

THESE

Présentée devant

L'ECOLE CENTRALE DE LYON

Pour obtenir le titre de **DOCTEUR**

Spécialité : **Matériaux**

Par

Messaoud BENOUNIS

Ingénieur en Génie Chimique

**Etude de nouveaux capteurs à fibre optique
pour le suivi du vieillissement des matériaux
et la détection des espèces chimiques**

Présentée et soutenue publiquement le 5 Novembre 2004 devant la commission d'examen

MM.

V. MATEJEC

J. J. MARTINEZ-VEGA

H. GAGNAIRE

R. LAMARTINE

N. JAFFREZIC-

RENAULT

M. SALVIA

T. AKA-NGNUI

ECOLE CENTRALE DE LYON

Liste des personnes habillées à diriger des recherches

A	ALLARD Bruno	maître de conférence	CEGELY	INSA
	AIT-EL-HADJ Smaïl	professeur	GRESTI	ECL
	ARQUES Philippe	professeur		ECL
	AURIOL Philippe	professeur	CEGELY	ECL
B	BAILLY Christophe	professeur	LMFA	ECL
	BATAILLE Jean	professeur	LMFA	UCBL
	BAYADA Guy	professeur	MAPLY	INSA
	BEN HADID Hamda	professeur	LMFA	UCBL
	BERGHEAU Jean-Michel	professeur	LTDS	ENISE
	BEROUAL Abderrahmane	professeur	CEGELY	ECL
	BERTOGLIO Jean-Pierre	directeur de recherche	LMFA	CNRS
	BLAIZE Alain	maître de conférence	LTDS	UCBL
	BLANC-BENON Philippe	directeur de recherche	LMFA	CNRS
	BLANCHET Robert	professeur	LEOM	ECL
	BUFFAT Marc	professeur	LMFA	UCBL
	BUREAU Jean-Claude	professeur	CEGELY	INSA
C	CAMBON Claude	directeur de recherche	LMFA	CNRS
	CAMBOU Bernard	professeur	LTDS	ECL
	CARRIERE Philippe	chargé de recherche	LMFA	CNRS
	CHAMBAT Michèle	professeur	MAPLY	UCBL
	CHAMPAGNE Jean-Yves	maître de conférence	LMFA	INSA
	CHAMPOUSSIN J-Claude	professeur	LMFA	ECL
	CHANTE Jean-Pierre	professeur	CEGELY	INSA
	CHEN Liming	professeur	ICTT	ECL
	CLERC Guy	professeur	CEGELY	UCBL
	COMTE-BELLOT Geneviève	professeur émérite	LMFA	ECL
	COQUILLET Bernard	maître de conférence	IFOS	ECL
	CREPEL Pierre	chargé de recherche	MAPLY	CNRS
D	DAVID Bertrand	professeur	ICTT	ECL
	DUBUJET Philippe	maître de conférence	LTDS	ECL
E	ESCODIE Dany	directeur de recherche	LMFA	CNRS

<i>F</i>	<i>FERRAND Pascal</i>	<i>directeur de recherche</i>	LMFA	CNRS
	<i>FOUVRY Siegrid</i>	<i>chargé de recherche</i>	LTDS	CNRS
<i>G</i>	<i>GAFFIOT Frédéric</i>	<i>professeur</i>	LEOM	ECL
	<i>GAGNAIRE Alain</i>	<i>maître de conférence</i>	LEOM	ECL
	<i>GALLAND Marie-Annick</i>	<i>maître de conférence</i>	LMFA	ECL
	<i>GARRIGUES Michel</i>	<i>directeur de recherche</i>	LEOM	CNRS
	<i>GAY Bernard</i>	<i>professeur</i>	LMFA	UCBL
	<i>GENCE Jean-Noël</i>	<i>professeur</i>	LMFA	UCBL
	<i>GENDRY Michel</i>	<i>chargé de recherche</i>	LEOM	CNRS
	<i>GEORGES Jean-Marie</i>	<i>professeur émérite</i>	LTDS	ECL
	<i>GRENET Geneviève</i>	<i>directeur de recherche</i>	LEOM	CNRS
	<i>GUIRALDENQ Pierre</i>	<i>professeur émérite</i>	IFOS	ECL
<i>H</i>	<i>HAMADICHE Mahmoud</i>	<i>maître de conférence</i>	LMFA	UCBL
	<i>HEIBIG Arnaud</i>	<i>professeur</i>	MAPLY	INSA
	<i>HELLOUIN Yves</i>	<i>maître de conférence</i>		ECL
	<i>HENRY Daniel</i>	<i>chargé de recherche</i>	LMFA	CNRS
	<i>HERRMANN Jean-Marie</i>	<i>directeur de recherche</i>	IFOS	CNRS
	<i>HOLLINGER Guy</i>	<i>directeur de recherche</i>	LEOM	CNRS
<i>J</i>	<i>JAFFREZIC-RENAULT Nicole</i>	<i>directeur de recherche</i>	IFOS	CNRS
	<i>JEANDEL Denis</i>	<i>professeur</i>	LMFA	ECL
	<i>JEZEQUEL Louis</i>	<i>professeur</i>	LTDS	ECL
	<i>JOSEPH Jacques</i>	<i>professeur</i>	LEOM	ECL
	<i>JUVE Daniel</i>	<i>professeur</i>	LMFA	ECL
	<i>JUVE Denyse</i>	<i>ingénieur de recherche</i>	IFOS	ECL
<i>K</i>	<i>KAPSA Philippe</i>	<i>directeur de recherche</i>	LTDS	CNRS
	<i>KRÄHENBÜHL Laurent</i>	<i>directeur de recherche</i>	CEGELY	CNRS
	<i>KRAWCZYK Stanislas</i>	<i>directeur de recherche</i>	LEOM	CNRS
<i>L</i>	<i>LACHAL Aimé</i>	<i>PRAG</i>	MAPLY	INSA
	<i>LANCE Michel</i>	<i>professeur</i>	LMFA	UCBL
	<i>LANGLADE-BOMBA Cécile</i>	<i>maître de conférence</i>	IFOS	ECL
	<i>LE BOT Alain</i>	<i>chargé de recherche</i>	LTDS	CNRS
	<i>LE HELLEY Michel</i>	<i>professeur</i>		ECL
	<i>LE RIBAUTL Catherine</i>	<i>chargée de recherche</i>	LMFA	CNRS
	<i>LEBOEUF Francis</i>	<i>professeur</i>	LMFA	ECL
	<i>LOEHAC Jean-Pierre</i>	<i>maître de conférence</i>	MAPLY	ECL
	<i>LOUBET Jean-Luc</i>	<i>directeur de recherche</i>	LTDS	CNRS

	LYONNET Patrick	professeur	LTDS	ENISE
<i>M</i>	MAITRE Jean-François	professeur émérite	MAPLY	ECL
	MARION Martine	professeur	MAPLY	ECL
	MARTELET Claude	professeur	IFOS	ECL
	MARTIN Jean-Michel	professeur	LTDS	ECL
	MARTIN Jean-René	professeur	IFOS	ECL
	MASSON Jean-Pierre	professeur	CEGELY	UCBL
	MATHIA Thomas	directeur de recherche	LTDS	CNRS
	MATHIEU Jean	professeur émérite	LMFA	ECL
	MAZUYER Denis	professeur	LTDS	ECL
	MIDOL Alain	maître de conférence	LTDS	UCBL
	MOREL Hervé	chargé de recherche	CEGELY	CNRS
	MOREL Robert	professeur	LMFA	INSA
	MOUSSAOUI Mohand	professeur	MAPLY	ECL
	MUSY François	maître de conférence	MAPLY	ECL
<i>N</i>	NICOLAS Alain	professeur	CEGELY	ECL
	NICOLAS Laurent	directeur de recherche	CEGELY	CNRS
<i>P</i>	PERKINS Richard	professeur	LMFA	ECL
	PERRET-LIAUDET Joël	maître de conférence	LTDS	ECL
	PERRIN Jacques	professeur		INSA
	PHANER-GOUTORBE Magali	maître de conférence	LEOM	ECL
	PICHAT Pierre	directeur de recherche	IFOS	CNRS
	POUSIN Jérôme	professeur	MAPLY	INSA
	PONSONNET Laurence	maître de conférence	IFOS	ECL
	PREVOT Patrick	professeur	ICTT	INSA
<i>R</i>	REBOUX Jean-Luc	professeur	LTDS	ENISE
	RETIF Jean-Marie	maître de conférence	CEGELY	INSA
	ROBACH Yves	professeur	LEOM	ECL
	ROGER Michel	professeur	LMFA	ECL
	ROJAT Gérard	professeur	CEGELY	UCBL
	ROUSSEAU Jacques	professeur émérite	LTDS	ENISE
	ROUY Elisabeth	professeur	MAPLY	ECL
<i>S</i>	SALVIA Michelle	maître de conférence	IFOS	ECL
	SANDRI Dominique	maître de conférence	MAPLY	UCBL
	SCHATZMAN Michelle	directeur de recherche	MAPLY	CNRS
	SCOTT Julian	professeur	LMFA	ECL

	SIDOROFF François	professeur	LTDS	ECL
	SIMOENS Serge	chargé de recherche	LMFA	CNRS
	SOUTEYRAND Eliane	directeur de recherche	IFOS	CNRS
	STREMSDOERFER Guy	professeur	IFOS	ECL
	SUNYACH Michel	professeur	LMFA	UCBL
T	TARDY Jacques	directeur de recherche	LEOM	CNRS
	THOMAS Gérard	professeur	LAGEP UCBL	ECL
	THOUVEREZ Fabrice	maître de conférences	LTDS	ECL
	TREBINJAC Isabelle	maître de conférences	LMFA	ECL
	TREHEUX Daniel	professeur	IFOS	ECL
V	VANNES André-Bernard	professeur	IFOS	ECL
	VIKTOROVITCH Pierre	Directeur de recherche	LEOM	CNRS
	VINCENT Léo	professeur	IFOS	ECL
	VOLPERT Vitaly	Directeur de recherche	MAPLY	CNRS
Z	ZAHOUANI Hassan	professeur	LTDS	ENISE

Remerciement

Je remercie beaucoup Mme Nicole Jaffrezic de m'avoir encadré, soutenue et montré les vraies valeurs de la recherche pendant trois ans de thèse. Par son enthousiasme, son énergie, sa rigueur scientifique, son humanité, elle m'a beaucoup apporté tout au long de cette thèse et je lui en suis redevable.

Je tiens à remercier aussi Mme Michelle Salvia mon co-encadreur pour ces conseils et sa gentillesse.

Je tiens ensuite à exprimer ma gratitude à M. Vlastimil Matejec et M. Juan Martinez-Vega d'avoir acceptés d'être rapporteurs de ce manuscrit, ainsi qu'à M. Henri Gagnaire, M. Roger Lamatine et M. Thomas Aka d'avoir bien voulu faire partie du jury.

A mes très chers parents

A ma mère

A mes chers frères (Yacine, Belkacem, Zouhir et Nabil)

A mes deux chères sœurs (Zahia et Nora)

A ma tante Fatima

A ma femme Souad

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	----------

CHAPITRE I

LES CAPTEURS A FIBRE OPTIQUE

I.1. HISTORIQUE :	3
I.2. PRINCIPE DU CAPTEUR :	4
I.2.1. Définition du capteur:.....	4
I.2.2. Constitution d'un capteur :.....	4
I.2.3. Importance des capteurs à fibre optique :.....	5
I.2.4. Avantages des capteurs à fibre optique :	5
I.3. CAPTEURS A FIBRE OPTIQUE POUR LA DETECTION CHIMIQUE:	6
I.3.1 Les capteurs à fibre optique à plasmon de surface:.....	6
I.3.1.1. Analyse spectrale de la résonance plasmon dans une fibre standard à saut d'indice :	8
I.3.1.2. Capteur à modulation d'intensité dans une fibre standard à saut d'indice :	9
BIBLIOGRAPHIE :.....	11

CHAPITRE II

MODELISATION DE LA PROPAGATION DE LUMIERE DANS UN CAPTEUR_A FIBRE OPTIQUE

II.1. INTRODUCTION.....	13
I.2. Les capteurs optiques :	13
I.2.1. Guide d'onde plan :	13
I.2.2. Guide plan à réflexion totale :	14
II.3. CARACTERISTIQUES DU GUIDE D'ONDE	17

II.4. ETUDE THEORIQUE, MODELISATION	18
II.4.1. Principe de fonctionnement d'une fibre optique	18
II.4.2. Condition de guidage de la lumière	19
II.4.3. Les pertes en optique guidée.....	22
II.4.4. Condition d'injection de la lumière	24
II.5. MODELISATION DE LA PUISSANCE LUMINEUSE TRANSMISE	27
II.5.1. Approche direct:.....	27
II.5.1.1. Contribution aux pertes de puissance :.....	28
II.5.1.2. Sommaton des contributions élémentaires :.....	28
II.5.1.3. Nombre de réflexion :.....	30
II.5.1.4 Capteur à multi-gaines :.....	30
II.5.1.5. Comportement et validation du modèle :.....	31
II.5.2. Approche statistique basée sur la notion de surface utile:	33
II.5.2.1. Notion de surface utile de la fibre :.....	34
II.5.2.2. Modélisation des pertes cumulées :.....	38
II.6. CONCLUSION.....	39
BIBLIOGRAPHIE :.....	40

CHAPITRE III

FONCTIONNALISATION CHIMIQUE DU CAPTEUR

III.1. CAPTEURS CHIMIQUES A FIBRE OPTIQUE	41
III.1.1. Introduction :	41
III.1.2. Silanisation de la silice :.....	41
III.1.3. PREPARATION DE LA FIBRE OPTIQUE:	43
III.1.4. Préparation du mélange sulfochromique :.....	43
III.1.5. Gaines polymériques sensibles :	44
III.1.5.1. Caractéristiques générales :.....	44
III.1.5.2. Généralités sur les hétéropolysiloxanes (HPS).....	45
III.1.5.3. Polymères hétéropolysiloxanes commercialisés	45

III.1.5.4. Dépôt de polymère sur la zone sensible de fibre	46
III.2. CAPTEURS DE CORROSION :	46
III.2.1. Dépôt chimique de cuivre :	46
III.2.2. Méthode d'évaporation thermique:	47
III.3. DETERMINATION DU POINT DE FONCTIONNEMENT DU CAPTEUR :	49
BIBLIOGRAPHIE :	51

CHAPITRE IV

SUIVI IN SITU DE CORROSION DE CUIVRE PAR CAPTEUR A FIBRE OPTIQUE

Résumé :	52
IV.1. INTRODUCTION	54
IV.2. EXPERIMENTAL AND PRINCIPLES	55
IV.2.1. Preparation of the metallised fibres	55
IV.2.2. Measurement set-up.....	55
IV.3. RESULTS	58
IV.3.1. Kinetics of electroless deposition	58
IV.3.2. Monitoring of copper corrosion.....	60
IV.4. DISCUSSION	64
IV.5. CONCLUSION.....	64
REFERENCES:.....	65

CHAPITRE V

ELABORATION DE CAPTEUR A FIBRE OPTIQUE POUR LE SUIVI IN SITU DE CORROSION DE STRUCTURES AERONAUTIQUES

Résumé :	67
V.1. INTRODUCTION	69
V.2. EXPERIMENTAL	70
V.2.1. Principe	70
V.2.2. Set-up	71
V.3. DEPOSITION TECHNIQUES:	73
V.3.1. Electroless method (for copper)	73
V.3.2. Thermal evaporation method (for aluminum)	73
V.4. RESULTS AND DISCUSSION	74
V.4.1. Aluminum corrosion	74
V.4.1.1. Results and observations.....	74
V.4.1.2. Interpretation of results.....	79
V.4.2. Comparaison of corrosion of aluminum and copper	80
V.5. CONCLUSION	81
REFERENCES:	83

CHAPITRE VI

CAPTEUR DE GAZ

Résumé :	85
VI.1. INTRODUCTION	87
VI.2. EXPERIMENTAL PART	89
VI.2.1. Synthesis of cryptophane molecules	89
VI.2.2. Preparation of the specific polymeric cladding	91
VI.2.3. Optical Measurements	92
VI.2.4. Gas dilution bench	93
VI.3. RESULTS AND DISCUSSION	94

VI.3.1. Modeling of the light power transmitted (P) versus the injection angle	94
VI.3.2. Evidence of the role of cryptophane A on the response of the optical fibre sensor	96
VI.3.3. Effect of thickness, of length and of ageing of the specific polymer coating	97
VI.3.4. Effect of the interferences of other alkanes	99
VI.3.5. Comparison with a specific polymer including cryptophane E	101
VI.4. CONCLUSION	102
REFERENCES:.....	104

CHAPITRE VII

DETECTION OPTIQUE DES TRACES DE METAUX LOURDS

Résumé :	106
VII.1. INTRODUCTION:	108
VII.2. EXPERIMENTAL PART:	109
VII.2.1. Synthesis of the chromogenic amide derivative calix[4]arene.....	109
VII.3. RESULTS AND DISCUSSIONS:	111
VII.3.1. Study of the optical fibre sensor response:.....	111
VII.3.1.1. Determination of the optimum pH	111
VII.3.1.2. Influence of the uncladded length on the sensor response	113
VII.3.1.3. Absorbance of the polymeric material used as sensitive cladding	113
VII.3.1. Heavy metal detection:.....	113
VII.4. CONCLUSION:	116
REFERENCES :.....	117

CHAPITRE VIII

SUIVI IN SITU DE DEGRADATION DE POLYMERES ET DES HUILES

VIII.1. SUIVI OPTIQUE IN SITU DE LA DEGRADATION THERMIQUE DU POLYETHYLENE.....	119
VIII.1.1 Introduction.....	119
VIII.1.2. Etude du capteur à fibre optique.....	119
VIII.1.2.1. Principe.....	119
VIII.1.2.2. Test de sensibilité.....	121
VIII.1.3. Suivi de dégradation	123
VIII.2. SURVEILLANCE IN SITU DE DIELECTRIQUES SOUS HAUTE TENSION.....	127
VIII.2.1. Contexte	127
VIII.2.2. Surveillance de liquides diélectriques	127
VIII.2.3. Surveillance de diélectriques solides	130
BIBLIOGRAPHIE:.....	132
CONCLUSION GENERALE	135

INTRODUCTION GENERALE

Depuis leur invention voici plus d'un quart de siècle, les fibres optiques se sont imposées dans les communications. Elles se sont engagées sur d'autres voies comme celles des capteurs à fibres optiques. Équipement de communication, capteur à fibres optiques : ils se différencient par la nature du signal transmis. L'un est conçu de manière à véhiculer le signal avec le minimum de perturbations, tandis que l'autre doit délivrer le plus fort signal possible en réponse à une perturbation spécifiée.

Les capteurs optiques ont bénéficié indirectement des progrès réalisés dans le domaine des télécommunications.

Les capteurs optiques sont devenus aujourd'hui primordiaux du fait de leurs nombreuses applications dans des domaines très divers allant de la recherche scientifique (fondamentale et appliquée) à l'observation des processus de production. Des besoins très importants sont apparus récemment dans l'ensemble des sciences de la vie (biologie, biochimie, médecine, agro-alimentaire) et de l'environnement (pollution).

Les fibres optiques ont aussi prouvé leur capacité de mesure de nombreux paramètres dans des environnements très variés (milieux hostiles, explosifs, difficiles d'accès). La fibre optique présente, en terme de transmission, une faible atténuation, une très grande bande passante, multiplexage de plusieurs signaux, un faible poids, une très petite taille, une grande souplesse. En plus, Les capteurs à fibres optiques permettent de réaliser des mesures in-situ et d'analyser les informations recueillies en temps réel.

Toutefois, malgré leurs nombreux avantages il n'existe pas actuellement de dispositifs à fibre optique fiable et bon marché pouvant concurrencer sérieusement les dispositifs classiques.

L'étude de ces dispositifs est particulièrement intéressante car elle permet de concilier à la fois l'aspect pratique du développement de systèmes directement utilisables pour des applications industrielles (surveillance de la pollution atmosphérique, le suivi de procédés industriels, sécurité etc...) et l'aspect recherche fondamentale au niveau de l'étude des interactions chimiques. Actuellement, les capteurs à fibre optiques ont prouvé leurs capacités de mesure aussi bien en laboratoire que sur les installations tests et lors de démonstrations pour un très grand nombre de paramètres.

Le but de ma thèse de doctorat est d'intégrer des fibres optiques dans des matériaux pour suivre leur évolution : élaborer des capteurs capables de suivre in situ la corrosion des

structures métalliques (collaboration entre ECL, DGA et EADS), la dégradation thermique de polymères et suivre en multidétection les processus de polymérisation des systèmes époxydes pour matériaux composites (collaborations entre ECL et CEA). Je me suis intéressé aussi aux capteurs de gaz et de polluants (chimiques et biochimiques) à base de fibre optique.

Le premier chapitre sera consacré à la description des différents types de capteurs optiques. Dans le deuxième chapitre, nous décrivons les caractéristiques du guide d'onde dans une fibre optique à saut d'indice. En se basant sur l'optique géométrique. On a étudié deux approches. Une approche directe qui consiste à s'attaquer directement au problème et de modéliser ainsi les phénomènes d'atténuations de lumière. Pour la deuxième approche, la diffusion de lumière est décrite par une loi normale. Donc, l'atténuation de lumière est quantifiée. Les deux modèles sont validés par l'expérience et la cohérence est très bonne.

Les différentes étapes de fonctionnalisation chimique du capteur à fibre optique seront présentées dans le chapitre III. La fibre ainsi fonctionnalisée va permettre la détection de gaz, de vapeurs chimique, de polluants...

Les chapitres suivants seront consacrés aux tests des capteurs élaborés.

Le chapitre IV et V seront consacrés au suivi in situ de corrosion de cuivre et d'aluminium par un capteur de corrosion. Le suivi s'effectuera simultanément par les différentes techniques dans des conditions expérimentales identiques.

Ensuite, des capteurs à fibre optique pour la détection des gaz seront testés. On prendra comme exemple les alcanes (méthane, éthane et butane).

Des capteurs pour la détection de traces de métaux lourds seront testés et feront l'objet du chapitre VII.

Le dernier chapitre concerne le suivi de dégradation thermique de polymères par capteur à fibre optique et la surveillance in situ de diélectriques sous haute tension. Il est suivi de la conclusion générale.

CHAPITRE I

LES CAPTEURS A FIBRE OPTIQUE

I.1. Historique :

Dés la fin des années 70, quelques capteurs simples utilisant l'optique guidée apparurent sur le marché, mais ce n'est que vers 1982 que les capteurs à fibres optiques constituèrent réellement une discipline à part entière [1]. Depuis, beaucoup de principes de mesure ont été proposés et démontrés expérimentalement pour la mesure de nombreux paramètres physiques et chimiques [2,3].

La fibre optique présente, en terme de transmission, une faible atténuation, une très grande bande passante, multiplexage de plusieurs signaux, un faible poids, une très petite taille, une grande souplesse.

Au niveau électromagnétique la fibre n'est pas sensible aux parasites et n'en crée pas elle-même.

Une liaison par fibre optique est composée essentiellement par : une source de lumière laser qui est une diode laser analogue à celle des lecteurs CD qui est commandée électriquement (possibilité de modulation) (et coté émission) et par photo-détecteur (en général une photodiode) qui convertit un signal optique en un signal électrique (coté réception) (cf. figure I-1).

Actuellement, les capteurs à fibre optiques ont prouvé leurs capacités de mesure aussi bien en laboratoire que sur les installations tests et lors de démonstrations pour un très grand nombre de paramètres.

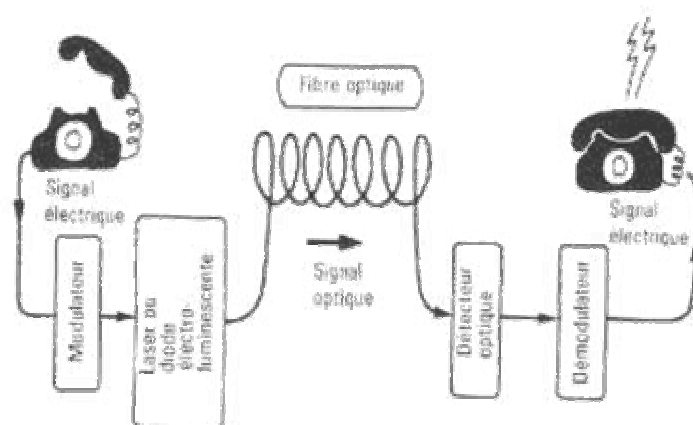


Figure I-1. Exemple simple de communication optique

I.2. Principe du capteur :

I.2.1. Définition du capteur:

Un capteur est un organe chargé de détecter une grandeur physico-chimique et de la transformer en grandeur exploitable. La grandeur physico-chimique à mesurer, souvent appelée “mesurande“, n’est pas en général accessible. La grandeur exploitable qui est souvent de nature électrique, constitue le signal de mesure (ou signal de sortie) du capteur.

I.2.2. Constitution d’un capteur :

Les parties constitutives d’un capteur sont les suivantes (cf. figure I-2) :

- Corps d’épreuve ou élément sensible à l’espèce à détecter, dans le cas particulier d’un capteur chimique.
- Élément de transduction.
- Module électronique de conditionnement.

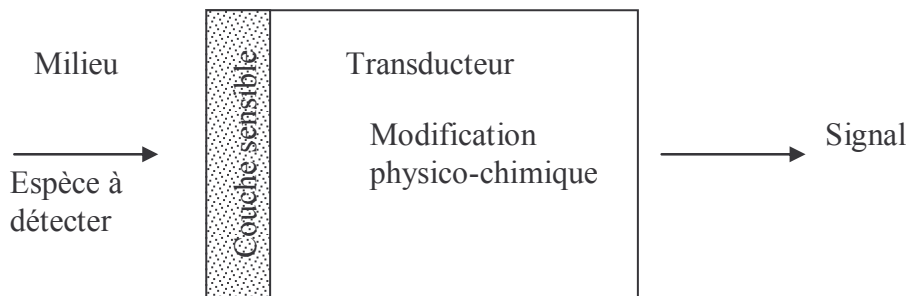


Figure I-2. Schéma de principe d’un capteur

Le corps d’épreuve est un élément physique ou chimique qui réagit sélectivement à la grandeur à mesurer. Il a pour rôle de transformer la grandeur à mesurer en une grandeur physique mesurable. L’élément de transduction est un élément sensible lié au corps d’épreuve. Il traduit les réactions du corps d’épreuve en une grandeur électrique constituant le signal de sortie. Le module électronique de conditionnement a, selon le cas, les fonctions suivantes :

- Alimentation électrique du capteur.
- Amplification du signal de sortie.
- Filtrage, correction, traitement du signal.

Ce module électronique porte le nom de transmetteur. Il peut être ou non incorporé au capteur.

I.2.3. Importance des capteurs à fibre optique :

La sécurité dans les ambiances explosives ou à haut risque est l'un des soucis majeurs de certains secteurs industriels. Les capteurs à fibre optique, par leur isolation galvanique, peuvent résoudre les problèmes liés à l'utilisation des capteurs classiques. En France, un réseau d'acquisition et de transmission adapté aux besoins de contrôle-commande et de la surveillance d'installations industrielles a été développé et commercialisé par OPTOFRA, une filiale de FRAMATOME. Un réseau de ce type a été utilisé à Pécorade sur le site SNEA (ELF-AQUITAINE) depuis 1987 pour l'acquisition de 40 signaux dans le cadre de la surveillance d'un puit de pétrole.

En Grande-Bretagne, un système de surveillance à fibre optique d'éventuelles fuites de gaz dans les réservoirs cryogéniques (10000 tonnes stockées à -160 °C) a été installé par British gaz. Le système d'analyse met en œuvre une technique de réflectométrie optique qui permet en cas de fuite de mesurer jusqu'à -55 °C avec une résolution spatiale de 10 m.

I.2.4. Avantages des capteurs à fibre optique :

Les capteurs à fibres optiques sont récents et présentent en plus des qualités générales des capteurs optiques leurs propres caractéristiques. Si les capteurs à fibre optiques ont un mérite, c'est celui d'avoir ouvert des domaines jusque-là malaisés voire inaccessibles. Grâce à la fibre optique, ces capteurs ont ainsi parfois certains avantages sur les capteurs traditionnels :

- immunités aux champs électromagnétiques,
- insensibilité électrique (haute tension),
- légèreté, faible encombrement et petite taille,

- possibilités de mesures dans des milieux difficiles d'accès, dangereux et hostiles (très haute tension, explosifs, produits toxiques ...).

