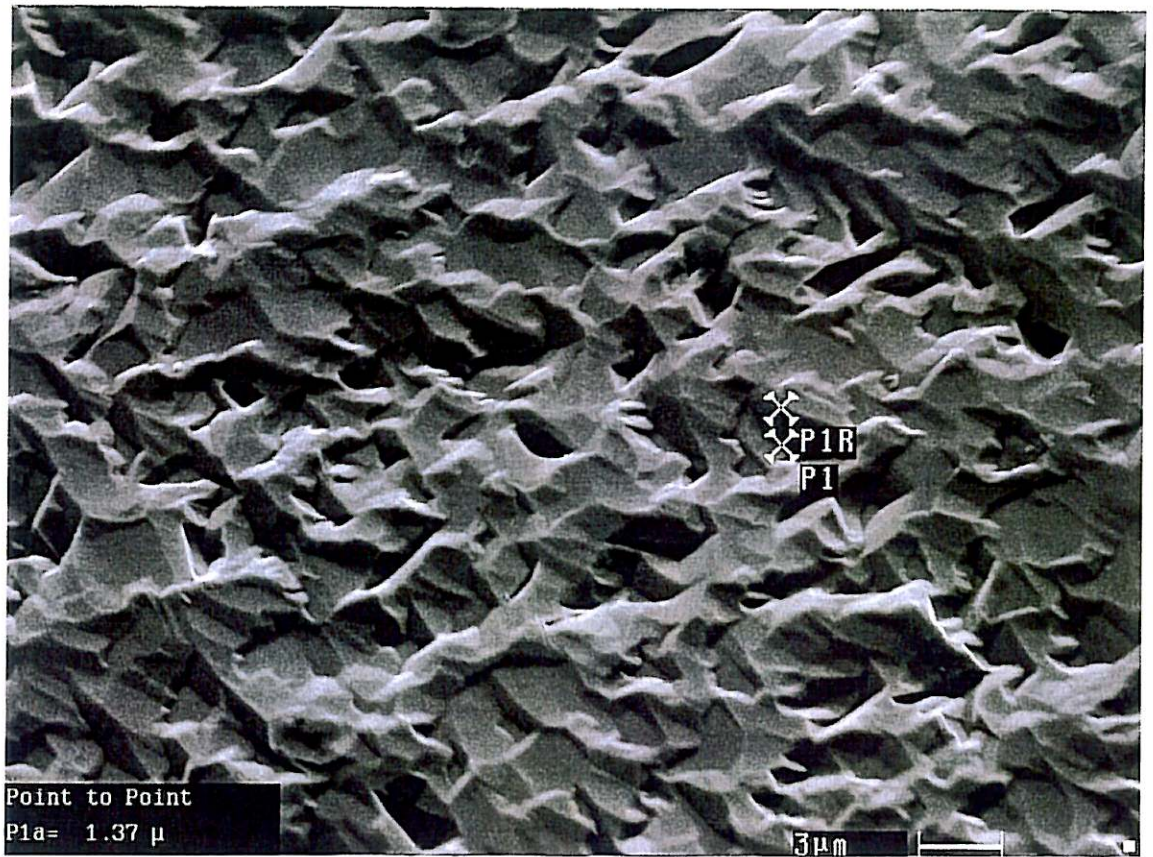
- 38 F. Pascal-Delannoy, B. Sorli, A. Boyer, *Sensors and actuators A*, vol. 84, 285-291 (2000)
- 39 K. Bizet, C. Gabrielli, H. Perrot, J. Therasse, *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 13 (3-4), 259-269 (1998)
- 40 J. Rickert, A. Brecht, W. Göpel, *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 12 (7), 567-575 (1997)
- 41 B.A. Cavik et al, *Faraday Discuss*, vol 107, 159-176 (1997)
- 42 J.J. Garcia-Jareño, A. Sanmatias, F. Vicente, C. Gabrielli, M. Keddam, H. Perrot, *Electrochimica Acta*, vol. 45 (22-23), 3765-3776 (2000)
- 43 C. Gabrielli, M. Keddam, N. Nadi, H. Perrot, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 485 (2), 101-113 (2000)
- 44 C. Gabrielli, M. Keddam, N. Nadi, H. Perrot, *Electrochimica Acta*, vol. 44 (12), 2095-2103 (1999)
- 45 K. Reese, K. Kanazawa, *IBM Research Report*, RJ 5104 (1986)
- 46 M. Wünsche, H. Meyer, R. Schumacher, S. Wasle, K. Doblhofer, *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie*, vol. 208, 225-238 (1999)
- 47 H. F. Tiersten, B. K. Sinha, T. R. Meeker, *Journal of Applied Physics*, vol. 52, 5614-5618 (1981)
- 48 M. E. Gurtin, A. I. Murdoch, *Journal Applied Physics*, vol. 47, 4414-4421 (1976)
- 49 S.J. Martin, G.C. Frye, A.J. Ricco, S.D. Senturia, *Anal. Chem.*, vol. 65, 2910-2922 (1993)
- 50 M. Urbach, L. Daikhin, *Physical Review B*, vol. 49 (7), 4866-4870 (1994)
- 51 A. Messad, J. Bruneaux, H. Cachet, M. Froment, *J. Material. Science*, vol. 29, 5095-5103 (1994)
- 52 J. Bruneaux, H. Cachet, M. Froment, A. Messad, *Thin Solid Films*, vol. 197, 129-142 (1991)
- 53 H. Cachet, O. Devos, G. Folcher, C. Gabrielli, H. Perrot, B. Tribollet, *Electrochemical and Solid State Letters*, à paraître.
- 54 Loctite Design Handbook, Loctite France (1995)
- 55 I. Jelinsky, "Amplificateurs – Oscillateurs", Vuibert, Paris (1996)