I.3. Capteurs à fibre optique pour la détection chimique:

Le capteur à fibre optique doit être capable de mesurer la variation spectrophotométriques du milieu et de transporter cette information au détecteur. La partie sensible du capteur doit être perméable à l'espèce à détecter qui doit diffuser jusqu'au cœur ou elle va interagir directement avec la lumière transmise. Le principe du capteur à fibre optique est basé sur la propagation d'une onde évanescente à l'interface cœur/gaine. Ces ondes évanescentes, assimilables à des ondes de surfaces, se propagent parallèlement à l'interface, et leur intensité décroît exponentiellement avec la distance à l'interface. Ces capteurs ont une sensibilité de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4}$ de variation d'indice dans une gamme d'indice 1.405-1.455 pour une fibre optique d'ouverture numérique 0.36, de cœur en silice avec une gaine de silicone [4, 5, 6]. Le principe est de remplacer la gaine optique par un polymère qui soit capable de solubiliser des espèces chimiques. La variation d'indice de réfraction de ce polymère se traduit par une variation de la puissance lumineuse transmise dans la fibre. Les polymères choisis sont des hétéropolysiloxanes sensibles aux vapeurs de solvants et d'autres aux alcanes.

I.3.1 Les capteurs optiques à plasmon de surface:

Le phénomène de plasmon de surface consiste en l'oscillation d'électrons libres à l'interface d'un métal et d'un diélectrique qui peut être provoquée par réflexion totale d'une onde optique injectée sur l'interface opposée. L'onde évanescente peut en effet exciter un mode plasmon sous certaines conditions (angle, longueur d'onde, polarisation du faisceau optique incident, permittivité diélectrique des différents matériaux mis en jeu), correspondant à une perte d'énergie du faisceau réfléchi.

Les plasmons de surface sont des ondes de surface dont les caractéristiques sont sensibles aux variations des paramètres optiques des milieux diélectriques en contact avec la surface métallique. Le capteur physique devient un "bio-capteur" par immobilisation d'un composant actif (chimique ou biologique) à sa surface. Les changements de masse induits

par l'association ou la dissociation des complexes modifie la réfringence du milieu et influence en proportion sur la résonance plasmon. Le phénomène de résonance plasmon est complètement non spécifique et ne distingue aucunement les réactions chimiques en tant que telles. Ce qui peut apparaître comme une limitation est en réalité un avantage très intéressant. La spécificité d'analyse réside dans la sélection de paires de molécules réagissant exclusivement ou non entre elles (l'une étant greffée à la surface du métal). Chaque paire de substances qui présente des interactions spécifiques peut être analysée par cette méthode (anticorps-antigène, ligand-récepteur, ADN-protéine, enzymes-substrat ...), rapidement et sans traitement préalable des échantillons.

Plusieurs configurations existent pour exciter un plasmon de surface. Des réseaux de diffraction ou des guides optiques sont utilisés mais c'est le couplage par prisme connu sous le nom de configuration de Kretschmann qui est la structure la plus employée (Figure I-3).

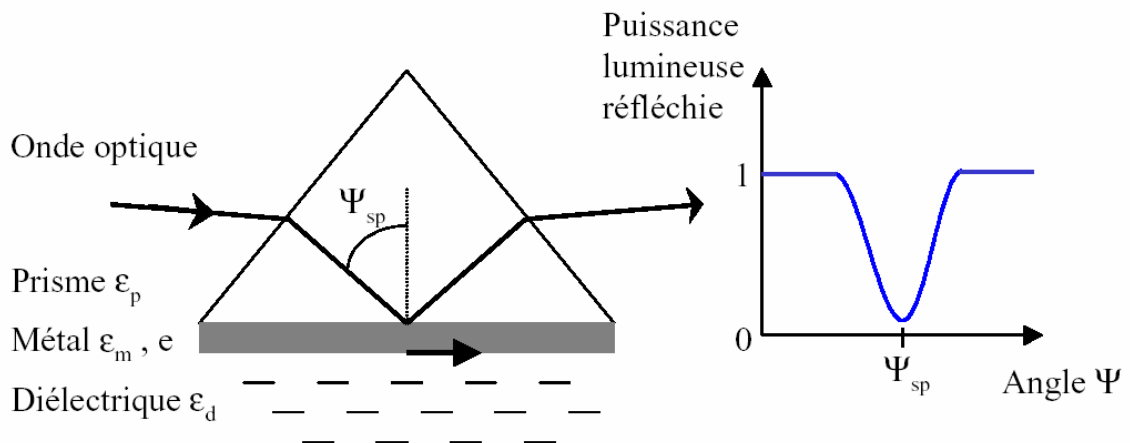


Figure I-3. Couplage par prisme d'une onde optique avec un plasmon de surface. Une onde optique est réfléchie à l'interface d'un prisme de permittivité diélectrique ϵ_p et d'une couche métallique d'épaisseur e et de constante diélectrique ϵ_m . Une onde plasmon peut être excitée à la surface du métal en contact avec le milieu extérieur de permittivité ϵ_d .

I.3.1.1. Analyse spectrale de la résonance plasmon dans une fibre standard à saut d'indice :

L'utilisation d'une fibre optique comme capteur à plasmon de surface a été proposée en premier par Jorgenson et Yee [7]. Ces derniers ont étudié en parallèle une structure basée sur le prisme de Kretschmann et sur une fibre optique multimodale [8]. La sonde à fibre à plasmon de surface est constituée d'une zone sensible à l'extrémité d'une fibre optique multimodale à saut d'indice standard (PCS, Plastic Cladding Silica). Celle-ci a été dénudée puis métallisée symétriquement avec une cinquantaine de nanomètres d'argent ou d'or (Figure I-4).

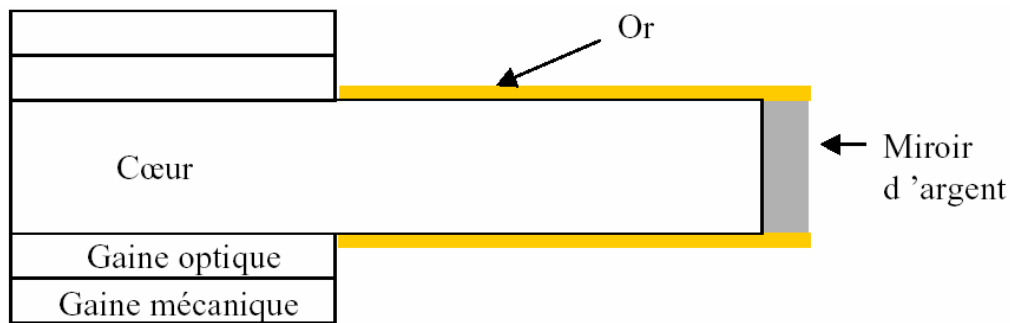


Figure I-4. Schéma du capteur à fibre optique à plasmon de surface à configuration "optrode" (D'après Jorgenson [8])

De la lumière d'une source blanche est injectée dans la fibre et subit de multiples réflexions sur la zone active où certaines longueurs d'onde sont absorbées par les ondes de plasmon de surface (Figure I-4). Un miroir disposé sur la face de sortie de la fibre réfléchit la lumière qui est ensuite traitée par un spectromètre. L'analyse spectrale permet de déterminer l'indice de réfraction proche de la surface active de la fibre. Quand l'indice augmente, le minimum de résonance est décalé vers les hautes longueurs d'onde (Figure I-5). On peut noter que ce montage est utilisé à l'inverse du montage classique à prisme où la longueur d'onde est fixée et où est menée une interrogation angulaire.

A partir de ce montage de base, diverses études ont porté sur l'optimisation de la gamme de fonctionnement du capteur ainsi que sur sa sensibilité. L'ajout d'une couche supplémentaire

à haut indice (oxyde de zirconium d'indice 2,0) a décalé la gamme d'indice entre 1 et 1,34, en vu d'applications pour la détection de gaz et de milieux aqueux [9].

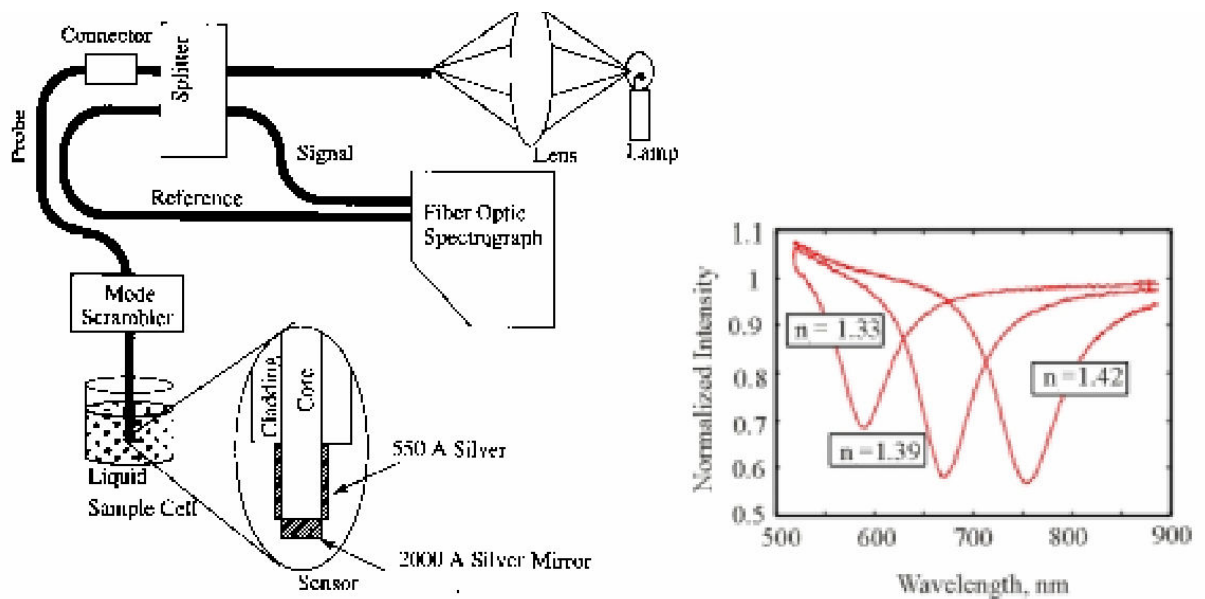


Figure I-5. Illustration du capteur complet à fibre optique multimodale (D'après Jorgenson [8])

D'autre part, une autre approche a été menée pour augmenter la limite supérieure d'indice en employant une fibre avec un indice de cœur différent. Des divers types de fibres commerciales (PMMA, plastique, dopée), le choix s'est porté sur une fibre à cœur de saphir (d'indice 1,77) [10-16], permettant une détection comprise entre 1 et 1,7.

I.3.1.2. Capteur à modulation d'intensité dans une fibre standard à saut d'indice :

Dans les capteurs présentés précédemment, de la lumière blanche est focalisée sur la face d'entrée de la fibre et une analyse spectrale de l'intensité lumineuse transmise ou réfléchi dans la fibre donne les informations sur l'indice de réfraction du milieu extérieur. Ce type de capteur donne de bons résultats mais nécessite un appareillage cher et encombrant : spectromètre ou monochromateur.

Une alternative utilisant la variation de la puissance lumineuse a été proposée par Trouillet [17, 18]. Une fibre PCS de 400 μm de diamètre de cœur est dénudée sur quelques centimètres puis recouverte de 50 nm d'or ou d'argent. Le faisceau collimaté d'une source

monochromatique (670 nm) est injecté dans la fibre avec différentes inclinaisons par rapport à l'axe de celle-ci, figure I-6.

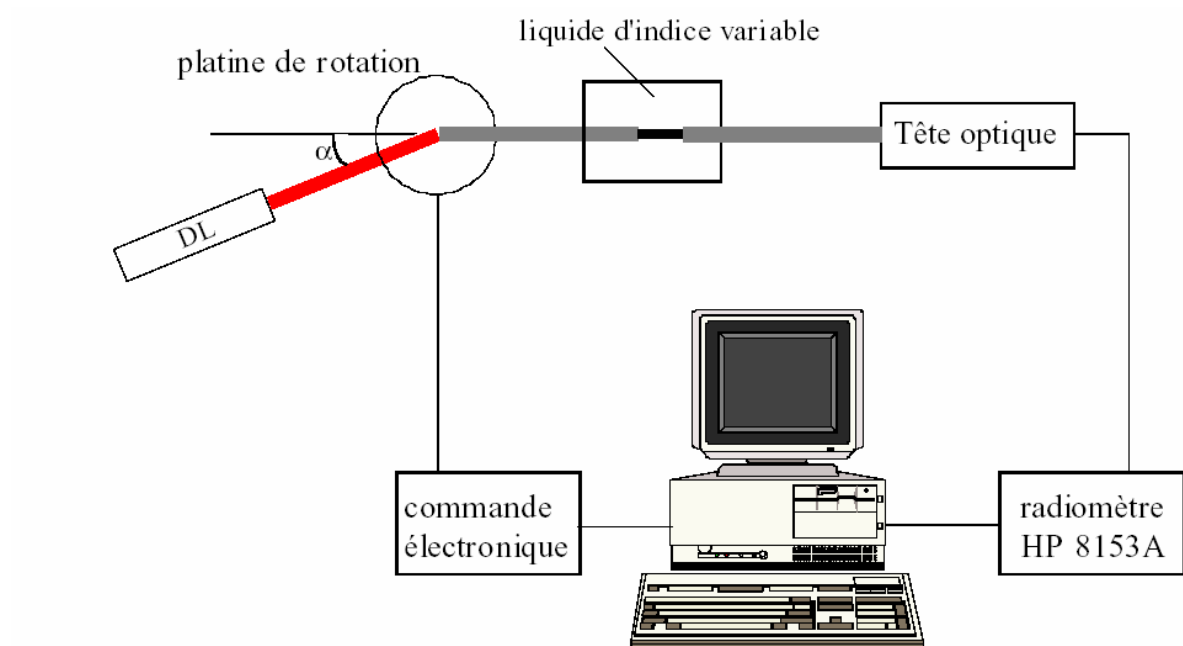


Figure I-6. Schéma du dispositif expérimental d'une fibre PCS excitée par un faisceau collimaté en incidence oblique provenant d'une diode laser émettant à 670 nm (D'après Veillas [14])

Des rayons non méridiens se propagent dans la fibre. Cela a pour effet pour certaines inclinaisons du faisceau lumineux incident d'augmenter l'efficacité du couplage à un plasmon de surface pour un indice donné du milieu extérieur. L'excitation de rayons non méridiens multiplie en effet par deux le nombre de réflexions sur la zone sensible.

De nombreuses applications telles que la détection de gaz ou de vapeurs, le suivi in situ de la formation de monocouche auto-assemblées ainsi que le développement d'une immunosonde ont été présentées [19, 20, 21].

Bibliographie :

- [1] G. Asch et al., *Les capteurs en instrumentation industrielle*, Dunod, Paris (1991)
- [2] A. Cozanet, M. Treheux, *Applied optics*, 14 (1975) 1345-1350
- [3] Kapany, *Fiber optics*, Academic Press (1967)
- [4] R. Kherrat, Thèse de l'École Centrale de Lyon (1996)
- [5] C. Ronot, Thèse de l'École Centrale de Lyon (19998)
- [6] A. Abdelghani, Thèse de l'École Centrale de Lyon (1992)
- [7] R.C. Jorgenson and S.S. Yee, A fiber-optic chemical sensor based on surface plasmon resonance, *Sensors and Actuators*, B 12, 213–220, (1993)
- [8] R.C. Jorgenson, Surface plasmon resonance based bulk optic and fiber optic sensors, Ph.D. Dissertation, University of Washington, Seattle, WA, USA, (1993)
- [9] R.C. Jorgenson and S.S. Yee, Control of the dynamic range and sensitivity of a surface plasmon resonance based fiber optic sensor, *Sensors and Actuators*, A 43, 44–48, (1994)
- [10] C.B. Brennan, L. Sun, S.G. Weber, Investigations of prussian blue films using surface plasmon resonance, *Sensors and Actuators*, B 72, 1-10, (2001)
- [11] R.C. Jorgenson and M.C. Siegfried, Ninety-six channel microplate surface plasmon resonance fiber optic sensor system, *Proc. of SPIE on Advanced Assay Technologies for Drug Discovery*, San Jose, California, Vol 3603, 313-322, (1999)
- [12] A.J.C. Tubb, F.P. Payne, R.B. Millington, C.R. Lowe, Single-mode optical fibre surface plasma wave chemical sensor, *Sensors and Actuators*, B 41, 71-79, (1997)
- [13] A. Diez, M.V. Andrés, J.L. Cruz, In-line fiber-optic sensors based on the excitation of surface plasma modes in metal-coated tapered fibers, *Sensors and Actuators*, B 73, 95-99, (2001)
- [14] R. Slavik, J. Homola, J. Ctyroky, Miniaturization of fiber optic surface plasmon resonance sensor, *Sensors and Actuators*, B 51, 311-315, (1998)
- [15] R. Slavik, J. Homola, J. Ctyroky, Single-mode optical fiber surface plasmon resonance sensor, *Sensors and Actuators*, B 54, 74-79, (1999)
- [16] R. Slavik, J. Homola, J. Ctyroky, E. Brynda, Novel spectral fiber optic sensor based on surface plasmon resonance, *Sensors and Actuators*, B 74, 106-111, (2001)
- [17] A. Trouillet, C. Ronot-Trioli, C. Veillas, H. Gagnaire, Chemical sensing by surface plasmon resonance in a multimode optical fibre, *Pure Applied Optics*, 5, 227-237, (1996)

- [18] C. Ronot-Trioli, A. Trouillet, C. Veillas, H. Gagnaire, Monochromatic excitation of surface plasmon resonance in an optical-fibre refractive-index sensor, *Sensors and Actuators*, A 54, 589-593, (1996)
- [19] C. Veillas, Etude d'un capteur à fibre optique métallisé pour la détection d'espèces chimiques, Diplôme d'Université de Recherche, Université Saint-Etienne, (1997)
- [20] E. Bonnet, Capteurs chimiques à fibre optique en configuration optrode, Diplôme d'Etude Approfondie, Université Saint-Etienne, (1998)
- [21] A. Abdelghani, N. Jaffrezic-Renault, SPR fibre sensor sensitised by fluorosiloxane polymers, *Sensors and Actuators*, B 74, 117-123, (2001)
- [22] J.-B.Sanchez, F.Ber ger , M.Fr omm , M.-H. Nadal , V.Eyraud, Tin dioxide-based gas sensors for detection of hydrogen fluoride in air, *Thin Solid Films* 436, 32–136,(2003)
- [23] Emmanuel Chailleux, Thèse de l'Ecole Centrale de Lyon (2001)
- [24] K. Kalntar-Zadel, D. A. Powell, W. Wlodarski, S. Ippolito, K. Galatsis, *Sensors and Actuators B* 9 (2003) 303–308
- [25] J. Bodzenta, B. Burak, Z. Gacek, W. P. Jakubik, S. Kochowski, M. Urbanczyk, *Sensors and Actuators B* 87 (2002) 82–87
- [26] C. Christofides, A. Mandelis, *J. Appl. Phys.* 68 (1990) R1–R30.
- [27] K. Kalli, A. Othonos, C. Christofides, A. Spetz, I. Lundstroem, *Rev. Sci. Instrum.* 69 (1998) 1505–1511.

CHAPITRE II

MODELISATION DE LA

PROPAGATION DE LUMIERE

DANS UN CAPTEUR

A FIBRE OPTIQUE

II.1. Introduction

Les guides d'onde optique sont des systèmes diélectriques qui permettent le confinement et le guidage de la lumière le long d'un axe. Ces systèmes optiques peuvent être séparés en deux grandes familles : les fibres optiques à géométrie cylindrique et les guides d'onde planaires. Une fibre optique est un fin cylindre de verre dans lequel la lumière est piégée par réflexion totale interne. Au-delà des raisonnements fondés sur l'optique géométrique, on peut résoudre les équations de Maxwell dans cette structure particulièrement simple qu'est le guide d'onde plan [1,2,3].

Dans ce chapitre, nous décrivons les caractéristiques du guide d'onde. Puis en se basant sur la théorie de l'optique géométrique, la réponse du capteur optique sera modélisée et validée par la suite.

I.2. Les capteurs optiques :

Les capteurs optiques qui nous intéressent particulièrement dans ce travail font l'objet du paragraphe suivant :

I.2.1. Guide d'ondes plan :

La théorie relative de la propagation de la lumière dans les guides optiques plans confinés, à saut d'indice ou à gradient d'indice, est semblable à celle des fibres optiques. Le plus simple des guides plans est schématisé sur la figure II-1, où la couche mince d'indice de réfraction n_1 est déposée sur un substrat d'indice n_s .

Le milieu extérieur d'indice n_c peut être un milieu gazeux, liquide ou solide. Dans la majorité des cas, la répartition des indices est la suivante: $n_1 > n_s > n_c$, et l'épaisseur des guides est de l'ordre du micron. Le guidage de lumière dans la couche centrale s'explique par des réflexions successives sur les interfaces avec les couches adjacentes d'indices plus faibles.

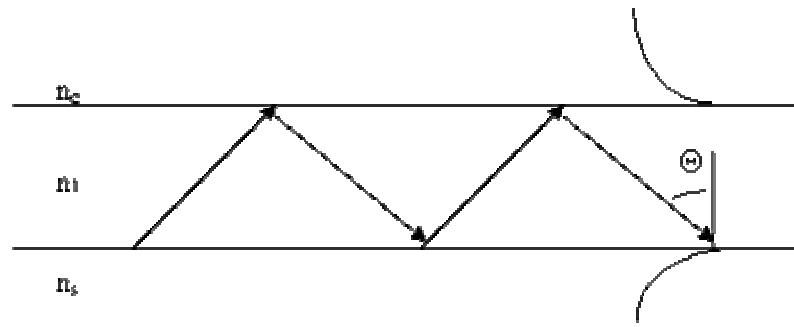


Figure II-1. Principe de la propagation de la lumière dans un guide d'onde

Le milieu d'indice n_c est sondé par une onde évanescente, dont la profondeur de pénétration est de l'ordre du micron. C'est dans cette zone interfaciale que l'onde guidée ressentira les effets de l'environnement.

I.2.2. Guide plan à réflexion totale :

La propagation guidée à réflexion totale est basée sur le phénomène de réflexion totale, que nous allons rappeler très brièvement ici.

Réflexion totale: Considérons deux diélectriques homogènes et isotropes d'indice n_1 et n_2 séparés par une surface plane (figure II-2).

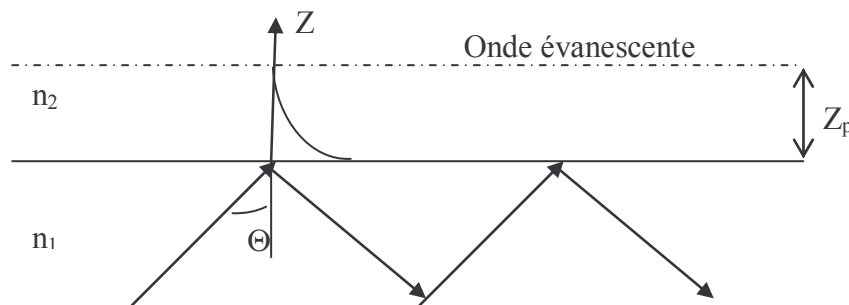


Figure II-2. Principe d'un guide plan à réflexion totale

Un faisceau de lumière collimaté, provenant du milieu d'indice de réfraction n_1 , arrive à l'interface sous incidence Θ , pour donner naissance à une onde réfléchie et une onde transmise dans le second milieu. Si les indices de réfraction des deux milieux sont tels que $n_1 > n_2$, l'onde incidente subit le phénomène de réflexion totale lorsque l'angle d'incidence est supérieur à l'angle critique défini par :

$$\Theta_c = \arcsin (n_2/n_1)$$

Pour $\Theta < \Theta_c$ une partie de l'énergie incidente est transférée dans le second milieu. Sous la condition $\Theta > \Theta_c$, le coefficient de réflexion en énergie est égal à 1. Il existe une onde évanescente, qui se propage parallèlement à l'interface et dont l'amplitude décroît exponentiellement avec la distance Z à l'interface. Cette amplitude peut s'écrire sous la forme : $A = A_0 \exp(-Z / Z_p)$, où A_0 est une constante qui dépend de l'angle d'incidence, et où Z_p caractérise la profondeur de pénétration de l'onde évanescente dans le milieu. L'onde évanescente ne sera significativement perturbée que par des effets provoqués sur l'interface dans la zone délimitée par Z_p .

Réflexion totale atténuée : La méthode de réflexion totale atténuée est connue pour pouvoir détecter les faibles modifications interfaciales de la surface extérieure du guide. Le principe de base de cette technique consiste à déposer un film diélectrique sur la base d'un prisme recouvert d'un film métallique (or ou argent) (figure II-3). La couche métallique à une épaisseur voisine de 50 nm. Un faisceau lumineux collimaté, issu d'une source monochromatique polarisée TM, traverse le prisme se réfléchit sur la surface métal/base du prisme en silice et parvient au récepteur placé à la sortie du prisme. Pour la détection de gaz, le principe consiste à déposer sur le film métallique un matériau polymère d'épaisseur faible, de l'ordre de micron. Ce film de polymère peut être traité pour interagir de façon spécifique le milieu extérieur. L'absorption des molécules gazeuses ou des vapeurs par le polymère se traduit par une variation de son indice de réfraction qui implique une variation de l'angle de résonance. L'angle de résonance correspond au minimum sur la courbe de réflectivité enregistrée en fonction de l'angle d'incidence.

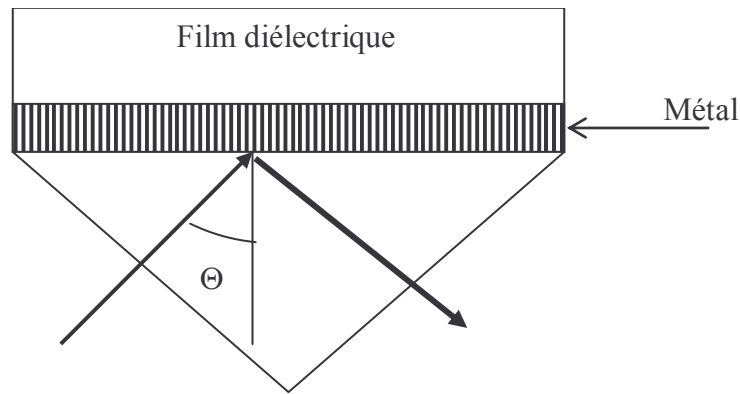


Figure II-3. Méthode de la réflexion totale atténuée

Méthode interférométrique : Une autre approche utilisant le principe d'une variation d'indice optique d'un milieu lors de l'absorption de molécules gazeuses peut être envisagé : c'est celle de l'interférométrie (figure II-4).

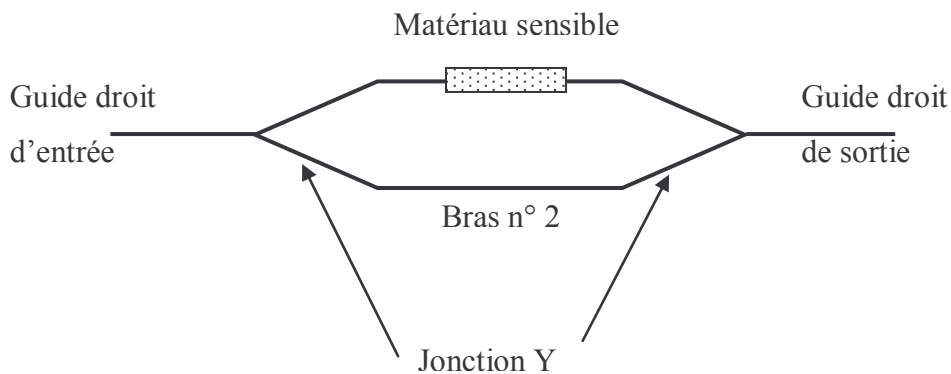


Figure II-4. Interféromètre de Mach-Zehnder

L'interférométrie est une technique puissante, qui mesure le signal d'interférence de deux ou plusieurs ondes lumineuses qui ont parcouru des trajets optiques égaux ou différents. La vitesse de propagation d'une onde dans un milieu d'indice n est c/n . Ainsi, si à l'aide d'un interféromètre, on sépare une onde lumineuse par une jonction Y, en puissance égale sur deux bras, il y a interférence due à la différence de chemin optique parcouru par les deux parties de l'onde [4].

II.3. Caractéristiques du guide d'onde

Les capteurs à fibres optiques utilisés sont des guides d'onde cylindriques en silice formés d'une partie interne, le cœur, entourée d'une enveloppe d'un verre d'indice de réfraction légèrement inférieur, la gaine.

Le principe de fonctionnement du capteur optique présenté dans cette étude est basé sur la mesure de l'indice de réfraction en lumière monochromatique. Cette technique est issue de l'expérience acquise en matière de capteurs fibre optique pour la détection de gaz et d'espèces biochimiques [5, 6]. Dans cette approche originale, la réponse du capteur est analysée en terme de distribution angulaire de la puissance lumineuse transmise par le système optique. La fibre optique, dégainée sur quelques centimètres, est plongée dans le milieu à tester. Les changements d'indice de ce milieu sont responsables des variations de l'ouverture numérique du capteur. L'ouverture numérique est estimée en mesurant la puissance lumineuse transmise en fonction de l'angle d'injection de la lumière sur la face d'entrée de la fibre (figure II-5).

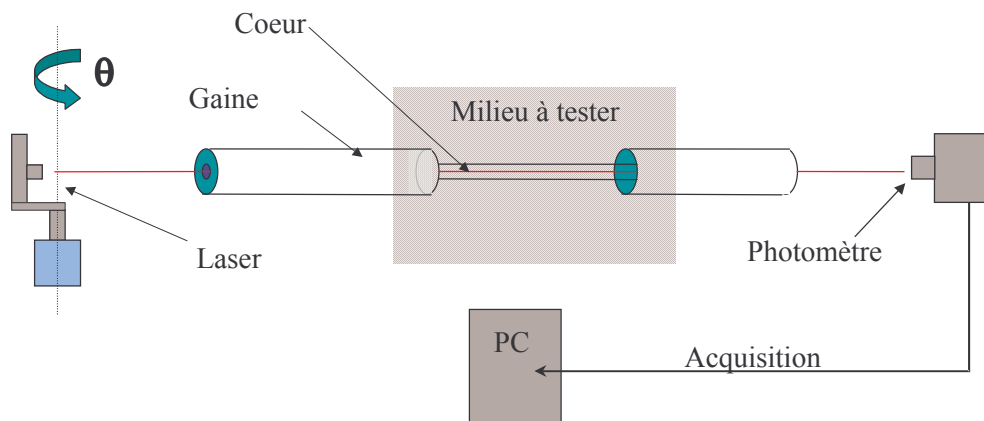


Figure II-5. Principe de fonctionnement du capteur fibre optique

Cependant, il est nécessaire de veiller à respecter les conditions de guidage de la lumière à l'interface cœur / milieu à tester, afin d'obtenir une sensibilité suffisante aux variations d'indices. La fibre optique doit donc être choisie en fonction des propriétés optiques du matériau à tester. L'analyse du fonctionnement d'une fibre optique permettra de se placer dans de bonnes conditions expérimentales et d'interpréter la réponse d'un tel capteur [7, 8].

II.4. Etude théorique, modélisation

II.4.1. Principe de fonctionnement d'une fibre optique

Une fibre optique conduit la lumière par réflexion entre son cœur et sa gaine. Le cœur et la gaine se caractérisent par leur indice de réfraction différent, figure II-6. Cependant, il existe des fibres pour lesquelles cette différence ne s'exprime pas sous la forme d'un saut d'indice mais d'un gradient, elles ne seront pas utilisées dans cette étude. On distingue deux grandes familles de fibre optique: monomode et multimode.

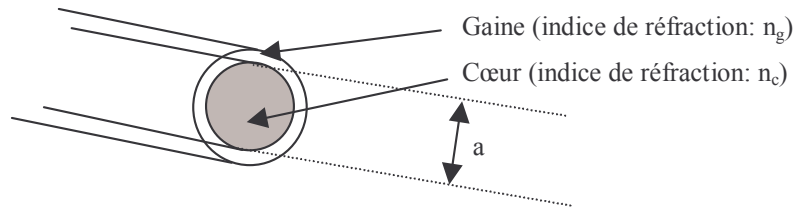


Figure II-6. Fibre optique : gaine et cœur

Multimode:

$$a > \frac{\lambda}{2 \cdot \pi} \cdot \frac{2,405}{\sqrt{n_c^2 - n_g^2}} \quad (\text{II-1})$$

Monomode:

$$a < \frac{\lambda}{2 \cdot \pi} \cdot \frac{2,405}{\sqrt{n_c^2 - n_g^2}} \quad (\text{II-2})$$

(Avec λ , longueur d'onde de la lumière guidée le long de la fibre)

Les fibres monomodes présentent d'excellentes qualités de transmissions: large bande passante et haut débit, elles sont largement utilisées dans l'industrie des télécommunications. Les fibres multimodes présentent un cœur de diamètre relativement important (50 – 600 μm) et une grande ouverture numérique. Nous préférons ces dernières dans la conception de notre capteur pour leurs dynamiques de mesure importante

(large gamme d'indice de réfraction) et pour leurs dimensions leur donnent une bonne résistance mécanique ce qui permet de simplifier le dispositif expérimental.

II.4.2. Condition de guidage de la lumière

Il existe deux théories pour expliquer le guidage de la lumière dans une fibre optique : l'approche géométrique ou optique des rayons, valable pour des cœurs de dimensions beaucoup plus grandes que la longueur d'onde et l'approche ondulatoire qui utilise les équations de Maxwell avec les conditions aux limites[9]. Cette deuxième théorie conduit à la notion de mode, valable pour toute dimension de cœur. Les fibres optiques ainsi que la source lumineuse qui seront utilisés dans cette étude, autorise l'utilisation de l'approche géométrique. Il est à noter que pour des diamètres beaucoup plus grands que la longueur d'onde, les deux théories se rejoignent.

Pour qu'un rayon lumineux soit guidé le long de la fibre il doit se réfléchir totalement sur la surface de séparation du cœur et de la gaine. Il y a réflexion totale si :

- a) la lumière passe d'un milieu (d'indice de réfraction n_c) à un autre milieu moins réfringent (d'indice de réfraction n_g) (cf. figure II-7),
- b) l'angle d'incidence est supérieur à un angle limite i_l définie par la relation :

$$i_l = \sin^{-1}\left(\frac{n_g}{n_c}\right) \quad (\text{II-3})$$

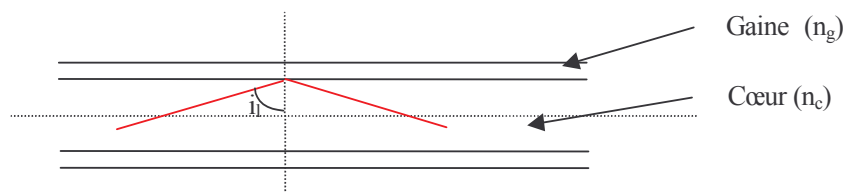


Figure II-7. Guidage de la lumière dans une fibre optique

Si l'angle d'incidence est inférieur à cet angle limite, il est alors réfracté selon la loi de Descartes :

$$n_c \cdot \sin(i_1) = n_g \cdot \sin(i_2) \quad (\text{II-4})$$

(Avec i_2 angle de réfraction par rapport à la normale).

Cependant, une partie de l'énergie du rayon lumineux est réfléchi. La théorie ondulatoire permet, en développant les équations de Maxwell, d'obtenir les expressions des coefficients de réflexion à l'interface entre deux milieux.

Le champ électromagnétique de l'onde incidente admet deux composantes. La première est la composante S, avec le champ électrique perpendiculaire au plan d'incidence. La deuxième est la composante P, avec le champ électrique parallèle au plan d'incidence. Ces deux types de polarisation admettent des coefficients de réflexion différents, elles seront donc étudiées de manière indépendante lors du calcul de l'énergie réfléchi à l'interface cœur / gaine. Le coefficient de réflexion correspond au rapport des flux d'énergies le long de la normale à l'interface. Il s'exprime de la façon suivante :

$$R = \left| \frac{E_i}{E_r} \right|^2 = r^2 \quad (\text{II-5})$$

où E_i et E_r sont les amplitudes des champs électriques, respectivement de l'onde incidente et de l'onde réfléchi. Les formules de Fresnel donnent, pour les polarisations P et S, l'expression du rapport r en fonction des angles de réflexion (i_1), de réfraction (i_2) et des indices des deux milieux (n_1 et n_2) :

$$r_S = \frac{n_1 \cdot \cos(i_1) - n_2 \cdot \cos(i_2)}{n_1 \cdot \cos(i_1) + n_2 \cdot \cos(i_2)} \quad (\text{II-6})$$

$$r_P = \frac{n_1 \cdot \cos(i_2) - n_2 \cdot \cos(i_1)}{n_1 \cdot \cos(i_2) + n_2 \cdot \cos(i_1)} \quad (\text{II-7})$$

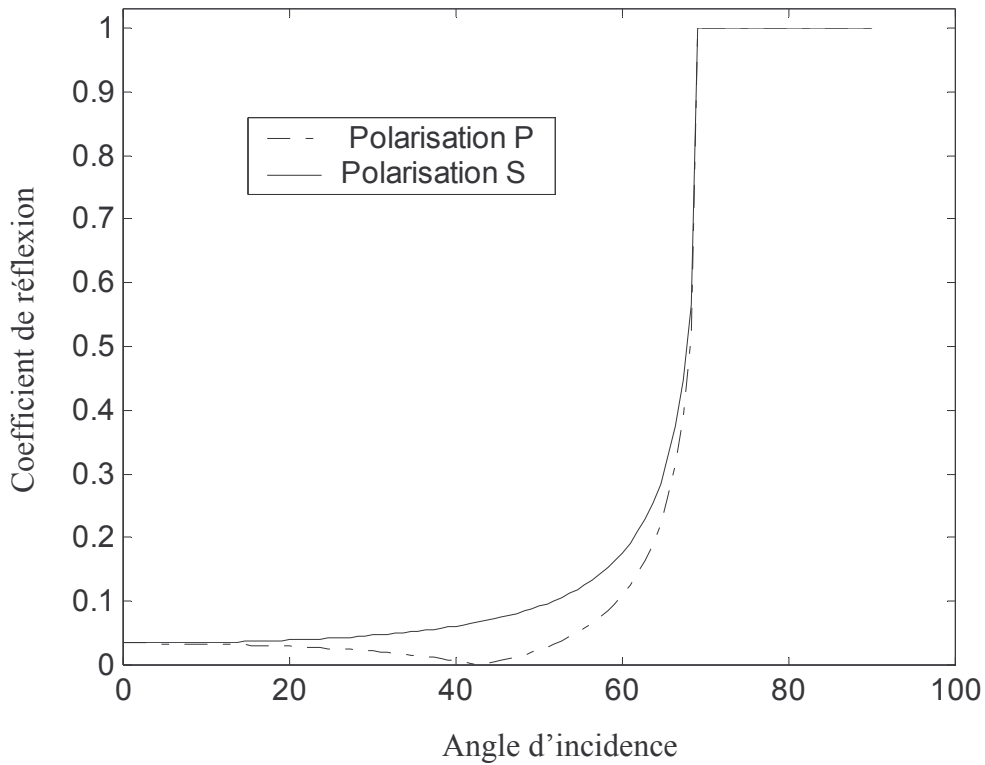


Figure II-8. Coefficient de réflexion pour la polarisation P et S calculés avec $n_c=1.457$ et $n_g=1.405$.

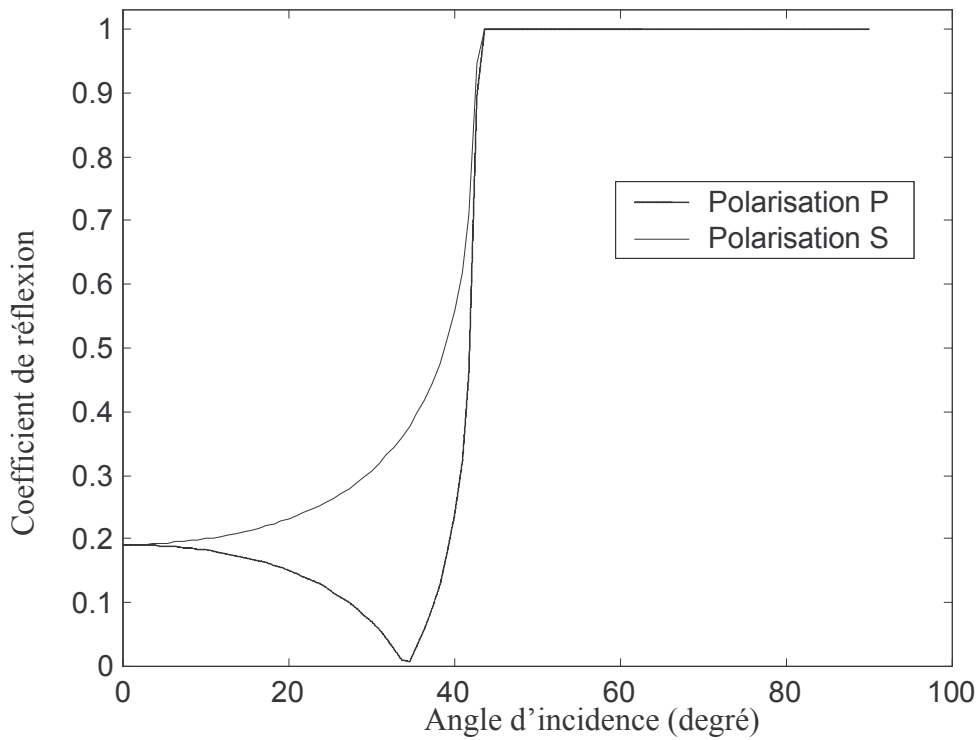


Figure II-9. Coefficient de réflexion pour la polarisation P et S calculés avec $n_c= 1.457$ et $n_g= 1 - i 0.0001$

La loi de Descartes montre, d'autre part, que si l'angle d'incidence est plus grand que l'angle critique, le sinus de l'angle de réfraction est supérieur à l'unité. Dans ces conditions, le coefficient de réflexion donné par les formules de Fresnel est un nombre complexe de module égal à l'unité, c'est pourquoi les ondes incidentes et réfléchies ont la même amplitude. La Figure II-8 permet de montrer que pour des angles supérieurs à l'angle critique (ici 38°) la réflexion est totale et que dans les conditions de réfraction, l'énergie réfléchie évolue selon les relations de Fresnel pour les polarisations P et S.

Cependant, les gaines optiques réelles ne peuvent pas être considérées comme des diélectriques parfaits. Il faut donc leur associer une permittivité complexe et donc un indice de réfraction complexe : $n = n' - i * n''$. Le signe moins est introduit dans la formule précédente car dans les conditions les plus courantes (matériaux à l'équilibre thermodynamique) les parties imaginaires de l'indice et de la permittivité sont négatives. La partie imaginaire de l'indice correspond à l'indice d'extinction qui caractérise la pénétration d'une onde électromagnétique à travers le matériau. Cet indice complexe est fonction de la longueur d'onde. La figure II-9 présente les coefficients de réflexion calculés en considérant que l'indice de la gaine admet une partie imaginaire. Dans ce cas, pour les angles d'incidences supérieurs à l'angle limite (38°), une partie de l'énergie de rayon incident est absorbé par le diélectrique imparfait. Il y a réflexion totale seulement quand l'incidence est normale à l'interface. L'énergie de l'onde électromagnétique perdue à l'interface de réflexion dépend de la valeur du coefficient d'extinction du matériau réfléchissant (voir figure II-10).

II.4.3. Les pertes en optique guidée

La puissance lumineuse perdue pendant les réflexions successives à l'interface Cœur / gaine d'une fibre optique dépendra donc de la nature des matériaux utilisés et plus précisément de leur indice d'extinction. Cependant, cette atténuation peut admettre d'autre origine :

- les défauts de surfaces des échantillons (rayures de polissage, poussières,.....).
- les contraintes liées au procédé d'échange d'ions (craquelures, renflements ou effondrement de la matrice).

- les microcristaux et les microbulles présents éventuellement dans le verre.
- les pertes par absorption : principalement causées par la présence d'impuretés chimiques dans la matrice vitreuse : métaux de transition ou ions hydroxyles par exemple.
- les pertes par réflexion : liées à la rugosité de surface qui entraîne une modification des conditions de réflexion et provoque ainsi une diminution de l'intensité du signal. Ces pertes sont plus grandes pour les modes de propagation d'ordre élevé pour lesquels le nombre de réflexions aux interfaces est plus important.
- La diffusion par les impuretés ou par les défauts d'interfaces cœur / gaine et la diffusion Rayleigh qui est la diffusion de la lumière sur les molécules du cœur.
- Les pertes par radiation : dues à un transfert d'une partie de l'énergie d'un mode guidé vers un mode de radiation (à l'interface guide-air ou guide-substrat). Les pertes de radiation sont généralement négligeables pour les modes bien confinés et, au contraire élevées pour les modes d'ordre élevé.

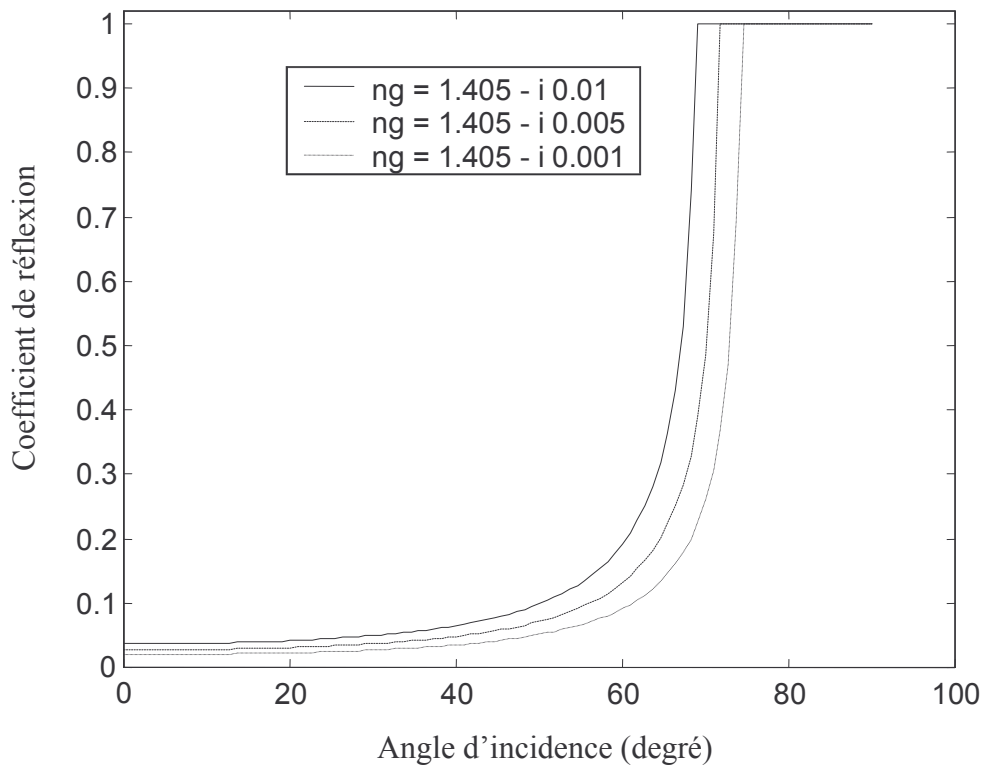


Figure II-10. Coefficient de réflexion calculé pour différente valeur d'indice d'extinction ($n_c=1,457$)

La qualité d'un guide dépendra donc de ces principaux types de pertes. Le coefficient de perte (en dB/cm), qui rend compte de l'atténuation du signal causée par ces mécanismes, est fonction de la longueur d'onde du signal.

II.4.4. Condition d'injection de la lumière

Lorsqu'un rayon lumineux est projeté sur la face d'entrée d'une fibre optique, il est réfracté ou réfléchi dans le plan d'incidence. La figure II-11 montre que ce plan contient la normale à la face d'entrée (\vec{z}) issue du point d'injection (M), ainsi que le rayon lumineux. Le rayon réfracté vient ensuite se réfléchir ou se réfracter à l'interface cœur gaine (M'). Le long du chemin optique, l'angle de réflexion restera alors toujours le même (Ψ) par rapport à l'interface cœur / gaine. Il reste à établir la relation entre l'angle d'injection α et le l'angle de guidage Ψ .

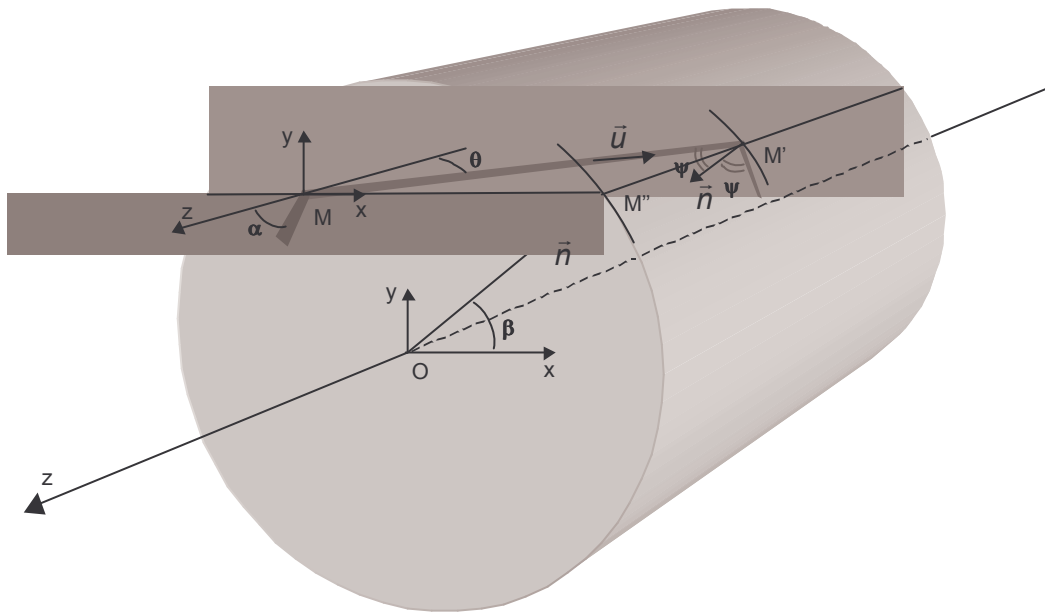


Figure II-11. Injection de la lumière dans un guide d'onde cylindrique

Soit un repère orthonormé $(O, \vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ où O est le centre de la face d'entrée de la fibre. Dans un souci de simplification, le plan (O, \vec{x}, \vec{z}) correspond au plan d'incidence.

Soit le vecteur unitaire \vec{u} porté par le rayon réfracté MM'. Il admet alors pour coordonnées $\vec{u}(\sin \theta, 0, \cos \theta)$. Soit \vec{n} le vecteur normal à l'interface cœur/gaine et M'' la projection du

point M' sur la face d'entrée avec $(O\vec{x}, O\vec{M}')$ = β . \vec{n} admet pour coordonnées $\vec{n}(\cos \beta, \sin \beta, 0)$. L'angle Ψ est donné par la relation:

$$\cos \Psi = -\vec{n} \cdot \vec{u} = \cos \beta \sin \theta \quad (\text{II-8})$$

Le rayon MM' réfracté sur la face d'entrée fait un angle θ par rapport à l'axe \vec{z} tel que :

$$\sin(\alpha) = n_c \cdot \sin(\theta) \quad (\text{II-9})$$

On considère que le rayon lumineux est initialement dans l'air d'indice 1, n_c étant l'indice du cœur de la fibre. Les conditions de propagation du rayon lumineux sont donc définies par les angles α et β , telles que :

$$\cos \Psi = \cos \beta \frac{\sin \alpha}{n_c} \quad (\text{II-10})$$

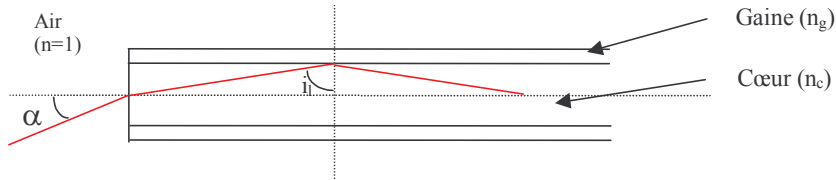


Figure II-12. Injection de la lumière selon un plan de symétrie de la fibre optique

Le rayon lumineux doit être injecté avec un angle d'incidence θ de telle sorte que, après réfraction à la surface air / cœur, l'angle d'incidence reste supérieur à l'angle limite i_l . On suppose que la surface air / cœur est parfaitement perpendiculaire à l'axe de la fibre (figure II-12). La loi de réfraction de Descartes à l'entrée de la fibre donne:

$$1 \cdot \sin \alpha = n_c \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2} - i_l\right) \quad (\text{II-11})$$

soit

$$i_l = \cos^{-1}\left(\frac{\sin \alpha}{n_c}\right) \quad (\text{II-12})$$

Il est donc indispensable de déterminer α tel que la relation $i_l > \sin^{-1}\left(\frac{n_g}{n_c}\right)$ soit vérifiée.

Donc, trouvons α tel que :

$$\cos^{-1}\left(\frac{\sin \alpha}{n_c}\right) > \sin^{-1}\left(\frac{n_g}{n_c}\right) \quad (\text{II-13})$$

α est compris dans l'intervalle $\left[\frac{\pi}{2}; -\frac{\pi}{2}\right]$ on en déduit la condition

$$\sin \alpha < n_1 \cdot \cos\left[\sin^{-1}\left(\frac{n_c}{n_g}\right)\right] \quad (\text{II-14})$$

Or $\sin^{-1}(\alpha) = \cos^{-1}\sqrt{1-\alpha^2}$ quand $\alpha > 0$, on obtient finalement :

$$\sin \alpha < \sqrt{n_c^2 - n_g^2} \quad (\text{II-15})$$

L'angle d'injection devra donc obéir à cette relation pour que la lumière soit guidée dans le plan méridien. L'ouverture numérique (NA: numerical aperture) est définie par la relation :

$$NA = \sqrt{n_c^2 - n_g^2} \quad (\text{II-16})$$

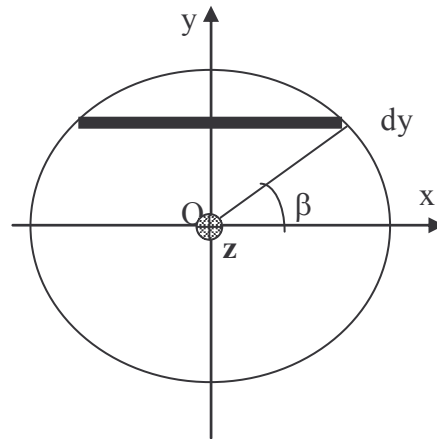


Figure II-13. Face d'entrée de la fibre optique

II.5. Modélisation de la puissance lumineuse transmise

Pour fonctionner, une fibre optique doit avoir un milieu de guidage (cœur) plus réfringent que son milieu de réflexion (gaine). Les conditions géométriques d'injection de la lumière peuvent se résumer à deux angles α et β , définis sur la figure II-11. De ces deux angles dépend l'angle de guidage et donc la puissance transmise par la fibre optique [10, 11]. A partir de ces constatations, déduites de l'étude du principe de fonctionnement d'une fibre optique, cette partie propose de modéliser la distribution angulaire de la puissance lumineuse transmise par un tel guide d'onde.

II.5.1. Approche directe:

On considère un faisceau incident composé de rayons parallèles d'incidence α , qui illumine entièrement la face d'entrée de la fibre. On se place dans les conditions géométriques de la figure II-13. La symétrie du problème permet de se limiter à l'étude de la lumière dans le demi cercle au dessus de l'axe (O,x). Les rayons dont les points d'impact ont mêmes coordonnées α et β vont se propager avec le même angle de réflexion cœur/gaine. On se propose donc de sommer les contributions élémentaires correspondant aux mêmes conditions de propagation. Chaque contribution élémentaire sera ensuite traitée

en tenant compte du coefficient de réflexion à l'interface cœur/gaine, ainsi que des coefficients de transmission sur les faces d'entrées et de sortie de la fibre. De plus, le nombre de réflexions devra être estimé de manière à quantifier les pertes cumulées de puissance lumineuse le long du chemin optique.