- 56 B. Parzen, "Design of Crystal and other harmonic Oscillators", John Wiley and Sons, New York (1983)
- 57 D.M. Soares, W. Kautek, C. Fruböse, K. Doblhofer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* vol. 98, 219-228 (1994)
- 58 Thèse de Karine Bizet, Université Paris V (1997)
- 59 B. Baroux, *Corrosion Science*, vol. 28 (10), 969-986 (1988)
- 60 G. Okamoto, *Corrosion Science*, vol. 13, 471-489 (1973)
- 61 H. H. Uhlig, *Corrosion Science*, vol. 19, 777-791 (1979)
- 62 M. Keddam, O. R. Mattos, H. Takenouti, *Electrochimica Acta*, vol. 31, 1147-1158 (1986)
- 63 M. Keddam, J.-F. Lizée, C. Palotta, H. Takenouti, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 131 (9), 2016-2024 (1984)
- 64 M. Keddam, O.R. Mattos, H. Takenouti, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 128, 257 (1981)

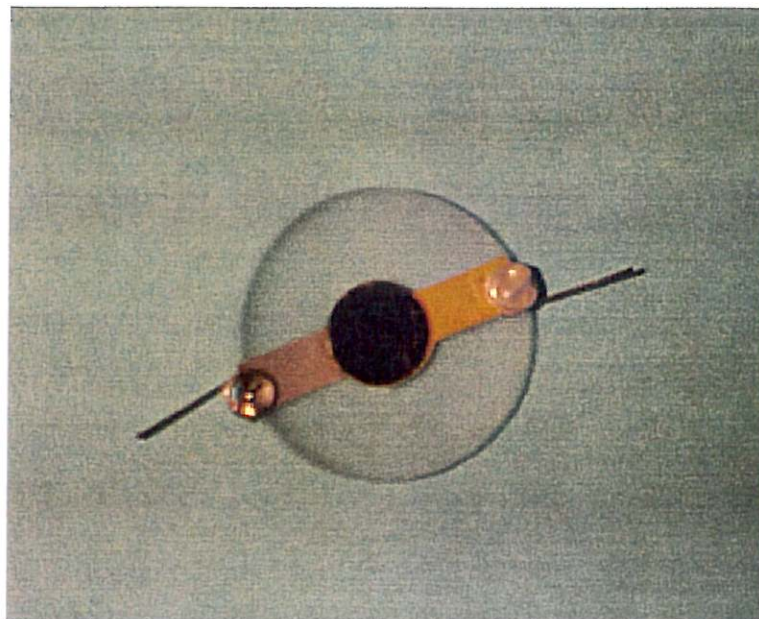
ANNEXE PHOTOGRAPHIQUE



A1 - Presse d'assemblage



A2 – Rugosité de la surface des quartz utilisés pour le collage.



A3 - Echantillon de fer collé sur quartz.

RESUME

La microbalance à quartz (QCM) peut être utilisée comme instrument de mesure de la vitesse de corrosion des métaux et pour l'étude de l'influence d'inhibiteurs. Toutefois, les mesures par microbalance furent limitées au cas des métaux électrodéposés ou déposés sous vide, dont la réactivité, dans la plupart des cas, s'avère différente de celle des métaux massifs. Par ailleurs, la microbalance ne peut être utilisée pour l'étude des alliages de type industriel car ces derniers ne peuvent être obtenus en fines couches, ni par voie électrochimique, ni par dépôt sous vide.

Cette thèse présente un nouveau capteur de corrosion basé sur la microbalance à quartz. Une pastille du métal massif étudié, de 50 μm d'épaisseur, est collée directement sur la surface d'un quartz de coupe AT de fréquence 2 MHz. Un oscillateur électronique conçu pour les quartz fortement amortis permet de suivre la fréquence de résonance du système quartz-colle-métal. La pastille métallique étant polarisable, des mesures électrochimiques simultanées peuvent être réalisées.

Différentes études ont été conduites afin de valider le fonctionnement de ce nouveau capteur. Ainsi, la dissolution potentiostatique de l'acier inoxydable 304 dans HCl 1M, la corrosion du fer pur dans H₂SO₄ 1M et l'influence d'un inhibiteur organique ont été étudiées et comparées aux mesures électrochimiques simultanées.

Mots-clés : corrosion, microbalance, capteur, quartz, QCM.

ABSTRACT

Quartz Crystal Microbalance (QCM) may be used as a measurement tool for the determination of corrosion rates of metals and for the study of the influence of inhibitors. However so far, QCM measurements were limited only to electrodeposited or evaporated metals, whose chemical reactivity, in most cases, is known to be different from the one of solid metals. Besides, direct QCM measurement on industry-type alloys was not possible, as they cannot be obtained in thin layers, electrochemically or by vacuum techniques.

In this thesis, a new corrosion sensor based on a QCM is presented. A 50 μm thick disk of the solid metal studied is glued directly on the surface of a 2 MHz AT-cut quartz crystal. An electronic oscillator designed for highly damped quartz allows the resonance frequency of the quartz-glue-sample system to be followed. Simultaneous electrochemical measurements are possible as the metal sample can be polarised.

Various studies has been carried out in order to validate the functioning of this new corrosion sensor. So, the potentiostatic dissolution of 304 stainless steel in 1 M HCl, the corrosion of pure iron in H₂SO₄ 1M and the influence of an organic inhibitor have been studied and compared to simultaneous electrochemical measurements.

Keywords : corrosion, microbalance, sensor, quartz, QCM