II.5.1.1. Contribution aux pertes de puissance :

La figure II-13 montre que la géométrie de la contribution élémentaire peut être définie sous la forme d'un rectangle dont l'aire est $a \cos(\beta)dy$ (avec a le diamètre du cœur de la fibre). Soit C le coefficient relatif aux pertes de puissance lumineuse le long du chemin optique, la contribution élémentaire à ce coefficient de perte s'écrira donc :

$$dC(\alpha) = T_e(\alpha).T_s(\Psi).R^N(\Psi).a.\cos(\beta).dy \quad (\text{II-17})$$

Avec T_e et T_s les coefficients de transmission des faces d'entrée et de sortie, R le coefficient de réflexion et N le nombre de réflexions. Les coefficients de transmission sont calculés en considérant qu'il n'y a pas d'absorption aux interfaces cœur/air.

On a donc :

$$T = 1 - R = 1 - r^2 \quad (\text{II-18})$$

II.5.1.2. Sommation des contributions élémentaires :

Sur la face d'entrée de la fibre on a : $y = \frac{a}{2} \sin(\beta)$ ainsi $\frac{dy}{d\beta} = \frac{a}{2} \cos(\beta)$

En sommant sur β de 0 à $\pi/2$ on obtient :

$$C(\alpha) = \frac{a^2}{2} \cdot T_e(\alpha) \cdot \int_0^{\pi/2} T_s(\Psi) \cdot R^N(\Psi) \cdot \cos^2(\beta) \cdot d\beta \quad (\text{II-19})$$

La puissance lumineuse initiale est proportionnelle à $\cos(\alpha)$:

$$P_0 = K' \cdot \cos(\alpha) \quad (\text{II-20})$$

K' est une constante déterminée expérimentalement et à partir des conditions aux limites.

La puissance transmise $P = P_0 C$, s'écrit alors :

$$P(\alpha) = K' \cdot \frac{a^2}{2} \cdot \cos(\alpha) T_e(\alpha) \cdot \int_0^{\pi/2} T_s(\Psi) \cdot R^N(\Psi) \cdot \cos^2(\beta) \cdot d\beta \quad (\text{II-21})$$

De manière à tenir compte des deux types de polarisation, la puissance lumineuse transmise sera calculée distinctement avec les coefficients de réflexion S et P. La puissance lumineuse transmise totale sera déduite de la moyenne des contributions des deux polarisations :

$$P = (P_s + P_p) / 2 \quad (\text{II-22})$$

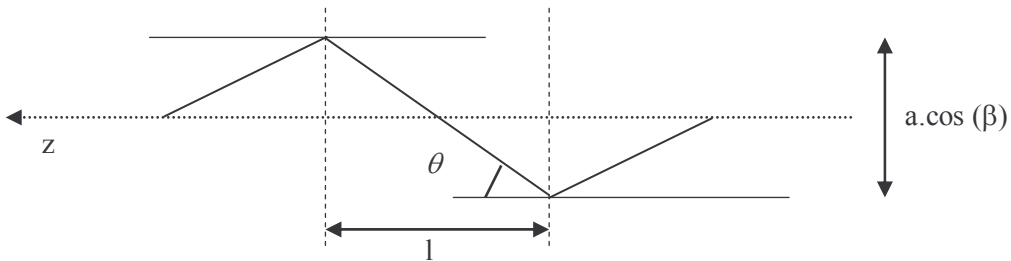


Figure 14. Projection du rayon guidé selon la direction Oz

II.5.1.3. Nombre de réflexion :

Considérons qu'entre deux points d'impact, le rayon guidé parcourt dans la direction de l'axe Oz la longueur l . On voit sur la figure II-14 que cette longueur est égale à $a \cos \beta / \tan \theta$. Le nombre de réflexion N le long de longueur de la fibre L sera alors :

$$N = \frac{L}{l} = \frac{L \cdot \tan \theta}{a \cos \beta} \tag{II-23}$$

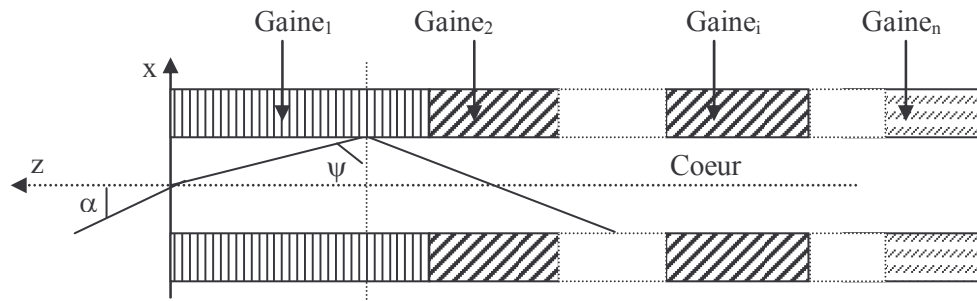


Figure II-15. Fibre multi-gaines

II.5.1.4 Capteur à multi-gaines :

Pour adapter le modèle précédent à notre capteur, il suffit de considérer que le rayon lumineux rencontre différentes gaines le long du chemin optique (voir figure II-15). Il faut alors prendre en compte les pertes cumulées à chaque réflexion pour toutes les gaines optiques. Les pertes de puissance par réflexion s'expriment alors de la façon suivante :

$$\prod_{i=1}^n R_i^{N_i} \tag{II-24}$$

Avec R_i et N_i le coefficient de réflexion et le nombre de réflexions à l'interface cœur/gaine.

La puissance lumineuse transmise par un tel système s'écrit donc :

$$P(\alpha) = K' \cdot \frac{a^2}{2} \cdot \cos(\alpha) T_e(\alpha) \cdot \int_0^{\pi/2} T_s(\psi) \cdot \prod_{i=1}^n R_i^{N_i}(\Psi) \cdot \cos^2(\beta) \cdot d\beta \quad (\text{II-25})$$

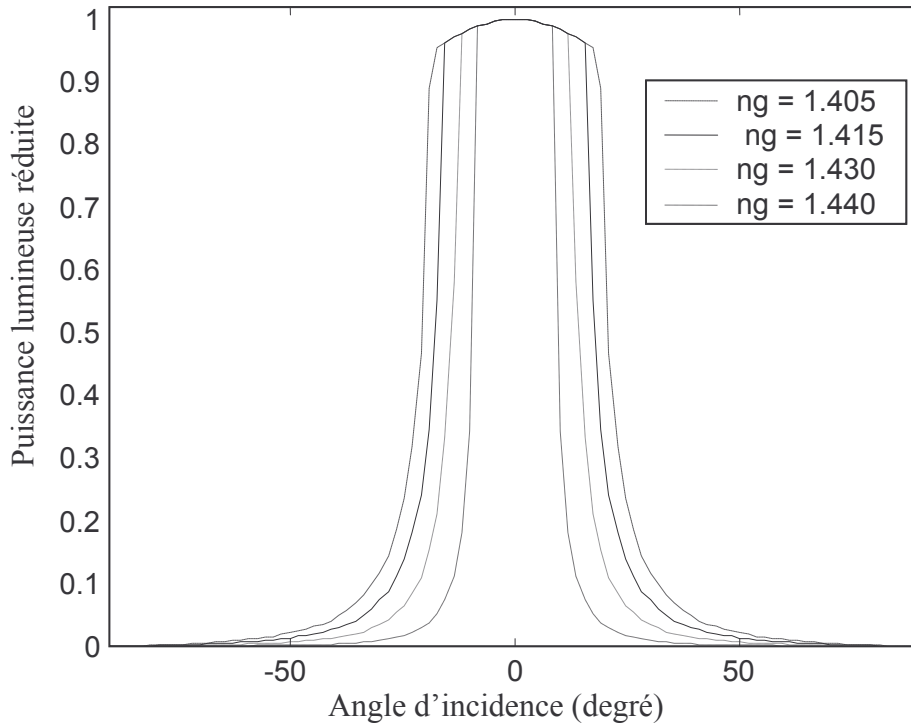


Figure II-16. Distribution angulaire de la puissance lumineuse transmise pour une fibre optique, pour différents indices de réfractions de gaine

II.5.1.5. Comportement et validation du modèle :

L'équation 3.21 permet d'obtenir théoriquement la distribution angulaire de la puissance lumineuse transmise par une fibre optique. Le calcul est effectué par normalisation de la distribution angulaire. Les figures II-16 et II-17 illustrent le comportement du modèle quand l'indice de la gaine, réel ou complexe, varie.

Sur la figure II-16 on remarque que la distribution s'élargit quand l'écart entre l'indice du cœur et celui de la gaine augmente. La chute brutale de puissance lumineuse correspond à l'angle limite défini par la notion d'ouverture numérique. Les pertes de puissance sont dues aux rayons non méridiens dont les conditions d'injection (angle trop important) ne permettent pas la propagation de la lumière le long de la fibre.

Pour une gaine d'indice complexe, on introduit une perte d'énergie à chaque réflexion. On remarque sur la figure II-17 que la distribution se rétrécit quand la partie imaginaire de la gaine augmente.

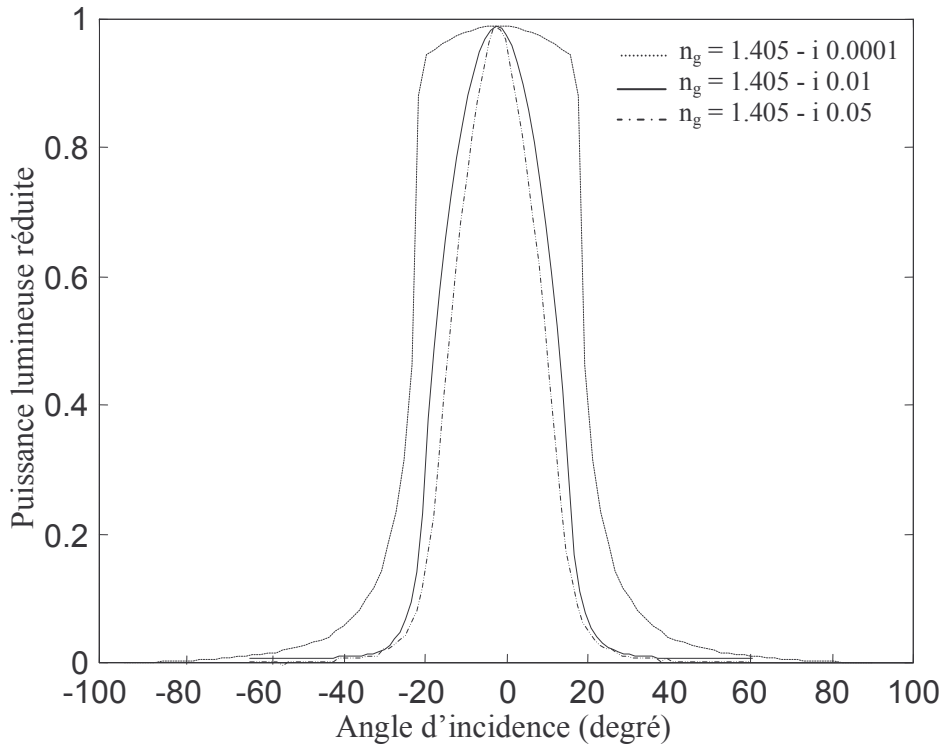


Figure 17. Influence du coefficient d'extinction de la gaine sur la réponse du capteur à fibre optique

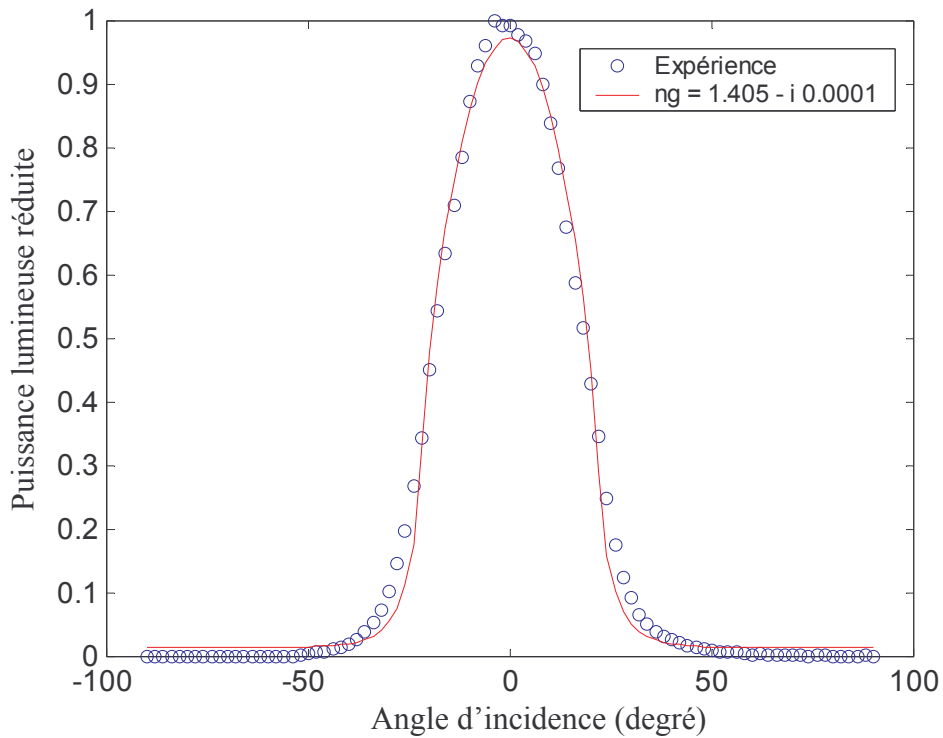


Figure II-18. Comparaison de distribution angulaire calculée avec les résultats expérimentaux obtenus pour une fibre PCS ($n_c=1.457$ et $n_g=1.405$).

Pour valider le modèle, la distribution angulaire calculée a été comparée avec les résultats expérimentaux d'une fibre de silice PCS ($n_c=1.457$ et $n_g=1.405$) de 25 cm de longueur, comme le montre la figure II-18. La cohérence entre l'expérience et la simulation est excellente.

II.5.2. Approche statistique basée sur la notion de surface utile:

Quelque soit la cause d'atténuations des rayons, ce phénomène peut se traduire par une distribution statistique de α . Nous ferons l'hypothèse que cette distribution suit une loi normale caractérisée par un écart type σ [12, 13].

En considérant le triangle OMM'' on peut exprimer β en fonction de r et de φ (figure II-11):

$$\frac{\sin \beta}{r} = \frac{\sin(\pi - \varphi)}{R}$$

D'où

$$\sin \beta = \frac{r \sin(\varphi)}{R} \tag{II-26}$$

$$\cos \Psi = \sin \theta \sqrt{1 - \left(\frac{r \sin(\varphi)}{R}\right)^2} \tag{II-27}$$

La condition de confinement du rayon dans le cœur s'écrit pour les rayons non méridiens :

$$\cos \Psi < \sqrt{\frac{n_c^2 - n_g^2}{n_c^2}} \tag{II-28}$$

soit en écrivant θ en fonction de α , angle d'incidence de rayon sur la face d'entrée de la fibre et d'après l'égalité II-27 :

$$\frac{\sin \alpha}{n_c} \sqrt{1 - \left(\frac{r \sin(\varphi)}{R} \right)^2} < \sqrt{\frac{n_c^2 - n_g^2}{n_c^2}} \quad (\text{II-29})$$

D'où

$$\sin \alpha \sqrt{1 - \left(\frac{r \sin(\varphi)}{R} \right)^2} < \sqrt{n_c^2 - n_g^2} \quad (\text{II-30})$$

Pour les rayons méridiens ($\varphi=0$) on retrouve l'inégalité. La condition de propagation définie pour les rayons non méridiens est moins restrictive que celle qui a été définie pour les rayons méridiens. Cela signifie que lorsque l'angle d'inclinaison sur la face d'entrée est supérieur à l'ouverture numérique α_{ON} , les rayons méridiens ne se propagent pas alors que les rayons non méridiens restent confinés dans le cœur. Les angles caractéristiques de ces rayons sont en effet conservés à chaque réflexion sur le dioptré cœur-gaine (β, θ). Ces rayons sortent de la fibre avec un angle par rapport à la normale à la face de sortie, égal à α .

II.5.2.1. Notion de surface utile de la fibre :

Si la face d'entrée de la fibre est entièrement illuminée par un faisceau de rayons parallèles d'angle d'indice α , nous pouvons définir la surface utile comme la portion de la surface d'entrée illuminée par des rayons qui peuvent se propager dans la fibre [14]. L'inégalité II-30 peut s'écrire :

$$r^2 \sin^2 \varphi > R^2 \left[1 - \frac{n_c^2 - n_g^2}{\sin^2 \alpha} \right] \quad (\text{II-31})$$

En définissant l'angle par :

$$\sin \varphi_0^2 = \left[1 - \frac{n_c^2 - n_g^2}{\sin \alpha^2} \right] \quad (\text{II-32})$$

On obtient :

$$r^2 \sin \varphi^2 > R^2 \sin \varphi_0^2 \quad (\text{II-33})$$

Si $\alpha < \alpha_{\text{ON}}$, tous les rayons sont propagés, la surface utile de la fibre couvre toute la face d'entrée de la fibre.

Si $\alpha > \alpha_{\text{ON}}$, seuls les rayons non méridiens qui satisfont l'inégalité sont piégés dans le cœur. La surface utile SU correspond alors à surface hachurée de la figure II-19 et se calcule géométriquement :

$$SU = 2 \left[\pi R^2 \frac{\pi - 2\varphi_0}{2\pi} - \frac{2R^2 \cos \varphi_0 \sin \varphi_0}{2} \right] = 2R^2 \left[\frac{\pi}{2} - \varphi_0 - \cos \varphi_0 \sin \varphi_0 \right] \quad (\text{II-34})$$

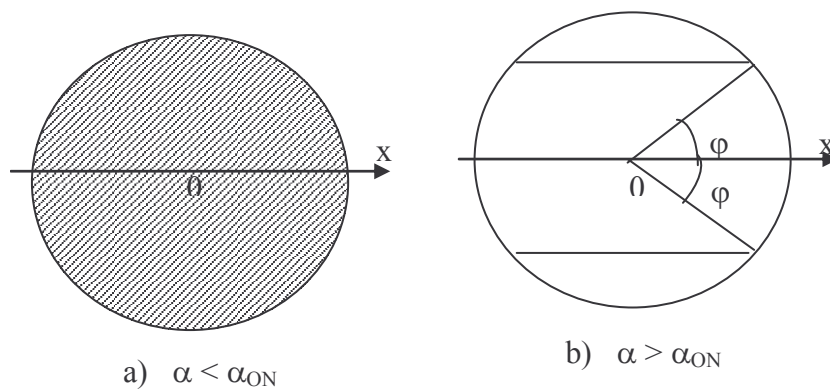


Figure II-19. Surface utile d'une fibre multimodale

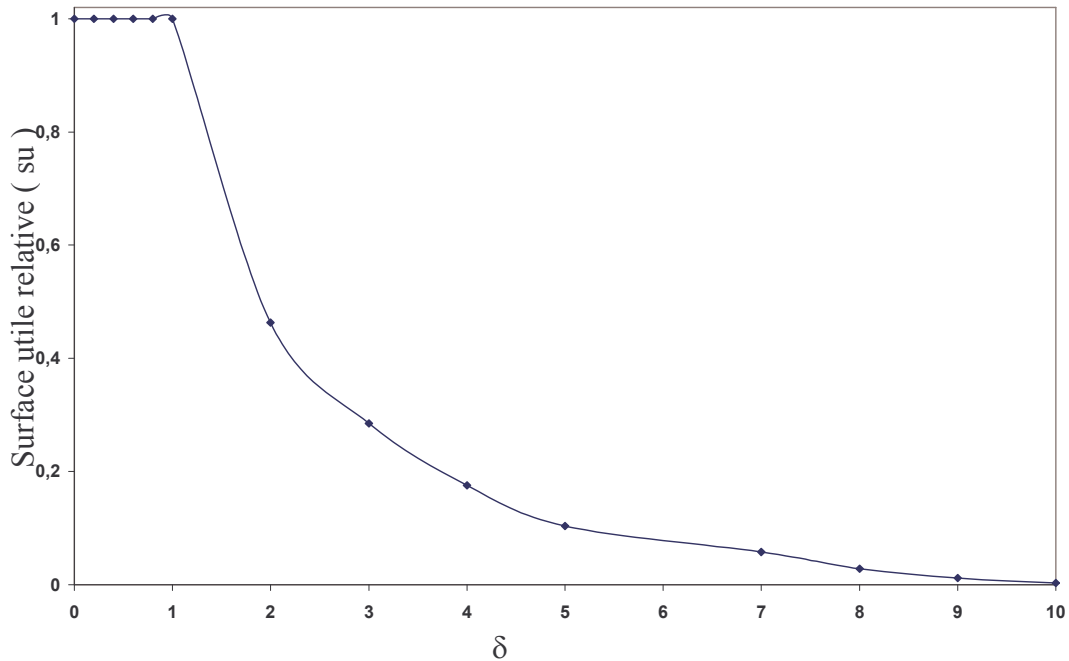


Figure II-20. Variation de la surface utile relative en fonction de δ

Cette hypothèse implique plusieurs approximations :

- Dans le calcul de la surface relative su , nous considérons que tous les rayons n'obéissant pas aux conditions de guidage par réflexions totales sur le dioptré cœur-gaine sont réfractés et ne contribuent pas à la puissance totale propagée. La puissance lumineuse propagée par ce rayon est alors multipliée par le coefficient de réflexion partiel de Fresnel élevée à la puissance k ou k est le nombre de réflexion partielles.
- Les rayons non méridiens qui correspondent à $\delta > 1$ transportent peu d'énergie et sont atténués rapidement. L'atténuation de ces rayons n'est cependant pas significative pour les distances inférieures au kilomètre, ce qui est le cas pour notre capteur.
- Les coefficients de transmission Fresnel à l'entrée et à la sortie de la fibre ainsi que le facteur sont quasiment invariables quand l'angle α reste inférieur à 25 degrés.

II.5.2.2. Modélisation des pertes cumulées :

La puissance lumineuse perdue pendant les réflexions successives à l'interface Cœur / gaine d'une fibre optique dépendra donc de la nature des matériaux utilisés et plus précisément de leur indice d'extinction. Cependant, cette atténuation peut admettre d'autres origines dérites plus haut.

Comme nous l'avons déjà signalé, quelle que soit la cause de la diffusion des rayons, ce phénomène peut se traduire par une distribution statistique de α . Nous ferons l'hypothèse que cette distribution suit une loi normale caractérisée par un écart type σ . Pour prendre en compte ce phénomène dans les calculs théoriques, il faut effectuer le produit de convolution entre cette fonction gaussienne et la fonction de surface relative $su(\delta(\alpha))$:

$$P(\alpha) = \int_{\alpha} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(\alpha-\alpha')^2}{2\sigma^2}} su(\delta(\alpha')) d\alpha' \quad (\text{II-38})$$

Ou la surface relative su est donné par l'équation II-37.

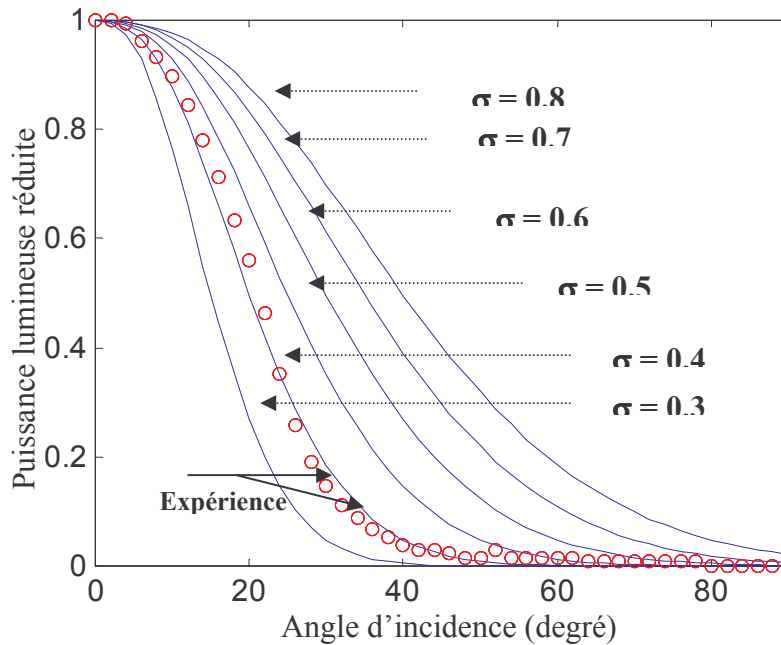


Figure II-21. Comparaison de distribution angulaire calculée pour différentes valeurs d'écart type avec les données expérimentale pour une fibre PCS ($n_c=1.457, n_g=1.405$).

Le calcul analytique de $P(\alpha)$ pour un angle α donné n'est pas possible. Nous avons donc effectué un calcul numérique en remplaçant l'intégral par une sommation finie. On a utilisé la méthode de Simpson. Les résultats expérimentaux de la puissance lumineuse transmise dans une fibre optique en silice ($n_c=1.457$ et $n_g=1.405$) ont été comparés avec la loi normale à divers valeurs d'écart type σ (figure II-21). Plusieurs observations importantes peuvent être faites :

- le modèle numérique est en accord avec l'expérience pour un écart type égal à 0.4 degré,
- la puissance lumineuse calculée commence à diminuer pour des valeurs de α (en radian) inférieures à α_{ON} et ceci d'autant plus que σ est important,
- la pente de la courbe de $P(\alpha)$ pour des valeurs de α supérieures à α_{ON} est d'autant moins forte que σ est grand.

Les deux dernières remarques peuvent être interprétées de la manière suivante. Compte tenu de la diffusion, une certaine fraction des rayons incidents correspond à des angles supérieurs à α_{ON} qui peuvent se réfracter dans la gaine, d'où une perte de puissance lumineuse par rapport au cas idéal. De même, si l'on tient compte de la diffusion, quand l'angle d'incidence des rayons est supérieur à α_{ON} , certains rayons à l'intérieur de la fibre correspondent à une incidence supérieure à α_{ON} et peuvent se propager. Il en résulte un gain de puissance par rapport au cas idéal et une diminution de la pente du graphe de théorique de $P(\alpha)$.

II.6. Conclusion

Dans ce chapitre, en se basant sur la méthode géométrique, on a étudié deux approches. Une approche directe qui consiste à s'attaquer directement au problème et de modéliser ainsi les phénomènes d'atténuations de la lumière. Pour la deuxième approche, la diffusion de lumière est décrite par une loi normale. Donc, l'atténuation de lumière est quantifiée. Les deux modèles sont validés par l'expérience et la cohérence est très bonne.

Bibliographie :

- [1]G. Chartier, Manuel d'optique, Paris : Hermes, 1997. 675p.
- [2]Hervé HAQUIN, Thèse de l'UNIVERSITE DE RENNES 1 (2003)
- [3]Pascal PUECH, Cours d'optique, version 1 (2002)
- [4] R. Kherrat, Thèse de l'Ecole Centrale de Lyon (1996)
- [5]A. Abdelghani , J.M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, M. Lacroix, H. Gagnaire, C. Veillas, B. Berkova, M. Chomat, V. Matejec, Sensors and Actuators, B, 44, 173 (1997)
- [6]W.B. Lin, J.M. Chovelon, M. Lacroix, N. Jaffrezic-Renault., Japanese Journal Applied Physics 39(9AB), L936-L93 (2000)
- [7] G. Asch et al., Les capteurs en instrumentation industrielle, Dunod, Paris (1991)
- [8] Yoann Jestin, Thèse de l'université de Maine (2002)
- [9] M. Born and E. Wolf, Principles of optics. Pergamon : Pergamon, 1959.
- [10] Sh. A. Furman and A. V. tikhonranov, Basic of Optics of multilayer systems. Editions Frontière, 1992. 242p.
- [11]Emmanuel Chailleux, Thèse de l'Ecole Centrale de Lyon (2001)
- [12] Kapany, Fiber optics, Academic Press (1967)
- [13]A. Cozanet, M. Treheux, Applied optics, 14 (1975) 1345-1350
- [14]C. Ronot, Thèse de l'Ecole Centrale de Lyon (19998)

CHAPITRE III

FONCTIONNALISATION

CHIMIQUE DU CAPTEUR

III.1. Capteurs chimiques à fibre optique

III.1.1. Introduction :

La fibre utilisée dans cette application est constituée d'un cœur en silice, d'une gaine optique en silicone et d'un revêtement en polyméthacrylate. L'élément sensible du capteur à fibre optique est une gaine de polymère spécifique que l'on dépose sur la partie dénudée de la fibre. La fibre ainsi fonctionnalisée va permettre la détection de gaz ou de vapeurs chimiques [1, 2].

La fonctionnalisation du transducteur se déroule en deux étapes :

- Une première étape dite silanisation qui consiste à modifier l'état de surface de la silice par rupture des ponts siloxanes (Si-O-Si) situés à la surface de la silice, des sites silanols (Si-O-Si) possédant une très grande réactivité. Les sites ainsi activés vont favoriser la fixation du polymère sensible hydrophobe.
- La seconde étape est de choisir un polymère spécifique capable de jouer le rôle de la gaine optique tout en manifestant une grande affinité pour l'espèce chimique que l'on souhaite détecter.

III.1.2. Silanisation de la silice :

La silice est un support très utilisé dans les domaines de catalyse, de chromatographie, etc.

La surface de silice est constituée de :

- Ponts siloxanes : Si-O-Si
- Sites silanols : Si-OH

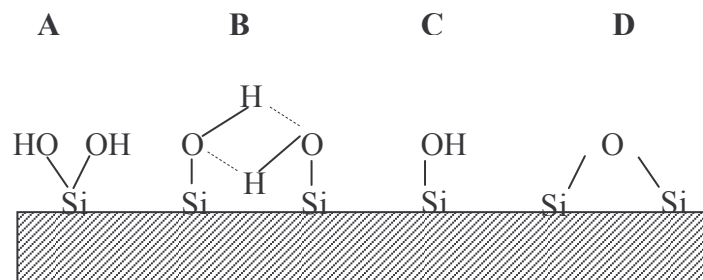


Figure III-1. Surface de silice

Avec :

A : silanols germinaux

B : silanols vicinaux

C : silanols isolés

D : ponts siloxanes

Les raies d'absorption IR sont attribuées aux types de sites silanols suivants (Tableau III-1).

Types de OH	Absorption IR
Isolés (C)	3745-3750 cm^{-1}
Vicinaux (B)	3650-3660 cm^{-1}
Liés par liaison	3540-3550 cm^{-1}
Eau	3400-3500 cm^{-1}

Tableau III-7. Différents groupes OH présents à la surface de la silice et leurs raies d'absorption en IR

La surface de la silice est donc constituée de ponts siloxanes (Si-O-Si) et de sites silanols (Si-OH).

Pour rompre les ponts siloxanes, il est nécessaire d'utiliser un acide fort. Dans le cas de l'acide sulfurique, la réaction avec les ponts siloxanes est la suivante, figure III-2 :

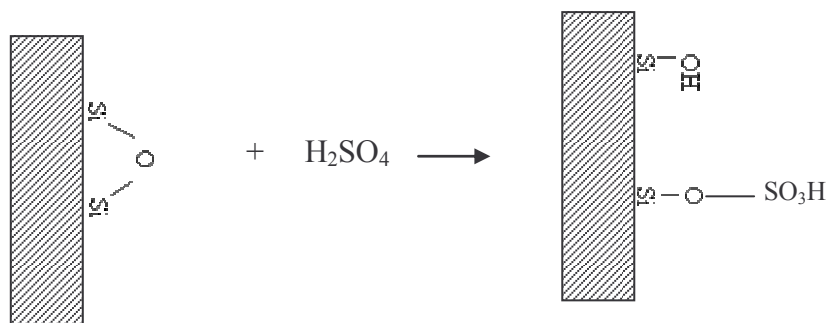


Figure III-2. Attaque par l'acide sulfurique

Les fibres de silice que nous utilisons présentent une très faible teneur en silanols. Il faut donc générer par trempage dans une solution sulfochromique (acide sulfurique avec bichromate de potassium).

Cette opération a le double avantage de nettoyer la surface et de créer des sites silanols.

III.1.3. Préparation de la fibre optique:

Les fibres commerciales de la société Quartz et Silice que nous avons utilisées dans la plupart de nos essais sont des fibres d'ouverture numérique 0.378, le cœur est en silice d'indice 1.457 et la gaine en silicone d'indice 1.405. La fibre doit d'abord être débarrassée de son revêtement mécanique en polyméthacrylate. Cette opération est effectuée avec un scalpel et définit la longueur de la zone sensible. La gaine optique en silicone ne peut être ôtée de la même manière, car un objet métallique peut altérer la qualité de la surface du cœur, augmenter la diffusion de la lumière et ainsi diminuer la sensibilité du capteur. Nous avons eu recours à une dissolution de la gaine optique dans un mélange sulfochromique. Même avec cette méthode, il reste toujours de la gaine optique, il suffit alors de gratter doucement avec l'ongle, et de vérifier chaque fois s'il reste des traces de la gaine avec le microscope optique. La surface ainsi dénudée est soigneusement rincée et nettoyée avec de l'éthanol et de l'acétone.

La face d'entrée et la face de sortie de la fibre doivent être parfaitement planes car l'incidence de chaque rayon du faisceau collimaté doit être identique quel que soit son point d'impact sur la face d'entrée. Pour cela, la fibre est clivée avec un cliveur spécial. De plus, les deux extrémités subissent un polissage avec des papiers à polissage diamantés de différents diamètres (12 μ m, 3 μ m et 0.3 μ m). Avant l'utilisation, les extrémités de fibre de fibre sont nettoyées à l'éthanol et à l'acétone.

III.1.4. Préparation du mélange sulfochromique :

- ✓ Dissolution de bichromate de potassium, sous agitation magnétique, jusqu'à saturation, dans 10 cm³ d'eau ultra pure.
- ✓ Prélèvement de 1 cm³ de cette solution à laquelle on ajoute progressivement 10 cm³ d'acide sulfurique pur de qualité analytique.

Ce fort pouvoir oxydant du mélange sulfochromique permet de détruire toute liaison organique et de dissoudre la gaine silicone. Après rinçage avec l'acétone ou l'éthanol, la surface en silice est exempte de toute trace organique. L'hydroxylation de la surface du cœur provoquée par la forte acidité augmente aussi la réactivité de la silice vis-à-vis de greffons éventuels.

III.1.5. Gaines polymériques sensibles :

III.1.5.1. Caractéristiques générales :

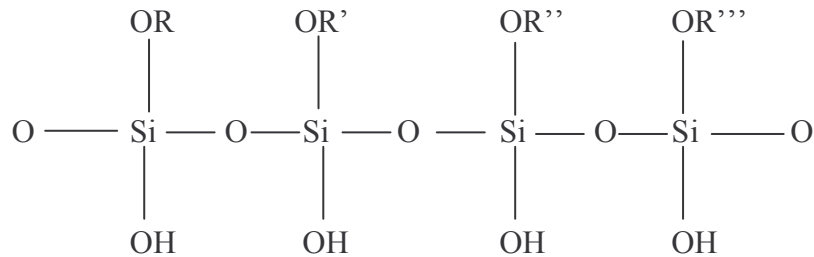
Au vu des informations recueillies au cours de la recherche bibliographique [2, 3, 4], nous avons dégagé un cahier de charges des polymères dont le rôle est de sensibiliser la fibre au gaz à détecter.

Le polymère ou la famille de polymères doit :

- Etre transparent et homogène : au cours de la propagation de la lumière dans une fibre, une partie de l'énergie pénètre dans la gaine optique. Celle-ci doit donc posséder les mêmes propriétés de transparence que le cœur. De plus, la diffusion de la lumière au cours de sa propagation diminue la sensibilité du capteur, d'où la nécessité d'obtenir un matériau homogène.
- Avoir un indice de réfraction proche de celui de la silice ou de la gaine
- Bien adhérer à la surface de la silice et ne pas présenter d'inhomogénéité à l'interface cœur gaine afin d'éviter toute diffusion de la lumière.
- Etre élastomère : la détection est favorisée par une viscosité moyenne du polymère.
- Contenir les groupements chimiques susceptibles de capter et de solubiliser les molécules à détecter : l'absorption du gaz dans le polymère dépend en effet de la diffusion du produit et de sa solubilisation favorisée par l'affinité chimique entre le gaz et les fonctions portées par le polymère. De plus l'arrivée du gaz peut provoquer une variation de polarisabilité électrique des fonctions constituant le polymère.

III.1.5.2. Généralités sur les hétéropolysiloxanes (HPS)

Initialement, les polysiloxanes constituaient un matériau de base pour les revêtements de métaux anticorrosion, résistants à l'abrasion et aux rayures. Leur champ d'application a été étendu à l'obtention de matériaux fonctionnalisés tels que des membranes, des plans optiques, des guides d'ondes et des lentilles de contact. Par suite, l'utilisation des HPS s'est étendue au domaine des capteurs chimiques. Les HPS sont utilisés comme membranes sélectives dans des capteurs chimiques utilisant des phénomènes de transductions différents : microbalances, capteurs capacitifs et calorimétriques. Depuis quelques années, ces membranes sont introduites dans le domaine des capteurs optiques. Ces HPS peuvent être classés comme des polymères silicones, contenant des fonctions chimiques susceptibles d'être greffées sur la silice. La squelette de base de ces composés est un enchaînement siloxane Si-O-Si. Des groupements organiques latéraux R, R', R'' et R''' branchés sur l'atome de silicium, apportent une modification chimique au réseau, particulièrement intéressante dans le cadre de l'élaboration d'un matériau mixte.



Enchaînement typique des hétéropolysiloxanes

III.1.5.3. Polymères hétéropolysiloxanes commercialisés

Compte tenu des résultats exposés précédemment, l'indice du polymère doit être compris entre l'indice de la silice et celui de la gaine optique. Abdelghani [4] s'est intéressé au Poly-3,3,3-fluoropropyl-methylsiloxane, d'indice 1,381 et le poly-3,3,3-trifluoropropyl-methylsiloxane 50% dimethylsiloxane copolymère d'indice 1,387.

III.1.5.4. Dépôt de polymère sur la zone sensible de fibre

Parmi les grands problèmes rencontrés dans la préparation des capteurs, le dépôt du polymère n'a pas été facile à résoudre. Étant donnée la structure cylindrique de la fibre et la position centrale de la partie sensible du capteur, plusieurs techniques ont été utilisées. La technique de « dip-coating » est l'une des méthodes les plus utilisées. Elle permet d'avoir un dépôt homogène. C'est cette méthode que nous avons utilisée (cf. chapitres VI et VII).

D'autres auteurs ont utilisé la méthode de la goutte [3], qui consiste à déposer une goutte de polymère à l'aide d'une pipette pasteur sur la partie sensible de la fibre. L'inconvénient majeur de cette technique c'est l'inhomogénéité du dépôt. Des capteurs ont été réalisés par cette technique. Les courbes expérimentales obtenues avec le polymère seul et avec le mélange éthylène-glycol sont différentes [4]. Pour améliorer la technique de dépôt, une pipette pasteur est bouchée à une extrémité avec du silicone. Le polymère versé sur une certaine hauteur permettant de couvrir la partie sensible du capteur. La fibre est immergée dans la pipette pasteur pendant trois heures. Cette méthode est plus efficace que la précédente. L'épaisseur est estimée à 15µm par microscopie optique.

III.2. Capteurs de corrosion :

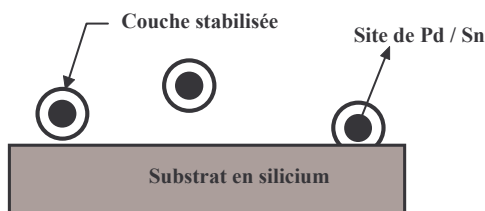
Pour les capteurs de corrosion, la membrane sensible est un film métallique déposé sur la partie sensible du capteur à fibre optique. Ensuite, le capteur est mis dans une solution corrosive. Dès que la corrosion persiste, une partie de la gaine métallique s'enlève et le cœur de la fibre se trouve en contact direct avec la solution. Le signal optique change et la corrosion est détectée [5, 6] (cf. chapitres IV et V).

III.2.1. Dépôt chimique de cuivre :

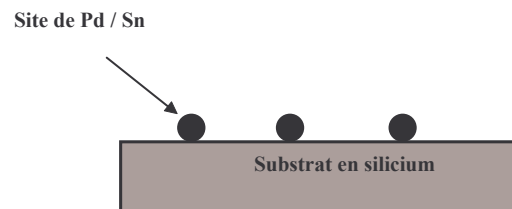
Le cœur de la fibre est en silice. Le dépôt chimique direct du cuivre sur le cœur est impossible. Donc pour réaliser le dépôt, on dépose d'abord une couche de palladium entre le cœur et la couche métallique qu'on veut déposer. Le dépôt de la couche métallique se fait alors en quatre étapes comme le montre la figure III-3 [7, 8, 9]:

- Etape d'activation de la surface: la première étape consiste à immerger la partie sensible du capteur dans une solution colloïdale de Pd /Sn pendant 20 minutes,
- Accélération de l'activation : qui consiste à immerger la fibre dans une solution d'acide chlorhydrique de 1N pendant quelques minutes pour faire apparaître les sites actifs sur lesquels va se déposer le cuivre,
- La troisième étape consiste amorcer le dépôt de cuivre en introduisant la surface activée dans une solution de cuivre saturée. Le cuivre va se déposer sur les sites actifs et constitue le germe de dépôt.
- Enfin, le dépôt de cuivre se propage sur toute la surface active.

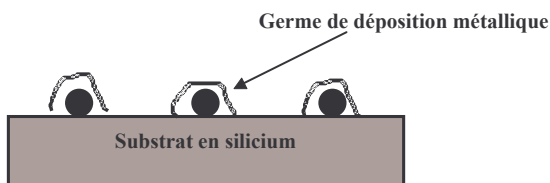
Etape d'activation : adsorption du colloïdale Pd/Sn



Etape d'accélération



Etape d'initiation de dépôt de cuivre



Etape finale: dépôt métallique

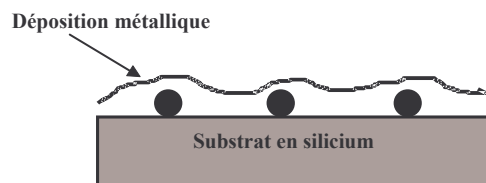


Figure III-3. Etapes du dépôt chimique de cuivre.

III.2.2. Méthode d'évaporation thermique:

Une fois la fibre optique dénudée dans sa partie centrale sur une longueur de 5 cm, la zone dénudée est nettoyée parfaitement avec des solutions successives d'acétone, d'éthanol et d'eau désionisée. La fibre est ensuite introduite dans une machine d'évaporation thermique sous vide (figure III-4).

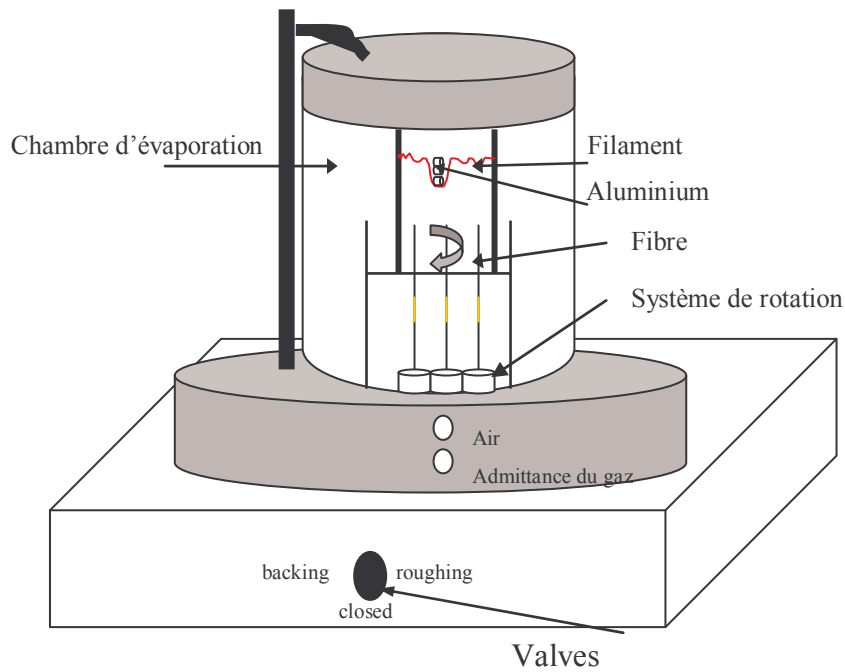


Figure III-4. Evaporateur thermique

Un système mécanique permet la rotation de la fibre durant la phase de dépôt pour obtenir un film homogène. La configuration de l'évaporateur limite la longueur totale de la fibre à 25 cm et la longueur de la zone sensible à 8 cm.

L'évaporation de métal (l'aluminium est pris comme exemple) est réalisée sous une pression d'environ 10^{-7} atmosphère, dans une enceinte en verre, la fibre (substrat) est placée juste en face du creuset rempli d'évaporat (poudre ou barrettes métalliques). Le creuset est chauffé à plus de 1000°C , suivant la nature de la substance à évaporer; il y a alors ébullition puis évaporation du métal qui se dépose sur la zone dénudée de la fibre et sur les parois intérieures de l'enceinte de travail. L'épaisseur d'aluminium déposée est déterminée par la quantité d'aluminium évaporée ainsi que par l'intensité électrique chauffant le creuset rempli d'évaporat. Des vérifications d'épaisseur réalisées sur des lamelles en verre introduites et mises à proximité de la zone sensible ont montré une très grande reproductibilité des dépôts et une très bonne appréciation de l'épaisseur. Des tests ont en effet été effectués avec un profilomètre (Dektak).

III.3. Détermination du point de fonctionnement du capteur :

Cette opération est nécessaire pour définir les conditions expérimentales afin d'obtenir la meilleure sensibilité du capteur. Il s'agit en fait de choisir l'angle d'incidence du faisceau collimaté sur la face d'entrée de la fibre. Un milieu dont on peut aisément changer l'indice de réfraction entre 1.405 et 1.457 est un mélange liquide eau/triéthylène glycol. La variation d'indice provoqué par un changement des proportions du mélange. Le mélange doit être transparent pour s'affranchir des variations de la puissance lumineuse propagée par absorption d'ondes évanescentes. Il doit aussi être homogène, miscible et inerte.

Nous avons choisi d'utiliser des mélanges eau/triéthylène glycol car ses molécules hydrocarbonées peuvent être dissoutes dans l'eau sans ionisation ou changement d'état chimique qui ferait varier leur fraction molaire [2].

Ensuite, a été mené un ensemble d'expériences qu'on peut nommer étalonnage qui consiste à enregistrer les courbes $P(\alpha)$ lorsque la fibre est immergée dans des solutions liquides d'indice variable. On obtient ainsi le réseau de courbes présenté sur la figure III-5.

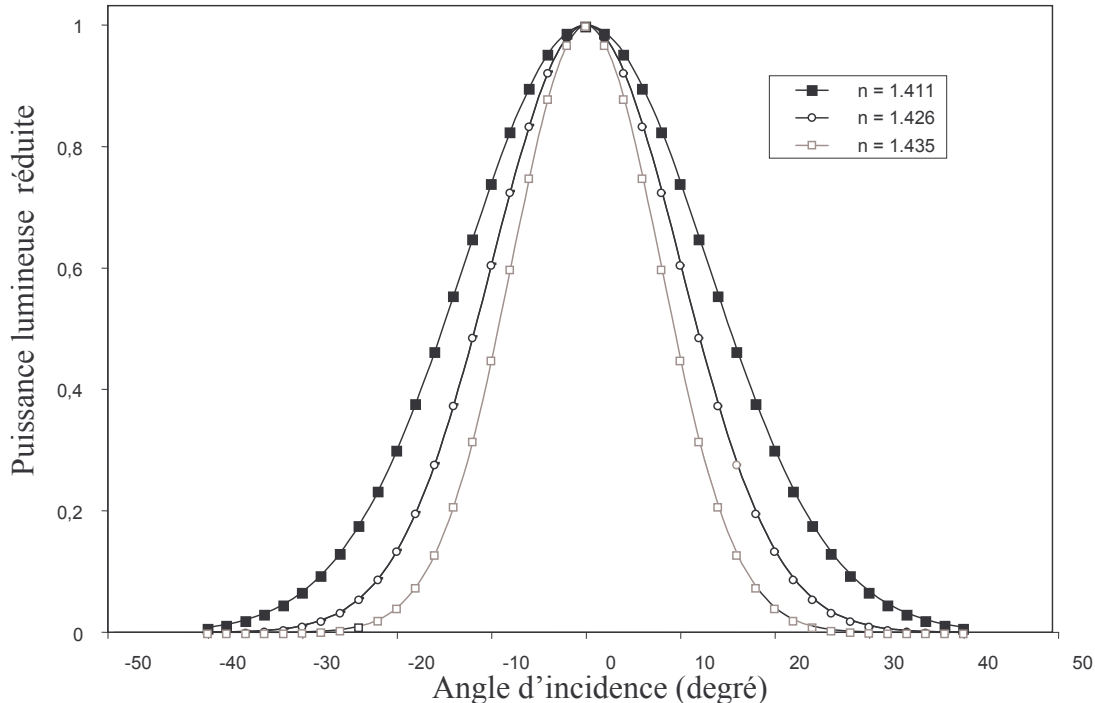


Figure III-5. Courbes expérimentales $P(\alpha)$ obtenues avec des mélanges eau/triéthylène glycol d'indices différents

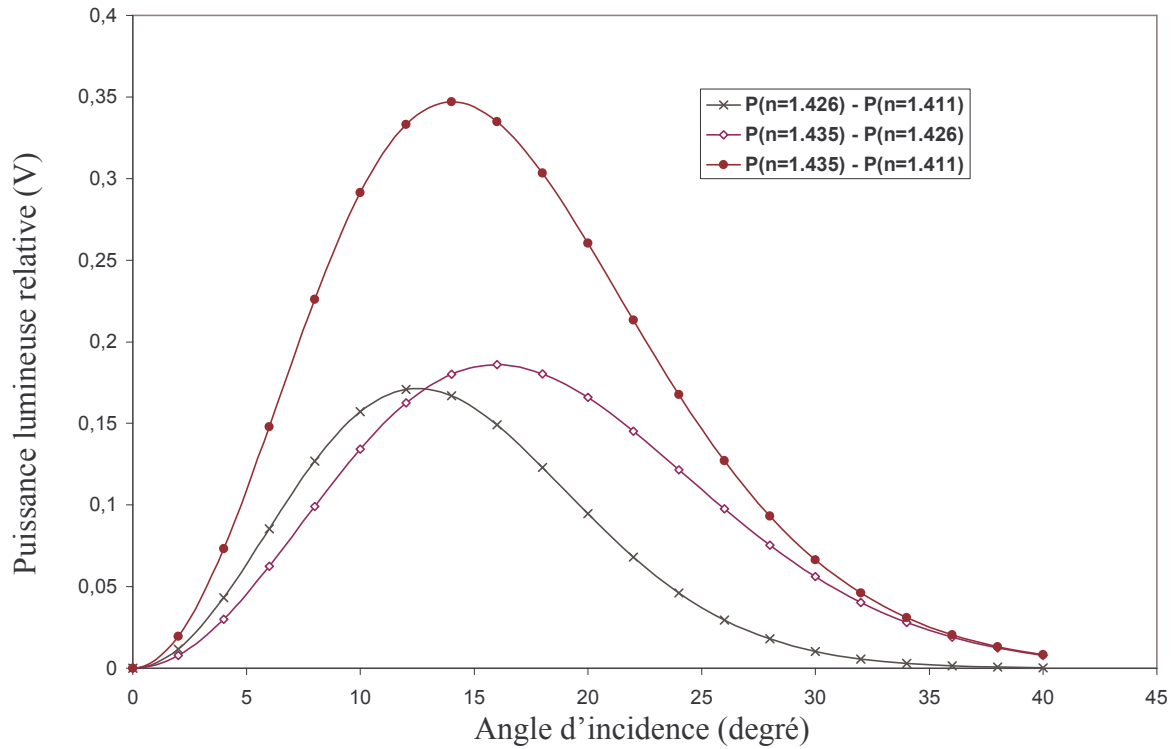


Figure III-6. Angle sensible du capteur à fibre optique

L'angle sensible est entre 12° et 15° , comme le montre la figure III-6. Par contre dans plusieurs cas réels comme le suivi de la corrosion par exemple, l'angle sensible ne dépasse pas 12° .

Bibliographie :

- [1] C. Ronot, Thèse de l'Ecole Centrale de Lyon (1998)
- [2] M. Archenault, H. Gagnaire, J.P. Goure, N. Jaffrezic-Renault, *Sens. Actuators, B* 5 (1991) 173–179.
- [3] R. Kherrat, Thèse de l'Ecole Centrale de Lyon (1996)
- [4] A. Abdalghani, Thèse de l'Ecole Centrale de Lyon (1992)
- [5] M. Benounis, N. Jaffrezic-Renault, G. Stremmsdoerfer, R. Kherrat, *Sensors and Actuators B* 90 (2003) 90–97
- [6] M. Benounis, N. Jaffrezic-Renault, *Sensors and Actuators B* 90 (2004) 1–8
- [7] J.R. Martin, E. Queau, G. Stremmsdoerfer in: 184th Meeting of Electrochemical Society, Honolulu, Hawaii, 1993.
- [8] F.A. Lowenheim, *Modern electroplating*, third ed., Wiley/Interscience, 1974.
- [9] M. Froment, E. Queau, J.R. Martin, G. Stremmsdoerfer, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3373–3377.

CHAPITRE IV

SUIVI IN SITU DE CORROSION DE

CUIVRE PAR CAPTEUR A FIBRE

OPTIQUE

Résumé :

La dégradation par corrosion des structures métalliques est un problème persistant, en particulier les structures exposées à des environnements corrosifs [1-6]. Malheureusement, la corrosion est un phénomène que l'on ne peut que détecter.

Par ce fait, une forte demande de suivi in situ de corrosion existe. Des travaux ont montré qu'il était possible d'intégrer des fibres optiques dans des structures métalliques sans modification significative des propriétés mécaniques, et qu'elles pourraient donner une bonne indication de l'état de corrosion et réduire ainsi le coût d'entretien.

L'objectif du présent chapitre consiste à développer et à tester des capteurs à fibre optique de corrosion dont la partie sensible est couverte par une couche métallique de cuivre. Le test est réalisé par le couplage de deux méthodes : la méthode optique et la méthode électrochimique. L'idée est originale, elle consiste à coupler ces deux méthodes en corrélant les paramètres décrivant le processus optique et ceux qui décrivent le processus électrochimique. Cette approche permet d'avoir une idée plus précise sur le pourcentage de surface corrodée.

Ce couplage montre que la dégradation de la surface métallique de cuivre par corrosion est uniforme, pour les acides faibles. On a montré que le capteur fabriqué est sensible pour des concentrations d'acide élevées. Ceci a été détecté par les mesures électrochimiques et confirmé par les tests optiques.

Elaboration and standardization of an optical fibre corrosion sensor based on an electroless deposit of copper

M. Benounis^{a,b}, N. Jaffrezic-Renault^{a,*}, G. Stremstoerfer^a, R. Kherrat^b

^aLaboratory of Engineering and Functionalization of Surfaces, UMR CNRS 5621, Ecole Centrale de Lyon, BP 163, 69134 Ecully Cedex, France

^bLaboratory of Physicochemistry of Interfaces, Annaba University, BP 139, Oued Kouba, Annaba, Algeria

Abstract

The goal of our present work is to develop and test an optical fibre corrosion sensor (OFCS) fabricated by an electroless copper film deposition onto an optical fibre core within the sensing region. In our case, corrosion monitoring was carried out by two methods: optical and electrochemical methods. The idea consists is to couple these two methods by correlating the parameters describing the optical detection and those which describe the electrochemical corrosion process. This approach, once is carried out, makes it possible to gain more precise information on degradation within hidden parts of metallic structures.

Keywords: Optical fibre sensor; Corrosion; Potentiometric detection

IV.1. Introduction

Degradation by corrosion of industrial plants or other types of metallic structure is a persistent problem, which at best can only be contained but never totally eliminated. Thus, a strong demand for in situ monitoring of corrosion exists. Hidden sensors included in structures, which could give an early indication of corrosion without significant disassembly, could reduce the cost of maintenance. Sensors based on optical fibres are good for this purpose due to their small diameter (<1 mm), to their flexibility and to the feasibility of remote sensing.

Previous works present different examples of the use of optical fibres for in situ monitoring of the durability of materials and structures. An uncladded optical fibre can be used to follow the life cycle of a composite material by monitoring the variation of the refractive index of the resin matrix [7]. Metallised optical fibres have been developed in order to monitor corrosion in aeronautical structures [8]. In reference [9], is reported the research on optical fibre corrosion sensors (OFCSs) fabricated by electroplating an Fe–C alloy film onto an optical fibre core within the sensing region. In our laboratory, [10] we demonstrated the feasibility of an optical fibre corrosion sensor when the sensing region of the optical fibre was metallised with an electroless nickel–phosphorus deposit. In these papers concerning OFCS, it was shown that an optical signal (optical power transmitted P) varies when metal is corroded, however, the optical signal was not analysed, no relation was shown between this variation and the rate and type of corrosion of the metal.

This paper deals with an optical fibre corrosion sensor metallised with copper. The objective of the work is to relate the variation of an optical signal (in connection with P versus α , angle of incidence) with the rate and type of corrosion of copper in acidic media. This optical fibre corrosion sensor was fabricated by electroless copper plating onto an optical fibre core within the sensing region. A change in the concentration of corrosion products in acidic solution can also be determined by a simple measurement of the electrochemical potential of a platinum electrode, after standardization.

IV.2. Experimental and principles

IV.2.1. Preparation of the metallised fibres

In our experiments, the fibres used were PCS fibres provided by Quartz and Silica Company with a core diameter of 400 μm . The numerical aperture of this PCS fibre is $\sin \alpha_{\text{NA}} = 0.48$ with $\alpha_{\text{NA}} = 28.58^\circ$. When the injection angle of the light is less than the value of α_{NA} , total internal reflection occurs without any light reflecting out of the core. The original silicone cladding was removed mechanically from the central part of the fibre over 5 cm length. Then the core was cleaned with sulfo-chromic acid. This stripped part which was the sensing part of the sensor, had a metal film (copper in our case) deposited on it. The total internal reflection boundary disappears at that point, and the light propagating in the core of this fibre is mostly absorbed by the metal cladding and therefore is rapidly attenuated along the length of this new cladding fibre.

This metallisation was performed following a procedure in five steps [10]:

1. Sulfo-chromic treatment, and washing with deionised water.
2. Immersion in a 1 M H_2SO_4 solution, at room temperature for 12 min.
3. Immersion in a colloidal solution Pd/Sn for 20 min [11].
4. Immersion in 1N hydrochloric acid solution for few minutes.
5. Rinsing in deionised water.

The electroless copper plating was performed by immersion of the sensitive part of the fibre in an electroless copper bath for 20 min at room temperature, the reducing agent was formaldehyde [12].

IV.2.2. Measurement set-up

The metallised part of the fibre was maintained in contact with an agitated aqueous solution with a fixed concentration of nitric acid. The fibre was placed between a laser diode (ILEE, LD A02, 2 mW, 670 nm) and a silicon photodiode (TELEFUNKEN S135P) with a surface of 16 mm^2 (cf. Figure IV-1). The laser source is mounted on a rotary stage moved with a step motor, controlled with a computer. The minimal step is about 0.038 and

the angle of incidence α can be fixed with an accuracy of 10^{-3} degree. The transmitted light power was measured according to the angle of incidence, data being acquired with a computer. In parallel, two electrodes (silver/silver chloride reference electrode and a platinum electrode) were placed in an aqueous solution to detect the change in the electrochemical potential due to the variation of Cu^{+2} ionic concentration in solution.

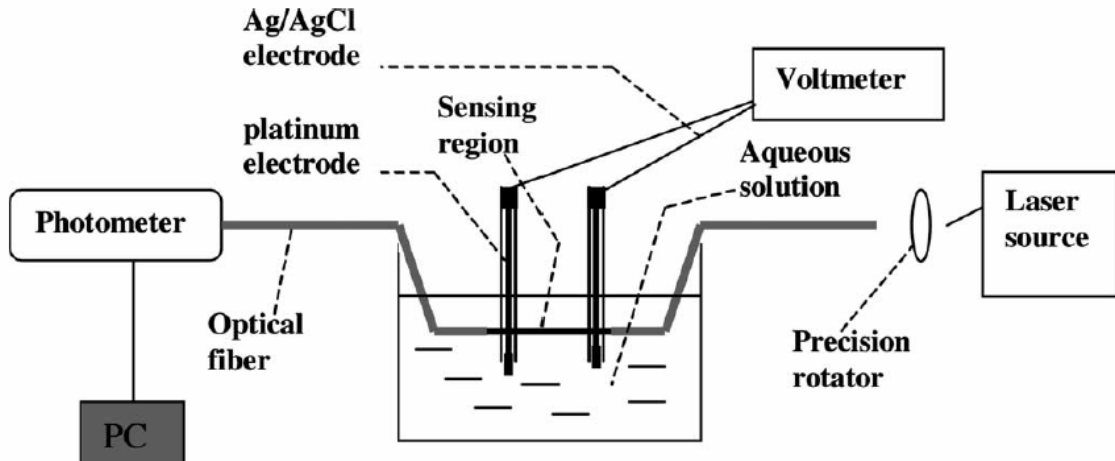


Figure IV-1. Experimental set-up

IV.2.3. Fitting of the normalized light power transmitted

The normalized light power transmitted, $P(\alpha)$ can be fitted by a normal law with a gap s , according to the following expression obtained by the convolution product of the Gaussian function and the expression of the useful relative surface, su [13]:

$$P(\alpha) = \int_{\alpha} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(\alpha-\alpha')^2}{2\sigma^2}} su(\delta(\alpha')) d\alpha'$$

Where

$$su = 1 - \frac{2}{\pi} \left[\text{Arc cos} \frac{1}{\delta} + \frac{1}{\delta} \left(1 - \frac{1}{\delta^2} \right)^{1/2} \right]$$

su is the useful relative surface defined as the portion of the entrance surface illuminated by rays that can propagate along the fibre with :

$$\frac{1}{\delta^2} = \cos^2 \varphi_0 = \frac{n_c^2 - n_g^2}{\sin^2 \alpha}$$

n_c and n_g being respectively the refractive indices of core and cladding.

As an example, a normalized experimental $P(\alpha)$ curve, fitted with a normal law with different values of σ , is presented in Figure IV-2. The best fitting is obtained with $\sigma = 0.4\alpha$. The best way to describe this type of law is to refer to the following statistical parameters: inflection point and full width at half-maximum. For any optical measurement, $P(\alpha)$ curves was registered and the angle corresponding to the inflection point of each normalized curve was determined.

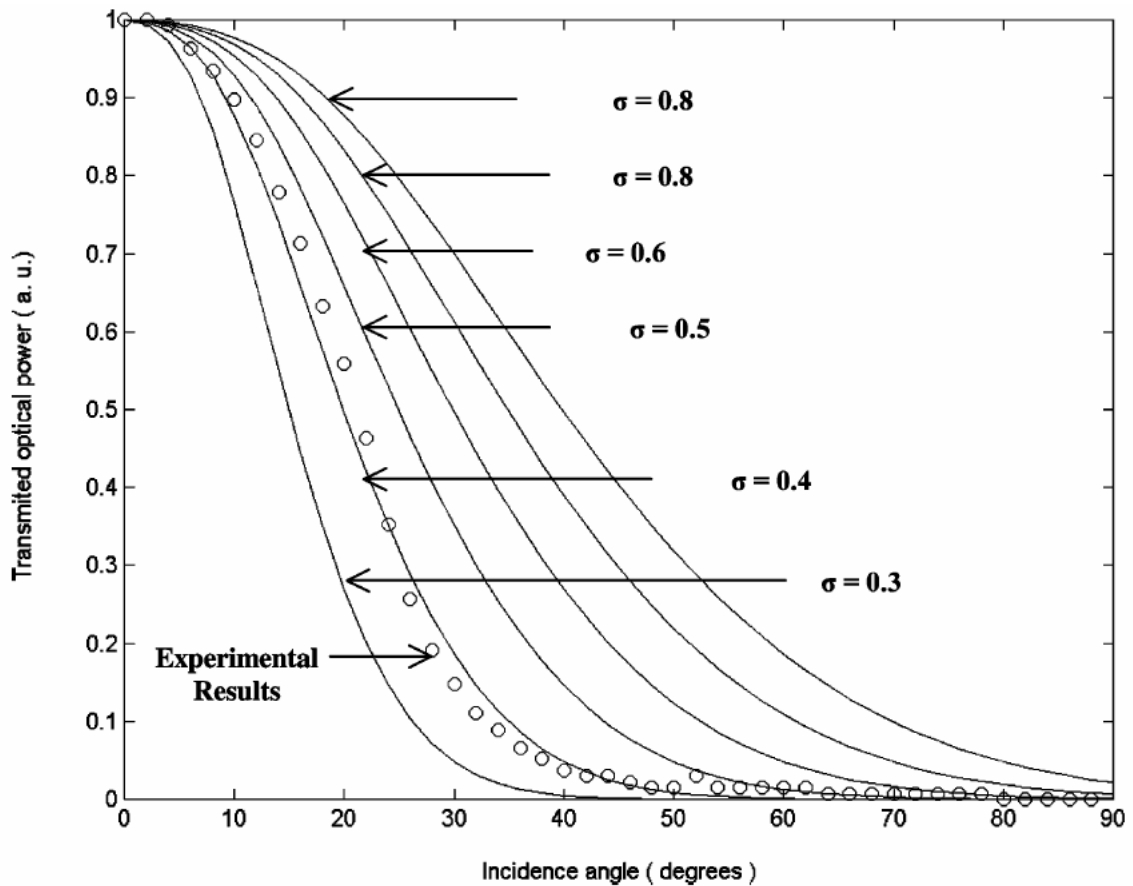


Figure IV-2. Fitting of the normalized light power transmitted vs. the incidence angle for a fibre ($n_c=1.457$ and $n_g=1.405$), with a normal law, for different values of σ

IV.3. Results

IV.3.1. Kinetics of electroless deposition

In the first place, we wanted to follow the kinetics of copper deposition on the uncladded part of a fibre. After an activation phase, no modification of the optical signal was observed because the thickness of the adsorbed Pd–Sn colloids is few nanometers [14]. In Figure IV-3, the different $P(\alpha)$ curves registered at different times of copper deposition are collected. In Figure IV-4, we report the evolution of the inflection point throughout the deposition process. It decreases quickly up to a limit value of 3.8° after 3 min. At this time, the sensing region is completely coated by a copper film and the light propagation in the fibre core is mostly absorbed by the copper cladding and there is significant attenuation of the higher order modes through the metallised area leading to a drastic decrease of the numerical aperture.

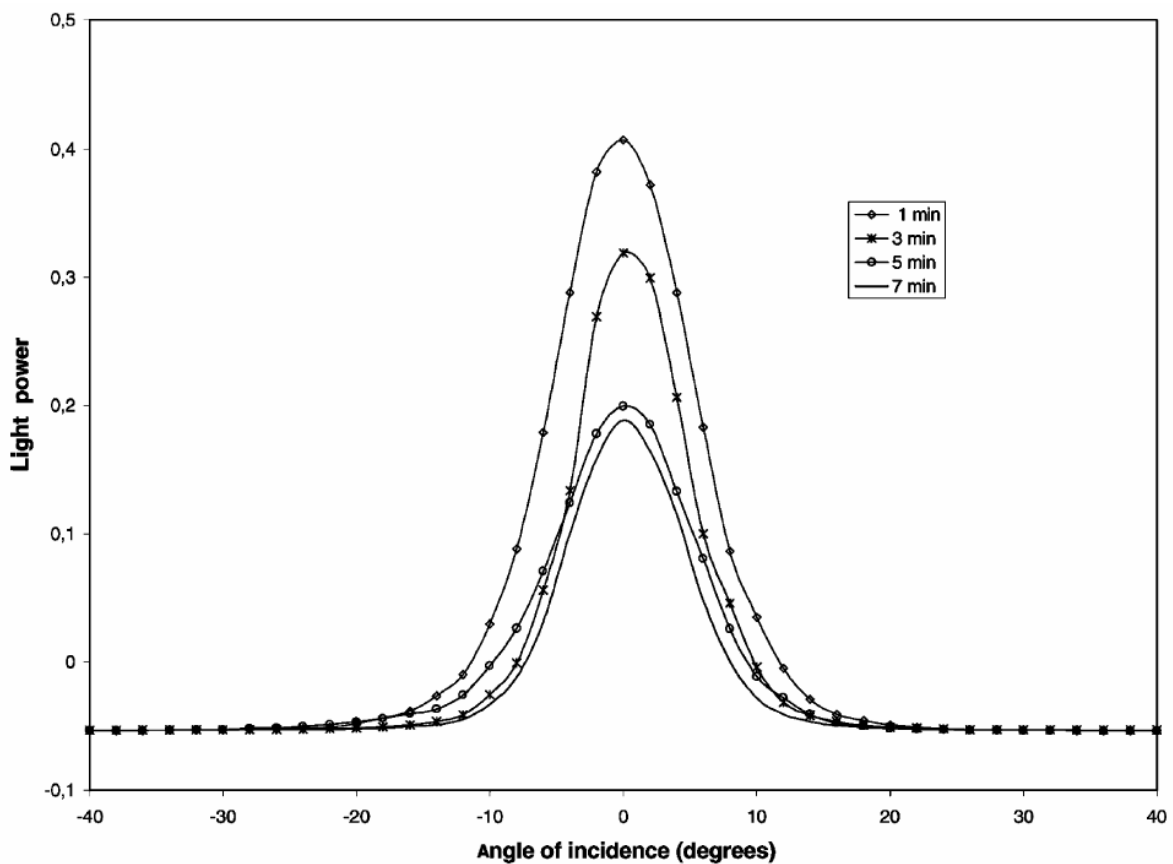


Figure IV-3. $P(\alpha)$ curves obtained during copper deposition

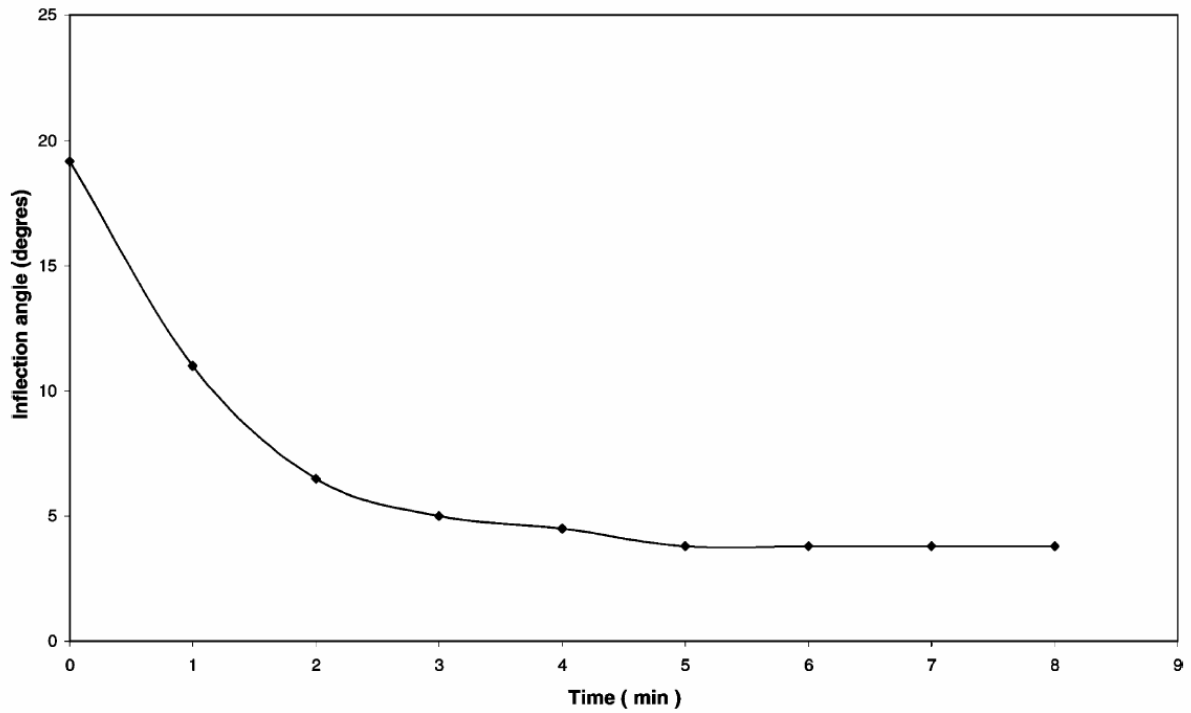


Figure IV-4. Optical follow-up of kinetics of copper deposition on optical fibre sensitive part

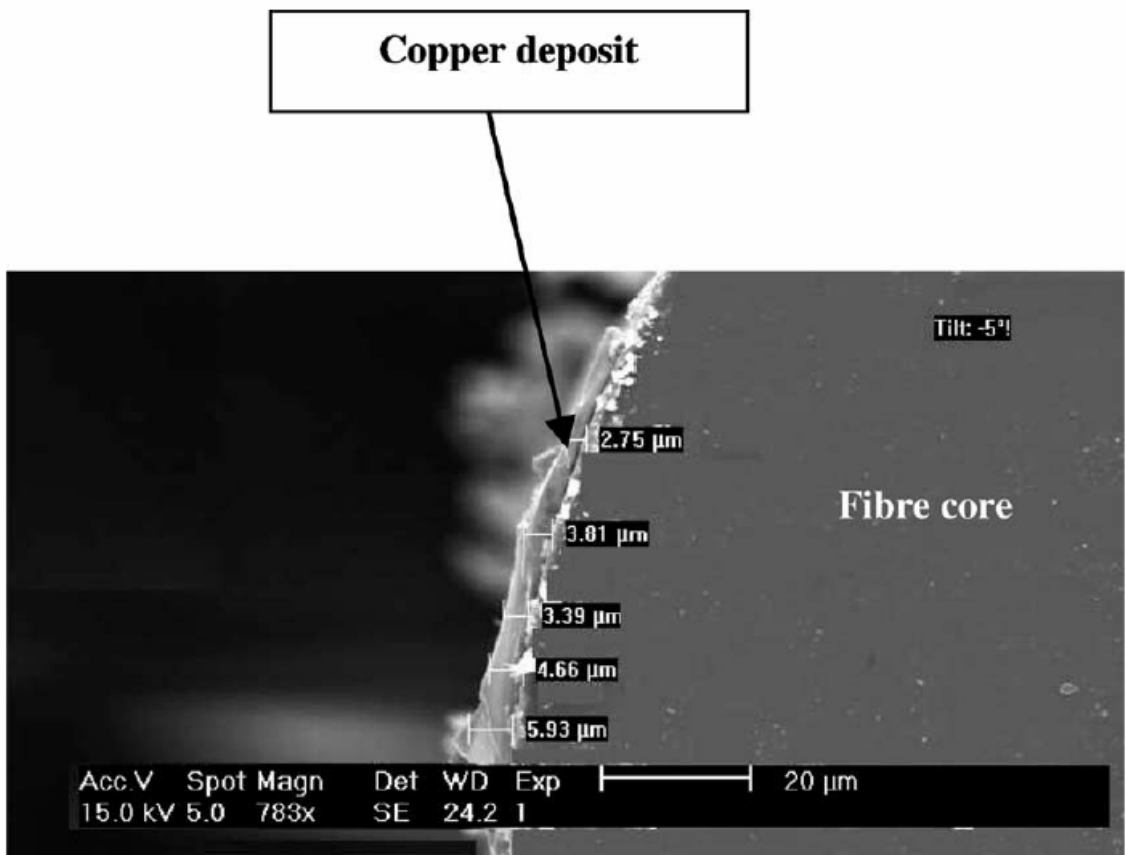


Figure IV-5. SEM observation and measurement of copper deposit thickness

Measurements of copper deposit thickness obtained after 20 min were made by SEM, as presented in Figure IV-5; an average value of about 4.5 μm was found. Concerning optical measurements, the value of the inflection angle did not vary after 3 min of deposition, which corresponds to a thickness of 0.67 μm of copper deposit. This value is equal to one wavelength of the laser diode used. Optical measurements show that the rate of electroless deposition, in our experimental conditions, is 3.7 nm s^{-1} .

IV.3.2. Monitoring of copper corrosion

Figure IV-6 shows the evolution of the percentage of corroded copper (determined through the electrochemical determination of dissolved copper), in nitric acid solutions with different concentrations (10^{-1} , 10^{-2} and 10^{-3} M), as a function of time. As expected, total dissolution of copper is obtained after a longer time for lower nitric acid concentration. Figure IV-7 presents the variation of the inflection point of $P(\alpha)$ curves with time in nitric acid media. The inflection angle reaches its limit values $19.5 \pm 0.3^\circ$, respectively, at 20, 40 min and at more than 80 min, for nitric acid concentrations of 10^{-1} , 10^{-2} and 10^{-3} M. This limit value corresponds to the fibre core in contact with the acidic medium.

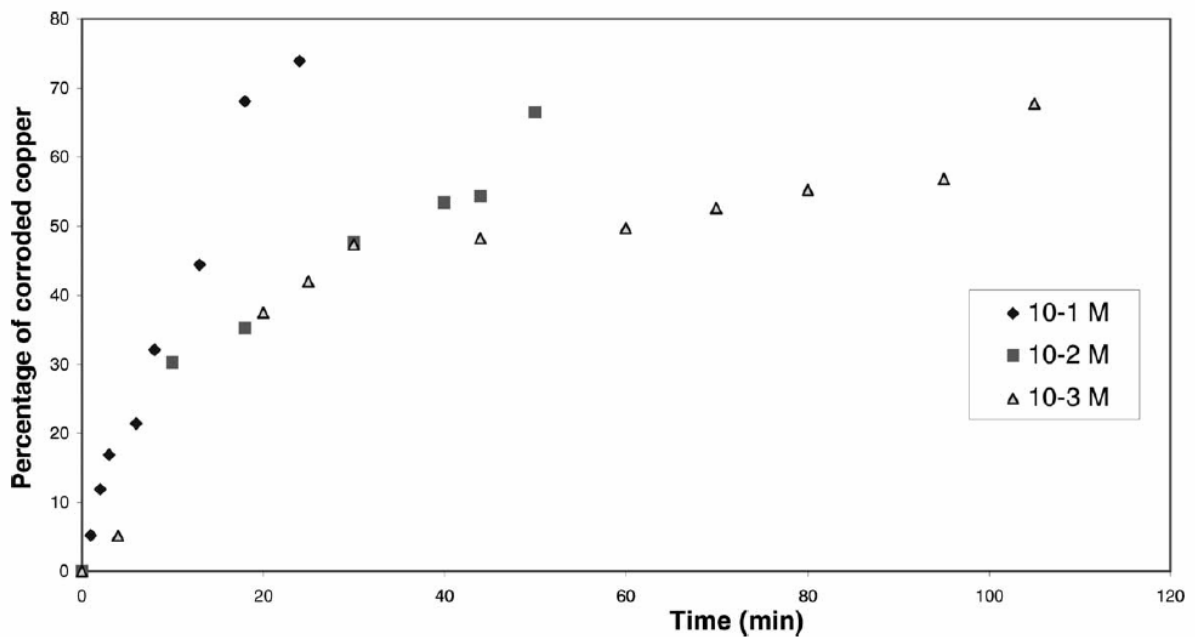


Figure IV-6. Evolution of corroded copper as a function of time for different nitric acid concentrations

In order to correlate the two detection processes for monitoring corrosion, optical and electrochemical detection, the parameter time was omitted and optical detection was directly presented as a function of the percentage of corroded copper determined by electrochemical detection (cf. Figure IV-8a–c).

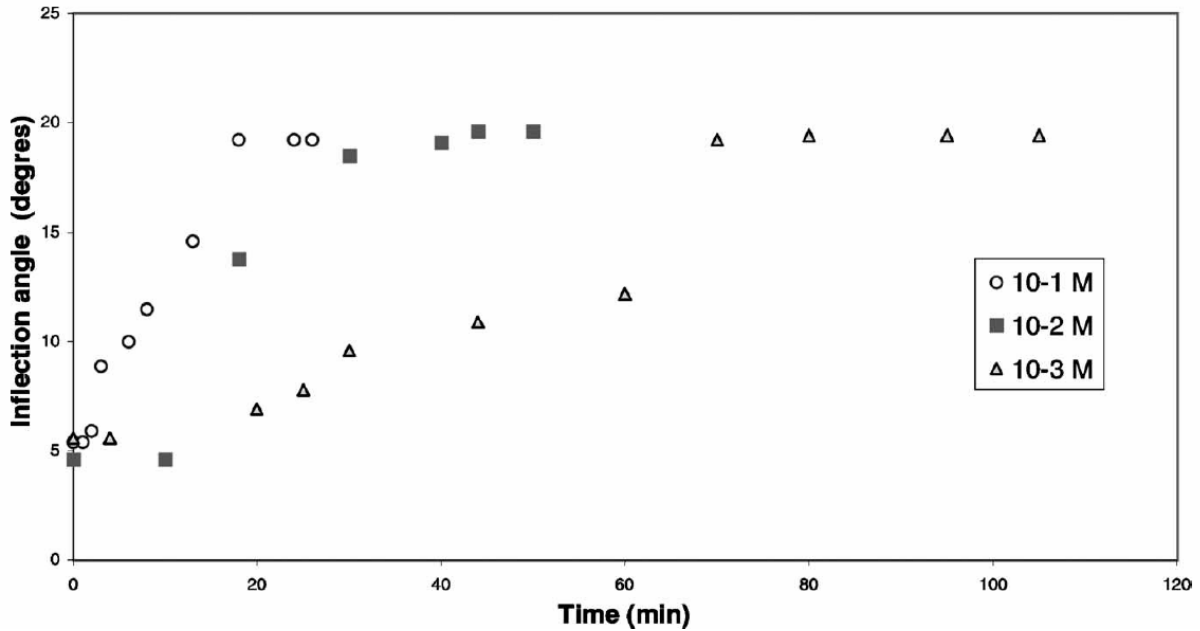
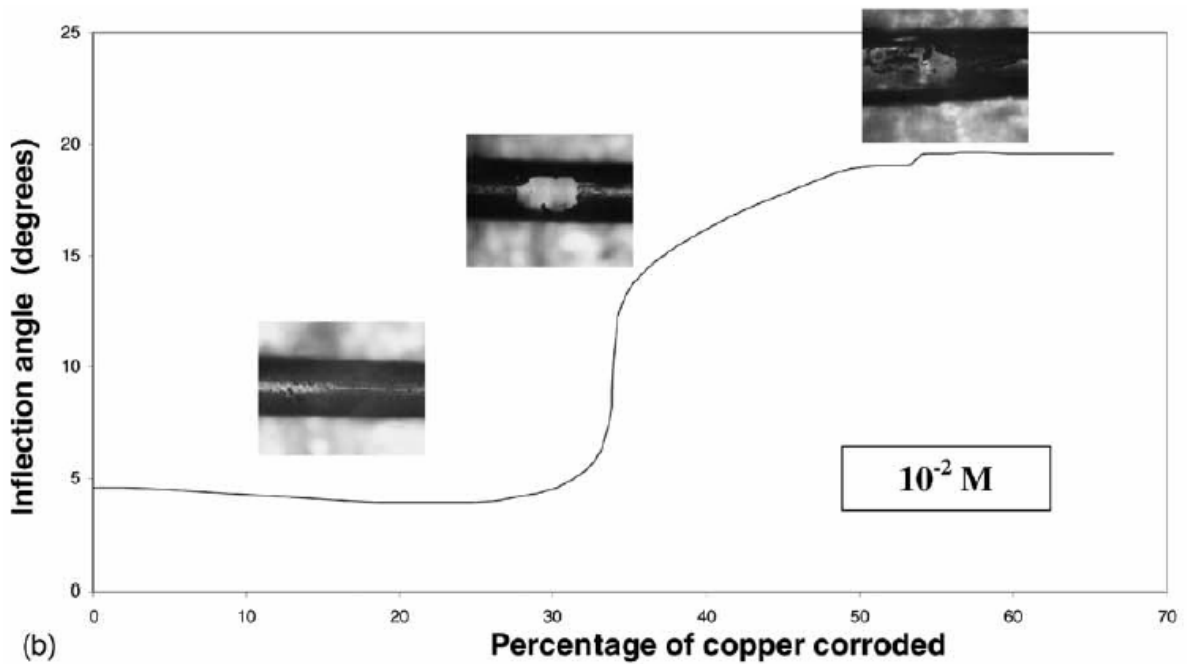
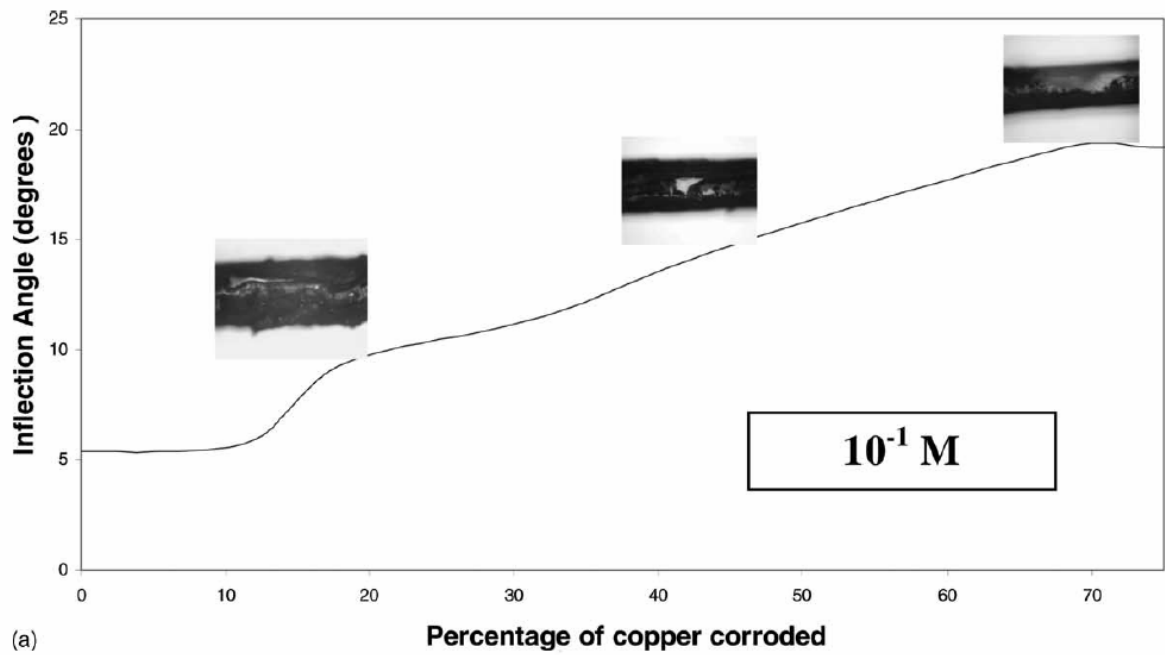


Figure IV-7. Follow-up of copper corrosion kinetics by optical measurements for different nitric acid concentrations

These three curves can be divided into three stages of corrosion. In the first, one can see that there is no optical effect and that only the electrochemical signal varies. The inflection angle remains invariant when copper is corroded. The end of the stage appears at 10% of copper deposit (remaining thickness: 4 μm) for 10^{-1} M nitric acid. It reaches 27% (remaining thickness: 3.3 μm) for a concentration of 10^{-2} M acid solution and exceeds 50% (remaining thickness: 2.2 μm) for low concentrations of acid, 10^{-3} M. This can be explained by the fact that copper corrosion occurs in a uniform way from the outside surface. Figure IV-8a and b shows excellent uniformity of corrosion for low concentrations. The second stage is marked by the appearance of holes in the metal surface (see inserted photos in Figure IV-8). The acid solution is now in direct contact with the fibre core. The optical signal starts to change and one can observe a progressive increase of the inflection angle with the degradation of copper deposit, for different nitric acid concentrations. The inflection angle, for the three curves, increases up to the limit value of

19.5°. It increases sharply to reach its limit values, in low nitric acid concentrations, 10^{-2} and 10^{-3} M. In 10^{-1} M, it increases in a progressive way.



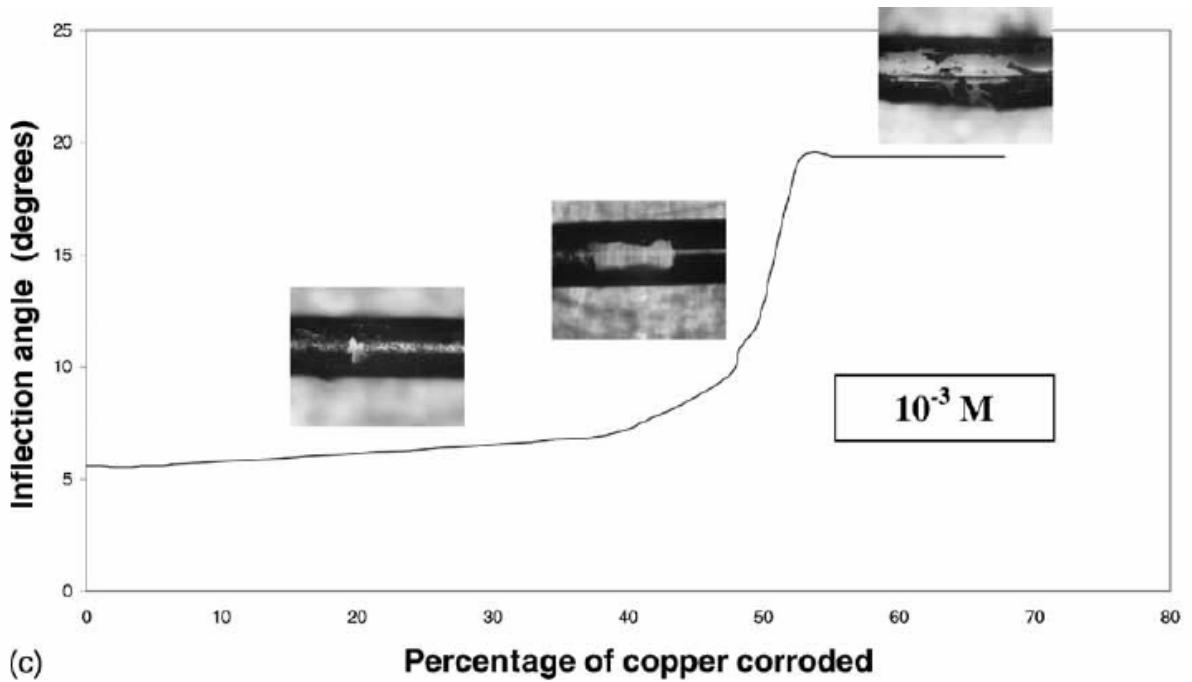


Figure IV-8. Variation of inflection angle vs. percentage of corroded copper: (a) in 0.1 M nitric acid solution, (b) in 10^{-2} M nitric acid solution, (c) in 10^{-3} M nitric acid solution

This can be explained by the fact that copper corrodes uniformly in low acid concentrations, but when the contact surface between the acidic solution and the fibre core suddenly becomes significant, the signal increases sharply. For 10^{-1} M, corrosion remains in preferential places and metal surface degradation occurs in irregular regions. Thus, the light power varies less acutely and the optical signal progressively increases. At the third zone, the same phenomenon which is observed for the first zone occurs: the degradation of copper continues, until all the metal is eaten up, and the optical signal remains invariant for the different nitric acid concentrations.

It means that the major part of the fibre core is in contact with the acidic medium and light propagation conditions do not vary significantly.

IV.4. Discussion

The OFCS metallised with copper, presented in this paper, can be used to monitor corrosion of copper structures. We show how the optical signal can be connected to the corrosion rate of the copper structure whose hidden parts are submitted to the percolation of an acidic aqueous solution. The optical signal varies when uniform corrosion occurs when the metal is thinner than the wavelength used or when corrosion occurs in irregular regions and the fibre core suddenly comes into contact with the aqueous medium.

This type of optical fibre corrosion sensor metallised with copper can also be used to monitor the possible percolation of acidic aqueous solution (leakage sensor) in hidden parts of other types of metallic structures but on condition that the copper is insulated from the metallic structure in order to avoid electrolytic corrosion.

In a real environment, this optical fibre corrosion sensor must be protected from a dirty environment or surface contamination (all forms of dirt, algae growth, rust particles, oil contamination) because it is not possible to distinguish between attenuation effects due to them and those due to the original copper layer.

IV.5. Conclusion

In this paper, an OFCS obtained by an electroless copper film deposition onto an optical fibre core within the sensing region is developed. It would give an early indication of the corrosion of metallic structures, without significant disassembly.

The kinetics of deposition were monitored optically and thicknesses less than a wavelength could be deduced after standardization.

Sensor corrosion is standardized by coupling two methods, in different concentrations of nitric acid solution: optical and electrochemical methods. The kinetics of corrosion is monitored by the OFCS and the mechanisms of corrosion (uniform or in preferential places) can also be deduced from the optical signal.

These results demonstrate the feasibility of using our sensor for the detection of corrosion in different environmental conditions, in particular aggressive environment.

References:

- [1] Effect of aluminium solids and chlorine on cold water pitting of copper, Jason C. Rushing, Marc Edwards, Corrosion Science, in press
- [2] A comparison of runoff rates between Cu, Ni, Sn and Zn in the first steps of exposition in a French industrial atmosphere S. Jouen., B. Hannyoy, A. Barbier, J. Kasperek, M. Jean, Materials Chemistry and Physics 85 (2004) 73–80
- [3] Influence of the corrosion products of copper on its atmospheric corrosion kinetics in tropical climate, Antonio R. Mendoza , Francisco Corvo, Ariel G_omez, Jorge G_omez , Corrosion Science 46 (2004) 1189–1200
- [4] Copper corrosion in potable water distribution systems: influence of copper products on the corrosion behaviour, Jae Joo Shim, Jung Gu Kim, Materials Letters 58 (2004) 2002–2006
- [5] Multianalytical in-situ investigations of the early stages of corrosion of copper, zinc and binary copper/zinc alloys, Ch. Kleber, M. Schreiner, Corrosion Science 45 (2003) 2851–2866
- [6] Rate-determining reactions of atmospheric corrosion, A. Nazarov., D. Thierry, Electrochimical Acta 49 (2004) 2717–2724
- [7] E. Chailleux, M. Salvia, N. Jaffrezic-Renault, V. Matejec, I. Kasik, A fiber-optic sensor for monitoring the polymer cure process, in: Proceedings of the Photonics Prague'99, 21–23 June 1999, pp. 136–142.
- [8] P. Rutherford, R. Ikegami, J. Shrader, D. Sherrer, N. Zaboronick, J. Zeakes, K. Murphy, R. Claus, Novel NDE fibre-optic corrosion sensor, SPIE 2718 (1996) 158–169. 96
- [9] X.M. Li, W.M. Chen, Z.Q. Haung, K.D. Bennett, Fiber-optic corrosion sensor fabricated by electrochemical method, SPIE 3330 (1998) 126–133.
- [10] S. Abderrahmane, A. Himour, R. Kherrat, E. Chailleux, N. Jaffrezic-Renault, G. Stremdoerfer, An optical fibre corrosion sensor with an electroless deposit of Ni-P, Sens. Actuators, B 75 (2001) 1–4.
- [11] J.R. Martin, E. Queau, G. Stremdoerfer, Formation mechanism of colloidal Pd–Sn solutions, in: 184th Meeting of Electrochemical Society, Honolulu, Hawaii, 1993.
- [12] F.A. Lowenheim, Modern electroplating, third ed., Wiley/Interscience, 1974.
- [13] M. Archenault, H. Gagnaire, J.P. Goure, N. Jaffrezic-Renault, A simple intrinsic optical refractometer, Sens. Actuators, B 5 (1991) 173–179.

- [14] M. Froment, E. Queau, J.R. Martin, G. Stremstoerfer, Structural and analytical characteristics of adsorbed Pd–Sn colloids, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3373–3377.

CHAPITRE V

ELABORATION DE CAPTEUR A FIBRE OPTIQUE POUR LE SUIVI IN SITU DE CORROSION DE STRUCTURES AERONAUTIQUES

Résumé :

Comme la flotte d'avions civil et militaire vieillit, le besoin de comprendre les effets de corrosion devient de plus en plus important. Ainsi, notre objectif est de développer un capteur à fibre optique pour le suivi in situ de corrosion (CFOC). L'élaboration du capteur se fait par évaporation thermique d'un film d'aluminium sur la partie dénudée du capteur, appelée zone sensible. Le CFOC a été testé par deux méthodes: la méthode optique et la méthode électrochimique. Les tests ont été réalisés pour différentes épaisseurs d'aluminium déposées et à différentes concentrations d'acide.

La technique utilisée a montré qu'il est possible de suivre la variation de surface corrodée par le signal de sortie du capteur en se basant sur l'information donnée par la mesure électrochimique. Les mécanismes de corrosion (uniforme ou dans les zones préférentielles) peuvent être déduits des réponses optiques. L'épaisseur déposée est optimisée. Les résultats montrent la faisabilité du capteur à fibre optique pour la détection de corrosion dans différents environnements. Pour les concentrations élevées d'acide, la corrosion se fait dans des zones préférentielles. Par contre pour les basses concentrations d'acide, la corrosion d'aluminium est homogène.

La sensibilité du CFOC est bonne pour les faibles épaisseurs d'aluminium; le capteur détecte la moindre variation due au phénomène de corrosion.

Des comparaisons des résultats du capteur de cuivre avec ceux de l'aluminium ont été réalisées. Sous les mêmes conditions, elles montrent que la vitesse de corrosion d'aluminium est différente de celle de cuivre. Ceci est dû à l'effet de la couche d'oxyde qui est important dans le cas de l'aluminium.

Sensors and Actuators B 100 (2004) 1–8

**ELABORATION OF AN OPTICAL FIBRE CORROSION SENSOR
FOR AIRCRAFT APPLICATIONS**

M. Benounis, N. Jaffrezic-Renault*

Laboratoire IFoS, Ecole Centrale de Lyon, 69134 Ecully Cédex (France)

** Corresponding author: Tél. (33) 4 72 18 62 43, Fax (33) 4 78 33 11 40, e-mail*

Nicole.Jaffrezic@ec-lyon.fr

Abstract

As the fleet of both civilian and military aircraft ages, the need for understanding the effects of corrosion becomes increasingly important. So, our goal is to develop an optical fibre corrosion sensors (OFCS), fabricated by thermal deposition of an aluminum film onto an optical fibre core within the sensing region in order to follow corrosion in aeronautic structures. The OFCS is tested by two methods: optical and electrochemical methods for different aluminum thickness deposited, in different acid concentration. The mechanisms of corrosion (uniform or in preferential places) can be deduced from the optical signal. The sensitivity of the OFCS is good for the low thickness. Corrosion rates for aluminum and copper are quite different, the effect of oxide layer on aluminum is important and induces corrosion in several stages.

Keywords: Optical fibre, kinetics of corrosion, aluminum film, potentiometric measurements

V.1. Introduction

In recent years, as increasing numbers of aircraft reach or exceed their design life, it is becoming important to re-evaluate their service life and durability based on their condition and service environment. In the design of aircraft, the economic life is assumed to be 20 years [1]. The two primary damage mechanisms that limit the life of metallic structure are fatigue and corrosion. Corrosion has been found a problem that increases with age, particularly when the original design lifetime is exceeded. Thus, a strong demand of in situ monitoring of corrosion exists, hidden sensors included in structures which could give an early indication of the corrosion without significant disassembly, could reduce cost of maintenance.

Many techniques for studying and detecting aircraft structures corrosion have been developed. A simple vibration-based method of damage detection for monitoring ageing structures has been developed [2]. Hidden corrosion is detected in aircraft aluminum structures using a noncontact laser based ultrasonic technique [3]. The microsampling technique has been shown to be an accurate method for obtaining samples from occluded regions on aging aircraft [4]. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) has been used to characterize corrosion phenomenon [5,6]. The growth behaviour of fatigue cracks initiated and comprehensive corrosion fatigue model has been investigated due to pitting corrosion fatigue in aging aircraft structures [7,8,9]. Nature and cause of corrosion are investigated in the aircraft radar antenna waveguide [10].

Optical fiber corrosion sensors have been analysed and tested utilising the sensitivity of surface plasmon resonance (SPR) and Bragg reflection influenced by SPR [11,12]. Metallised optical fibres have been developed in order to follow the corrosion in aeronautic structures [13]. In ref. 14 the research on optical fibre corrosion sensors (OFCS) fabricated by electroplating an Fe-C alloy film onto an optical fibre core within the sensing region is reported. In our laboratory, was demonstrated the feasibility of an optical fibre corrosion sensors when the sensing region of the optical fibre is metallised with a chemical nickel-phosphorus deposit [15] and with a copper film deposited through electroless method [16]. The last paper shows that the degradation of the copper surface by corrosion is uniform, in acid solution at low concentration and the optical sensor manufactured is sensitive in high acid concentration, when corrosion takes place through pits and cracks.

In this work, our goal is to develop an optical fibre corrosion sensors (OFCS), fabricated by thermal deposition of an aluminum film onto an optical fibre core within the sensing region, in order to follow corrosion in aeronautic structures.

V.2. Experimental

V.2.1. Principle

The principle of an OFCS is presented in figure V-1, the metallised part of the optical fibre is immersed in an acidic solution. When the corrosion of aluminum coating takes place, parts of the metallic cladding around the core is removed and constitutes the corrosion products, the core coming directly in contact with acid solution. Hence, attenuation of the higher guided modes should decrease significantly and this phenomenon can be detected by optical measurement as shown in figure V-2. A change in the concentration of corrosion products in acidic solution can be determined by a simple measurement of the electrochemical potential.

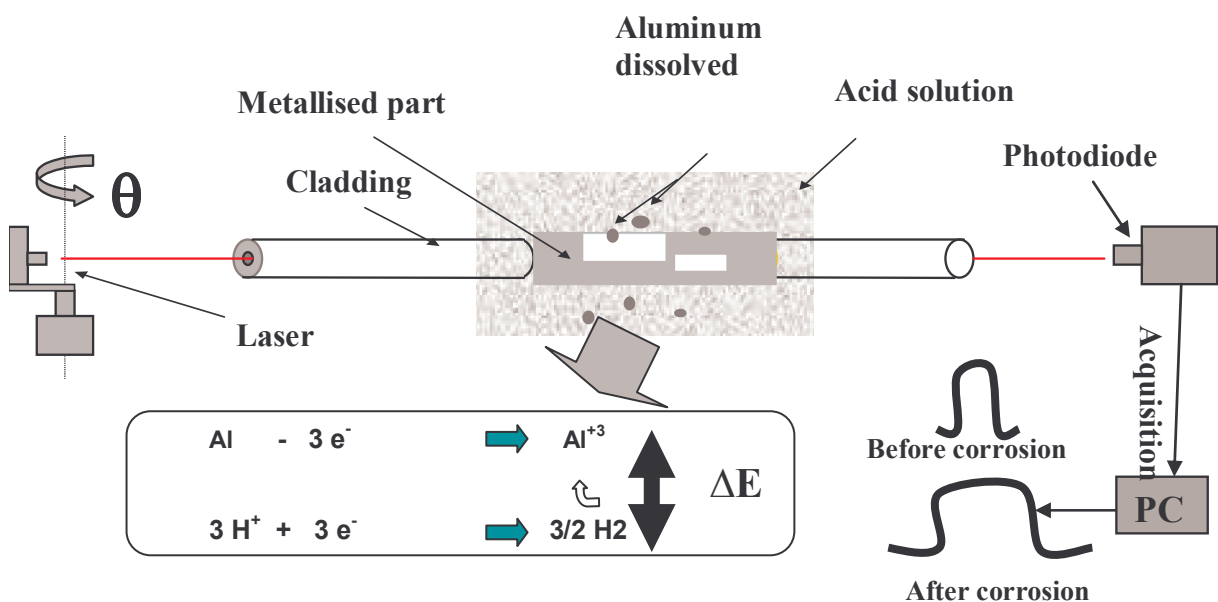


Figure V-1. Principle of the optical and electrochemical measurements

So, we can couple these two methods by correlating the parameters describing the optical signal (of $P(\alpha)$ curves, angle at the inflection point of $P(\alpha)$ curves, full width at half maximum) and those describing the electrochemical corrosion process (electrochemical potential as a function of ionic concentration).

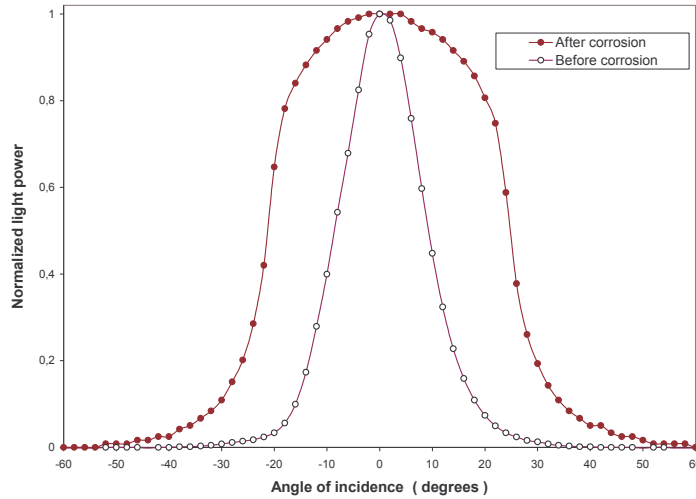


Figure V-2. Angular distribution of the light power transmitted by the PCS400 fibre

V.2.2. Set-up

In our experiments, the fibre used were PCS fibres from Quartz and Silice with a core diameter of 400 μm . The numerical aperture of this PCS fibre is $\sin(\alpha_{\text{NA}}) = 0.48$ with $\alpha_{\text{NA}} = 28.5^\circ$. When the incidence α angle of the light, which is defined as the angle formed by the incidental ray and the normal to the fibre entrance surface, is less than the value of α_{NA} , the total internal reflection occurs without any light reflecting out of the core.

The original silicone cladding was removed mechanically from the central part of the fibre on 5 cm length. Then, the core was cleaned with acetone. Stripped part was therefore the sensing part of the sensor and a film of metal, aluminum or copper in our case, was deposited on it (figure V-3). The total internal reflection boundary disappears when fibre core is metallized, and the light propagation in the core of this fibre is mostly absorbed by the metal cladding and fades out along the length of this new fibre cladding.

So, the metallised part of the fibre was maintained in contact with an agitated aqueous solution with a fixed concentration of nitric acid. The fibre was placed between a laser diode (ILEE, LD A02, 2 mW, 670 nm) and a silicon photodiode TELEFUNKEN S135P) with a surface of 16 mm² (cf. Figure V-4). The laser source was mounted at a fixed incidence angle. So, the transmitted light power was measured at this sensitive incidence angle. In parallel, two electrodes (calomel reference electrode and a platinum electrode) were placed in the aqueous solution in contact to detect the change in the electrochemical potential due to the variation of Al⁺³ ionic concentration. Optical and electrochemical data were acquired with a computer.

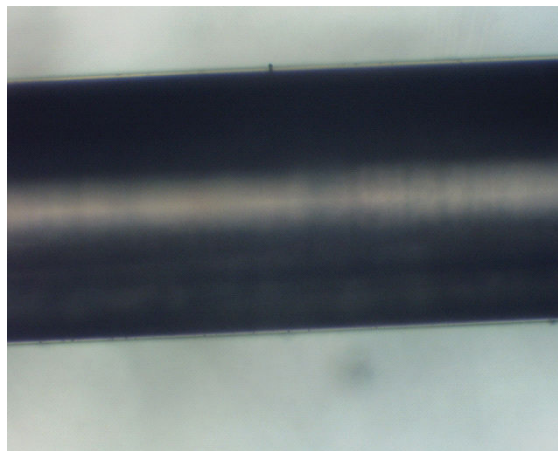


Figure V-3. Aluminium surface deposited

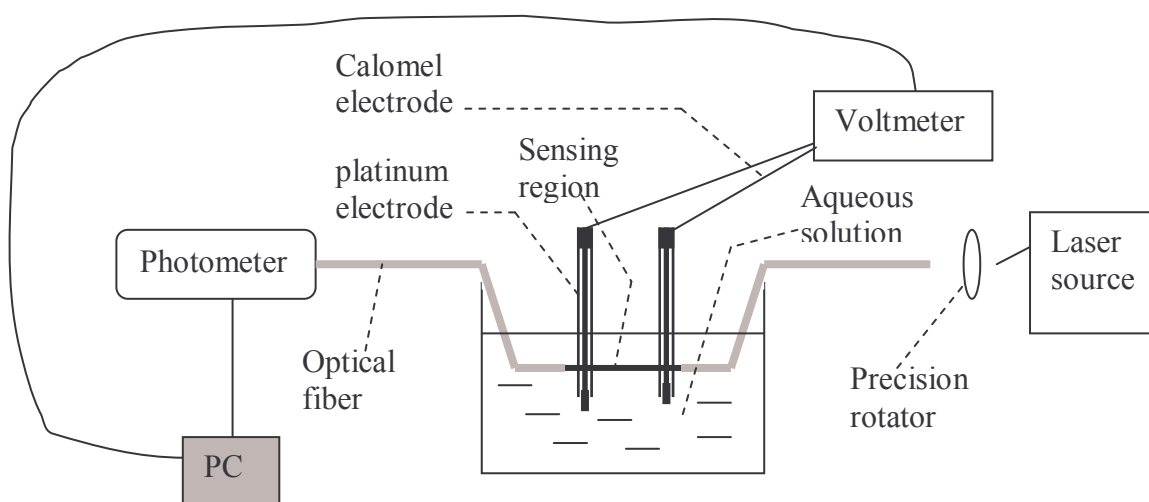


Figure V-4. Experimental set-up

V.3. Deposition techniques:

V.3.1. Electroless method (for copper)

In the electroless technique used for copper deposition in our previous work, the metallisation was performed following a procedure in seven steps [16]:

- 1- Mechanical uncladding of optical fibre for about 5 cm.
- 2- Sulfo-chromic treatment, and washing with deionised water.
- 3- Immersion in a 1 M H₂SO₄ solution, at room temperature for 12 min.
- 4- Immersion in a colloidal solution Pd/Sn for 20 min.
- 5- Immersion in 1N hydrochloric acid solution for few minutes and then rinsed in deionised water.
- 6- Rinsing in deionised water.
- 7- The electroless metal plating was performed by immersion of the sensitive part of the fibre in a saturate metal solution.

V.3.2. Thermal evaporation method (for aluminum)

Once the optical fibre was uncladded in central part, the uncladded zone was cleaned perfectly with successive acetone, ethanol and deionised water solutions. The fibre was then introduced into a vacuum chamber for thermal evaporation (figure V-5). A mechanical system allowed the rotation of the fibre during the phase of deposition to obtain homogeneous film. The configuration of the evaporator limited the overall length of the fibre to 25 cm and the length of the sensitive zone to 8 cm. The aluminum evaporation was carried out under a pressure of about 10^{-7} torr, the fibre was placed just opposite the crucible filled with metal (metal powder or bars), the crucible was heated till more than 1000°C. When evaporation of the metal occurs, it laid on the exposed uncladded zone of the fibre and on the interior walls of vacuum chamber. Aluminum thickness deposited was determined by the aluminum quantity evaporated and by the heating the crucible. Checks of the thickness were carried out on glass plates introduced and put near the uncladded

zone showed a very good reproducibility of the deposits and a very good appreciation of their thickness. Tests were carried out using a profilometer (Dektak).

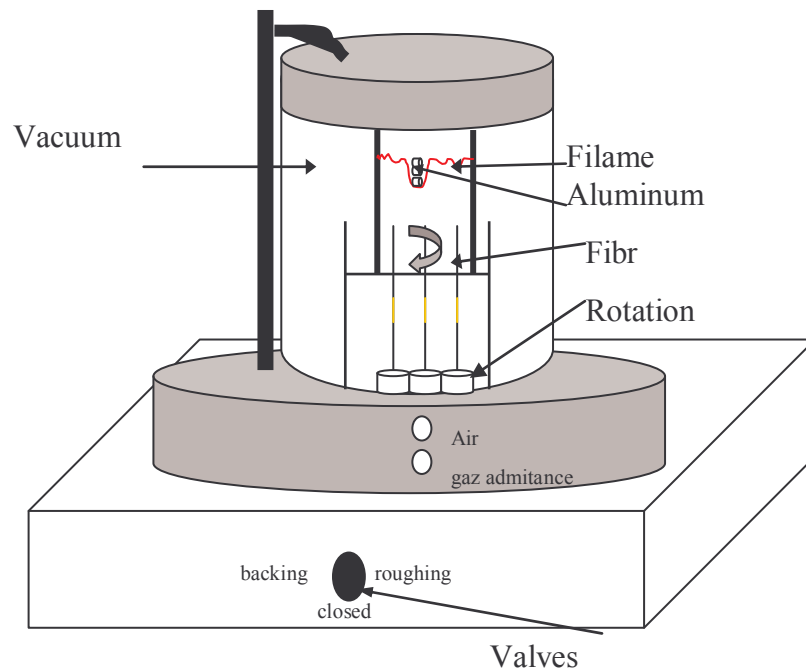


Figure V-5. Thermal evaporator

V.4. Results and discussion

V.4.1. Aluminum corrosion

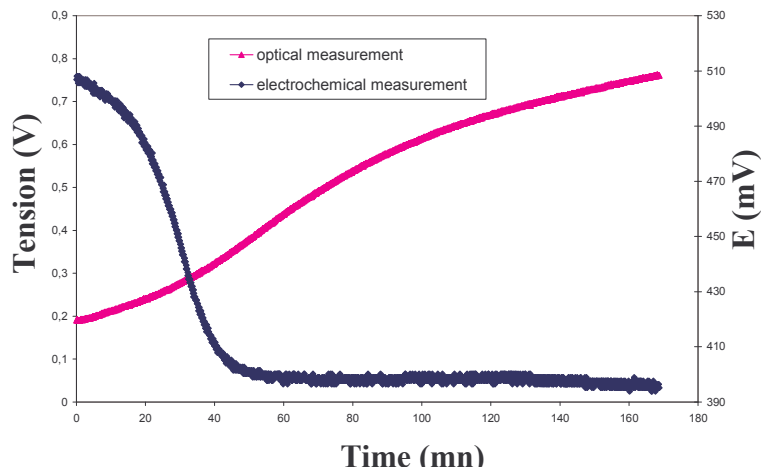
V.4.1.1. Results and observations

The tests of corrosion were carried out on optical fibre corrosion sensors (OFCS) with different aluminum thicknesses deposited and in different concentrations of nitric acid. Sensitive incidence angle was fixed at 12° .

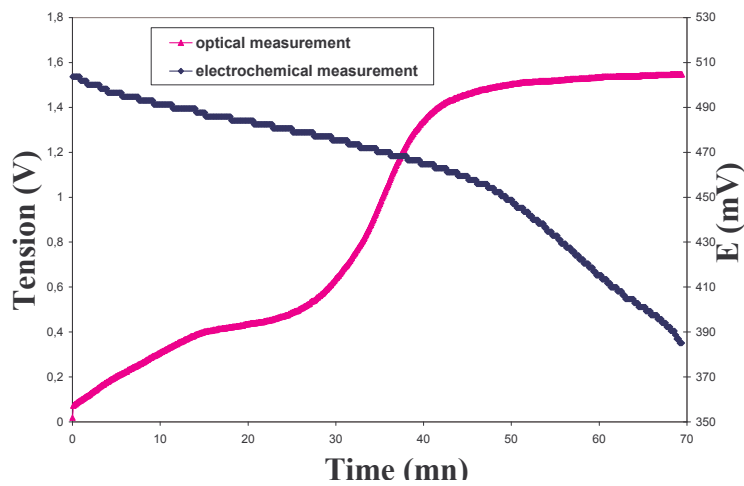
For an aluminum deposit of about $5\mu\text{m}$ thickness (figures V-6 a) b)), the stage of saturation is obtained after long time for the weak acidic concentrations compared to that when the OFCS is immersed in high concentration of nitric acid solution. The optical stage of

saturation is reached after about six hours in 10^{-2} N nitric acid concentration (cf. figure V-6 b)) and not exceed one hour in 1N of nitric acid solution (cf. figure V-6 a)).

The same behaviour is observed for an aluminum deposit of $2\mu\text{m}$ thickness (cf. figures V-7 a) b)). Nevertheless, degradation of OFCS for a $5\mu\text{m}$ aluminum deposit is slow compared to that of the sensor with a $2\mu\text{m}$ aluminum deposit, in the same nitric acid concentration: It is almost two times longer in a 10^{-2} N nitric acid solution.

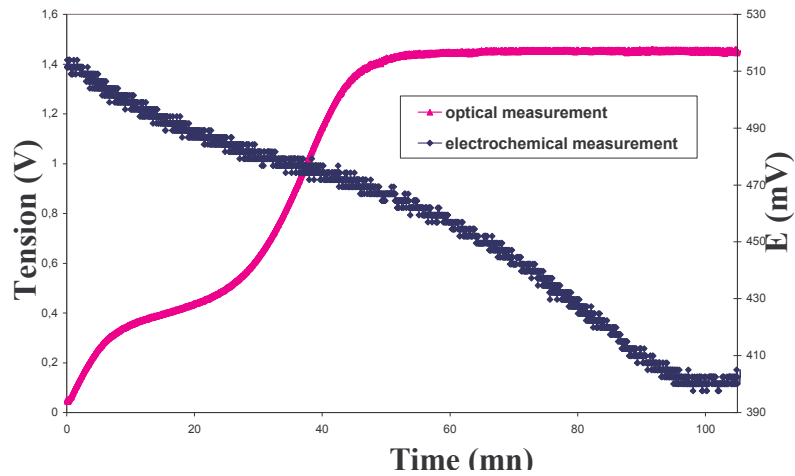


a)

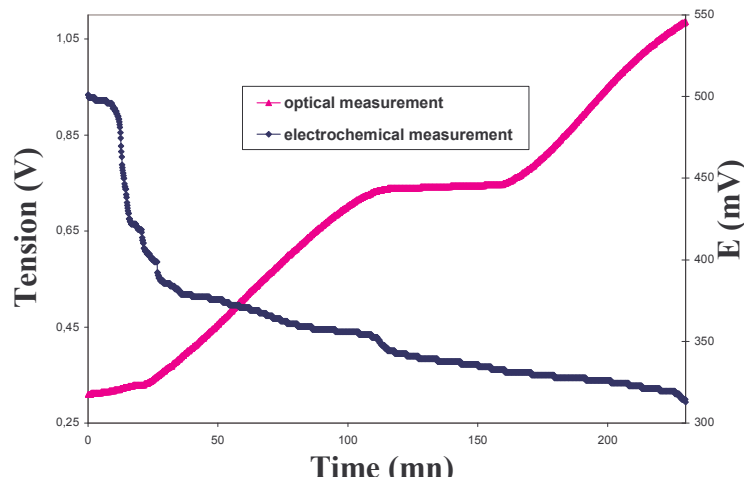


b)

Figure V-6. Evolution of the aluminum layer corrosion of $5\mu\text{m}$ deposited on an optical fibre a) high acid concentration (1N) b) low acid concentration (10^{-2} N)



a)



b)

Figure V-7. Evolution of the aluminum layer corrosion of $2\mu\text{m}$ deposited on an optical fibre a) 1N b) 10-2N

In order to correlate the two detection processes for monitoring corrosion, optical and electrochemical detection, the parameter time was omitted and optical detection was directly presented as a function of the percentage of corroded aluminum determined by electrochemical detection (cf. Figure V-8 and V-9).

For a thickness of about $5\mu\text{m}$, in figure V-8 is reported the variation of the optical signal according to the percentage of surface corroded for different nitric acid concentrations. For 1N nitric acid concentration, the curve can be divided into two zones: In the first zone, one observes progressive increase in optical signal according to percentage of surface of aluminum corroded. In the second zone, the stabilization of the optical signal is observed

from 50% of corroded surface, limit of corrosion sensor sensitivity. For the low nitric acid concentrations (10^{-1}N and 10^{-2}N), one observes three stages on which the optical signal is stabilized. Two first stages followed by a sudden change of signal and a third stage of saturation:

- the first stage when the optical signal is invariant: uniform corrosion layer by layer of the metal surface. The limit of the stage is at about 50% of surface corroded in 10^{-1}N and exceeds the 60% in a concentration of 10^{-2}N . This stage is followed with a sudden increase in the optical signal corresponding to a removing of large size pieces of remaining thin metallic layer.
- Stabilization again of the optical signal: uniform corrosion by the metal surface of the remaining metallic layer. The limit of the stage for the two concentrations is located at 90%. The second stage is followed by a sharp increase in the optical signal: separation of large size pieces of the metal layer.

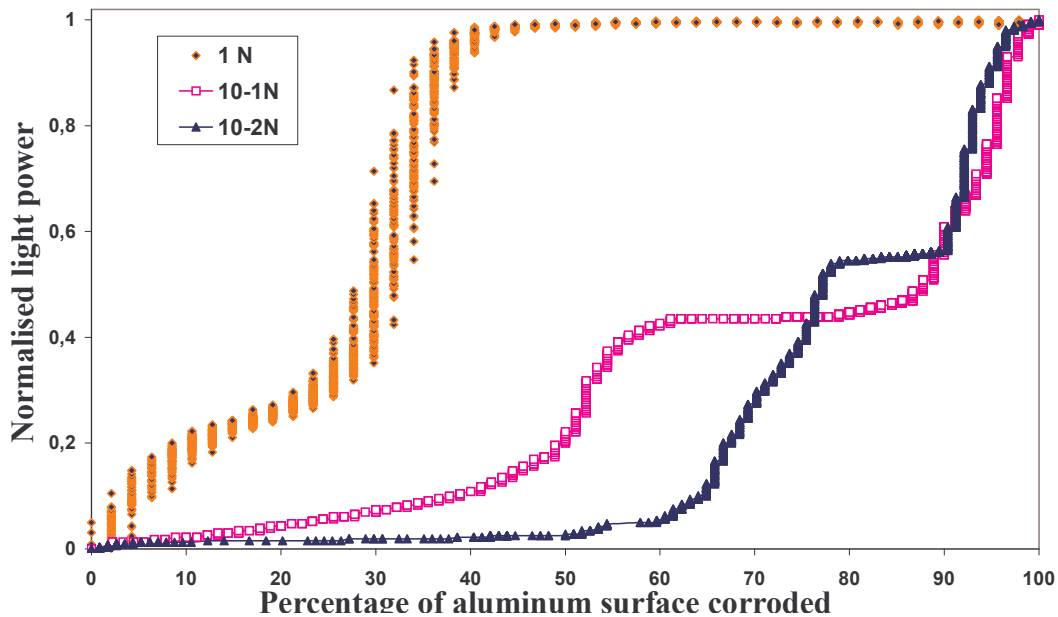


Figure V-8. Variation of the optical signal along the aluminum layers corrosion process of $5\mu\text{m}$

- The last stage of stabilization or saturation: limit of the sensor detection.

In the same way for an aluminum thickness of about 2 μm , in figure V-9 is reported the variation of optical signal according to percentage of surface corroded for the different nitric acid concentrations. For the high nitric acid concentrations (1N and 10^{-1}N), one observes a progressive increase in signal followed by stabilization: corrosion in preferential places.

For low nitric acid concentration (10^{-2}N), one observes a light increase in optical signal which extends up to 90% of aluminum surface corroded: soft corrosion, layer by layer. The 10% of remaining metallic layer is very thin. When corrosion is going on, large pieces of metallic layer are removed and the fibre core comes then in contact with the acid solution and the numerical aperture is suddenly increased leading to a high increase of the optical signal.

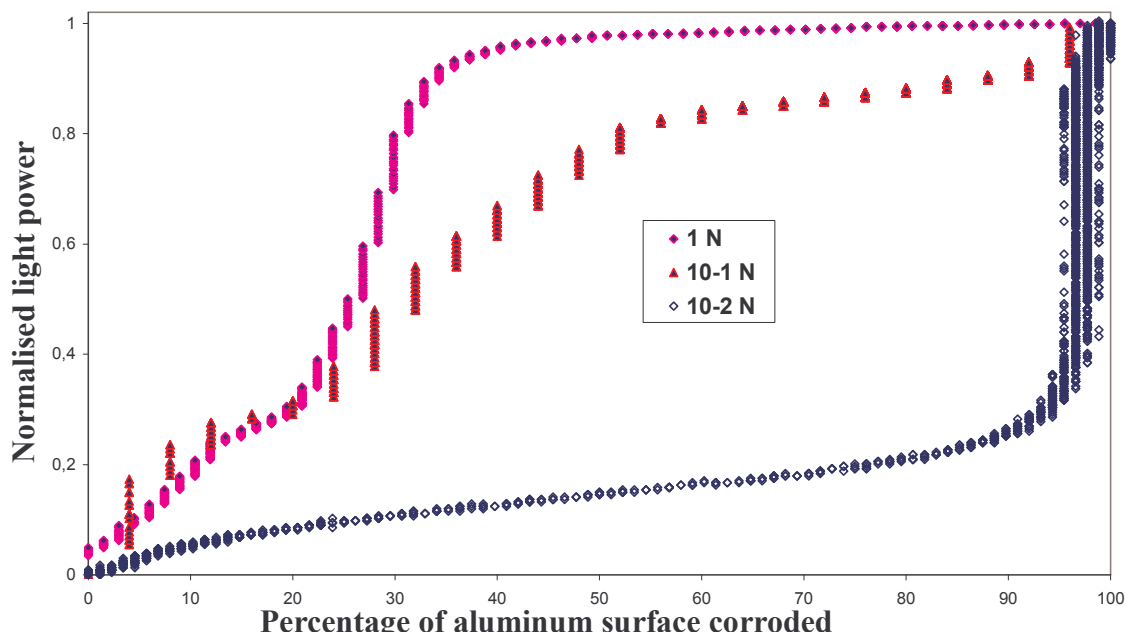


Figure V-9. Variation of the optical signal along the aluminum layers corrosion process of 2 μm

V.4.1.2. Interpretation of results

The results for aluminum corrosion have shown that the growth and propagation of corrosion pits is associated with the formation and rupture of hydrogen blisters as shown in figure V-10. Such blisters undergo several stages of development [17,18,19]. These are (i) formation of a blister beneath the oxide film due to electrochemical reactions occurring at the oxide/metal interface, as described above, (ii) growth of the intact blister due to continuing electrochemical reactions and concomitant changes in the local electrolyte within the blister, and (iii) eventual rupture of the blister due to the build-up of hydrogen pressure within the blister. Once pitting has been initiated, changes in the occluded cell electrolyte occur as in the case of crevice corrosion. Locally dissolved aluminum ions hydrolyze to produce an acidic environment, and nitrate ions then migrate into the occluded cell to maintain charge neutrality. Propagation of the corrosion pit is thus due to anodic dissolution in the occluded pit environment (low pH, high nitrate ion concentration, high concentration of metal cations).

For high acid concentration, concentrated acid attacks on preferential places occur. Therefore, the hydrogen pressure is sufficient to cause the blister cracks. So, pitting propagates in these damaged places until fiber core is reached.

For low concentrations, the aluminum corrosion is done in an homogeneous way. The hydrogen pressure is not sufficient to cause blister cracks. Therefore, the blisters widen and coalesce with the adjacent ones. So, blister surfaces remain significant and when hydrogen pressure is sufficient blister crack, which gives a significant corroded surface. The corrosion thorough in uniform way until fiber core.

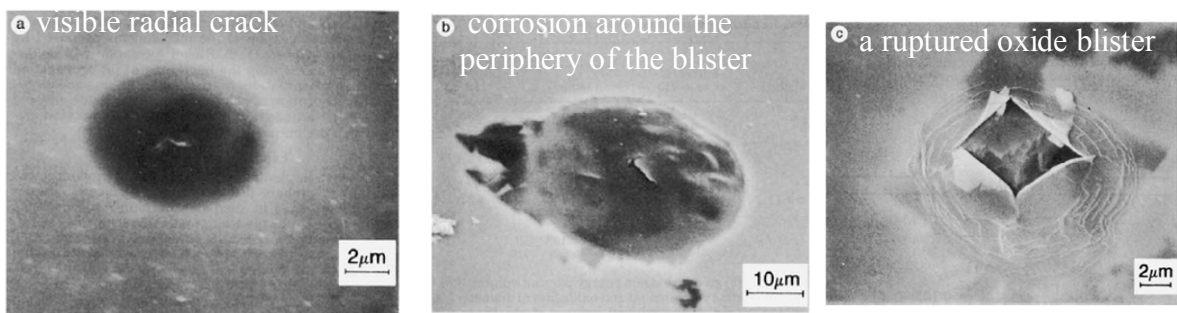


Figure V-10. Scanning electron micrograph of the top view of oxide blisters

on aluminum surface alloys [17]

Therefore, the surface of contact solution/core will be significant, which explains the sudden increase of the optical signal shown previously in low nitric acid concentration.

For low acid concentrations and thickness of about 5µm of aluminum deposited, one notes that there are several stages of saturations when the optical signal is invariant with metal corrosion. But, for low thicknesses of about 2µm, the sensitivity of the OFCS is good; the sensor detects the least variation due to the corrosion phenomenon.

V.4.2. Comparaison de corrosion of aluminum and copper

On figures V-11 and V-12, one reports the comparison of corrosion tests made on an OFCS elaborated by electroless of copper and an OFCS elaborated by thermal evaporation of aluminum in 10⁻¹N and 10⁻²N nitric acid solutions respectively.

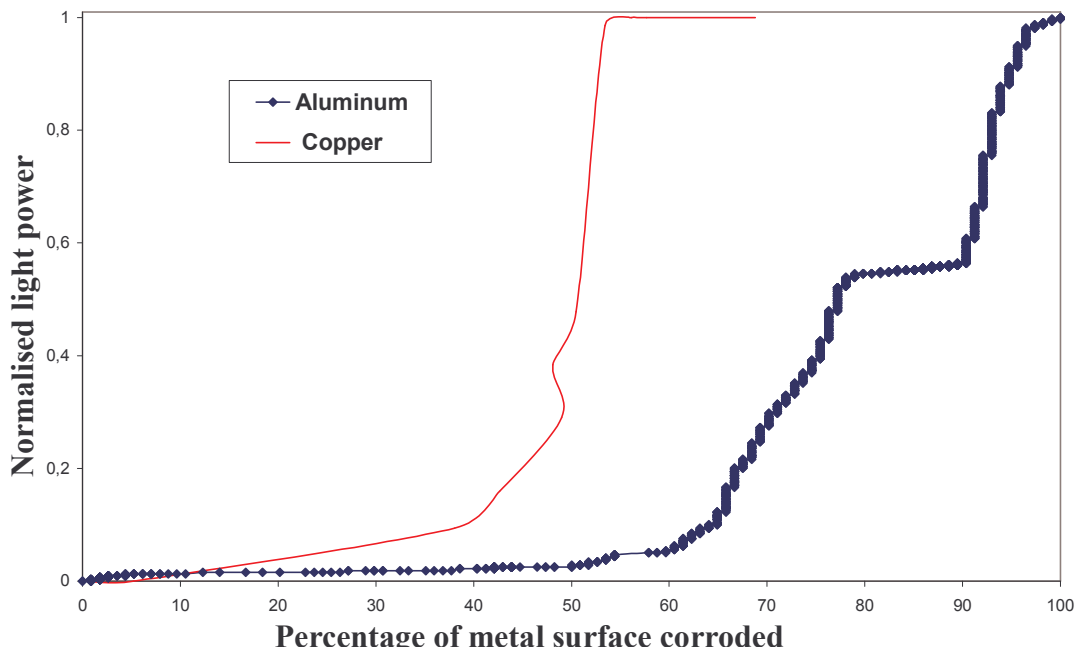


Figure V-11. Behaviour of OFCS elaborated by aluminum thermal evaporation and chemical copper electroless for low acid concentration (≈ 5µm thickness)

For copper one observes that there is a continuous increase in signal until reaching the limit of sensitivity of the OFCS where the optical signal is invariant. There is progressive

increase for a acid concentration of about 10^{-1}N and a sudden increase in 10^{-2}N acid solution.

But in the case of aluminum corrosion, one observes three stages of corrosion in 10^{-1}N and 10^{-2}N acid solution. Two first stages followed by a sudden change of signal and a third stage of saturation.

Corrosion rates for aluminum and copper are quite different. The effect of oxide layer on aluminum is important. The shape of the curves optical signal versus electrochemical signal allows to translate these different corrosion mechanisms: sudden step in the case of aluminum and continuous curves in the case of copper.

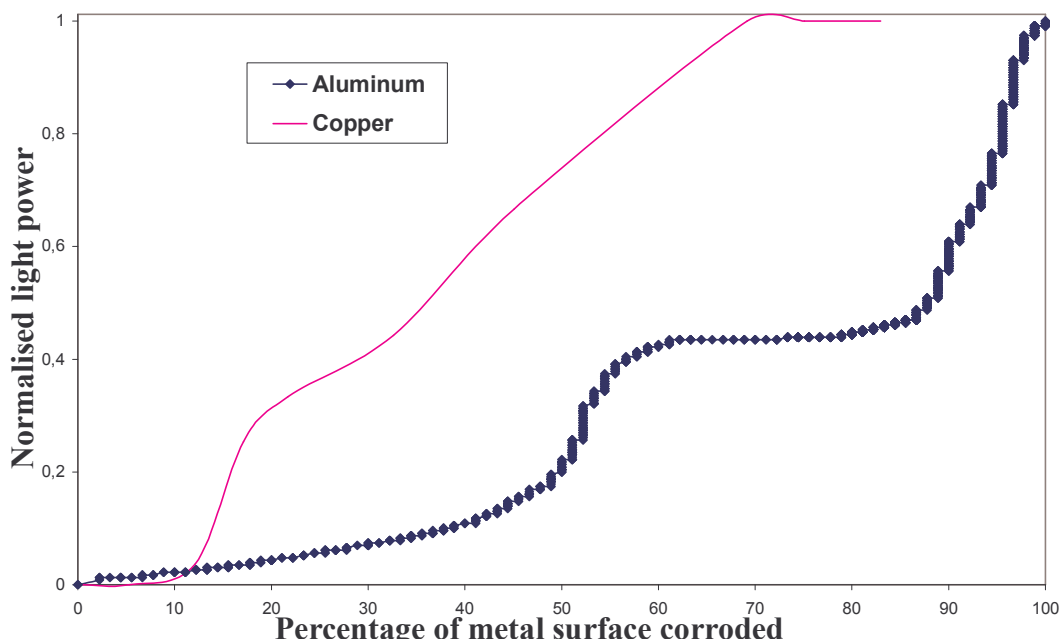


Figure V-12. Behaviour of OFCS elaborated by aluminum thermal evaporation and chemical copper electroless for high acid concentration ($\approx 5\mu\text{m}$ thickness)

V.5. Conclusion

The technique used in this work shown that it is possible to follow-up the surface depredated by sensor output based on the information given by electrochemical measurement. The mechanisms of corrosion (uniform or in preferential places) can be deduced from the optical signal and the thickness deposited is optimised.

The OFCS elaborated by thermal aluminum deposition onto an optical fibre core within the sensing region in order to follow corrosion in aeronautic structures.

The kinetics of corrosion is monitored by the OFCS and the mechanisms of corrosion (uniform or in preferential places) can also be deduced from the optical signal. These results demonstrate the feasibility of using our sensor for the detection of corrosion in different environmental conditions.

For high acid concentration, concentrated acid attacks on preferential places occur. Therefore, the hydrogen pressure is sufficient to cause the blister cracks. For low concentrations, the aluminum corrosion is done in an homogeneous way.

Corrosion rates for aluminum and copper are quite different. The effect of oxide layer on aluminum is important.

The sensitivity of the OFCS is good for the low thickness; the sensor detects the least variation due to the corrosion phenomenon.

This OFCS can be used for the detection of a corrosion effect or for the detection of humidity in the structures.

References:

- [1] B. Petitjean, Etude de capteur de corrosion en zone humide sur des structures en alliages légers, rapport de définition et de réalisation des capteurs, rapport EADS 2002-29001/3 DCR/SE, Août 2002.
- [2] T. Mickens, M. Schulz, M. Sundaresan, A. Ghoshal, A. S. Naser and R. Reichmeider , Structural health monitoring of an aircraft joint, Mechanical Systems and Signal Processing, Volume 17, Issue 2, March 2003, Pages 285-303
- [3] M.Z. Silva, R. Gouyon, F. Lepoutre, Hidden corrosion detection in aircraft aluminum structures using laser ultrasonics and wavelet transform signal analysis, Ultrasonics, in press
- [4] K. S. Lewis, J. Yuan and R. G. Kelly, Chemical conditions inside occluded regions on corroding aircraft aluminum alloys, Journal of Chromatography A, Volume 850, Issues 1-2, 30 July 1999, Pages 375-380
- [5] S.M. Mirabedini, G.E. Thompson, S. Moradian, J.D. Scantlebury, Corrosion performance of powder coated aluminum using EIS, Progress in Organic Coatings 46 (2003) 112–120
- [6] Ying Li , Li Qu, Fuihui Wang, The electrochemical corrosion behaviour of TiN and (Ti,Al)N coatings in acid and salt solution, Corrosion Science 45 (2003) 1367–1381
- [7] Silva L, Goncalves J, Oliveria F, Castro P. Multiple-site damage in riveted lap joints: experimental simulation and finite element prediction. Int J Fatigue 2000;22:319–38.
- [8] P. Shi, S. Mahadevan, Corrosion fatigue and multiple site damage reliability analysis, International Journal of Fatigue, 25 (2003) 457–469
- [9] D. L. DuQuesnay, P. R. Underhill and H. J. Britt, Fatigue crack growth from corrosion damage in 7075-T6511 aluminum alloy under aircraft loading, International Journal of Fatigue, Volume 25, Issue 5, May 2003, Pages 371-377
- [10] S.G. Russo, M.J. Henderson, B.R.W. Hinton Corrosion of an aircraft radar antenna waveguide, Engineering Failure Analysis, 9 (2002) 423–434

- [11] F. Abdelmalek, Study of the optical properties of corroded gold–aluminum films using surface plasmon resonances, *Thin Solid Films*, Volume 389, Issues 1-2, 15 June 2001, Pages 296-300
- [12] F. Abdelmalek, Surface plasmon resonance based on Bragg gratings to test the durability of Au–Al films, *Materials Letters* 57 (2002) 213– 218
- [13] P. Rutherford, R. Ikegami, J. Shrader, D. Sherrer, N. Zaboronick, J. Zeakes, K. Murphy, R. Claus, Novel NDE fibre-optic corrosion sensor, *SPIE* 2718 (1996) 158-169
- [14] X. M. Li, W. M. Chen, Z. Q. Haung, KD. Bennett, fiber-optic corrosion sensor fabricated by electrochemical method, *SPIE* 3330 (1998) 126-133
- [15] S. Abderrahmane, A. Himour, R. Kherrat, E. Chailleux, N. Jaffrezic-Renault, G. Stremsdoerfer, An optical fibre corrosion sensor with an electroless deposit of Ni-P, *Sens. Actuators*, B75 (2001) 1-4.
- [16] M. Benounis, N. Jaffrezic-Renault, G. Stremsdoerfer, R. Kherrat, Elaboration and standardization of an optical fibre corrosion sensor based on an electroless deposit of copper, *Sens. Actuators*, B90 (2003) 90-97.
- [17] E. McCafferty, Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions, *Corrosion Science* 45 (2003) 1421–1438
- [18] E. McCafferty, Semiconductor aspects of the passive oxide film on aluminum as modified by surface alloying, *Corrosion Science* 45 (2003) 301–308
- [19] E. McCafferty, The electrodes kinetics of pit initiation on aluminum, *Corrosion Science* 37 (1994) 481–492
- [20] G. Charlot, *Analyse quantitative et les réactions en solution*, Ed. Masson, Paris, 1963.

CHAPITRE VI

CAPTEUR DE GAZ

Résumé :

Pour détecter des espèces chimiques gazeuses, la démarche suivie par notre laboratoire consiste à revêtir le cœur de la fibre optique d'un polymère spécifique transparent dont l'indice de réfraction est modifié lors de l'absorption de l'espèce à détecter.

La formulation du polymère spécifique est réalisée en incluant dans la matrice polymère aux propriétés optiques adaptées (transparence, indice de réfraction inférieur à celui du cœur de la fibre) des macromolécules capables de piéger sélectivement les molécules gazeuses en se basant sur le système 'key-lock'. Le principe de mesure repose sur la variation de l'indice de réfraction effectif lors du piégeage des molécules gazeuses qui va induire une variation de l'intensité lumineuse transmise le long de la fibre. La variation du signal enregistré est significative de la modification de l'indice effectif de la gaine optique au contact de l'espèce à détecter.

Dans ce chapitre, on a montré la faisabilité d'un capteur de gaz. On a pris comme exemple les alcanes. Deux types de molécule de Cryptophanes ont été testés : Cryptophane A et Cryptophane E. Les limites de détection atteintes avec le Cryptophane A sont de 2.4% pour le méthane et de 8% pour l'éthane et le butane.

Avec le Cryptophane E, les limites de détection sont de 6% pour le méthane et de 8% pour l'éthane et le butane.

Pour une concentration supérieure à 15%, une forte condensation de butane dans le polymère lui-même est observée.

Sensors and Actuators B (In press)

**STUDY OF A NEW EVANESCENT WAVE OPTICAL FIBRE
SENSOR FOR METHANE DETECTION BASED
ON CRYPTOPHANE MOLECULES**

M. Benounis^a, N. Jaffrezic-Renault^{a*}, J.-P. Dutasta^b, K. Cherif^c, A. Abdelghani^c

^aCEGELY, UMR CNRS 5005, Ecole Centrale de Lyon, 69134 ECULLY Cedex (France)

^bLaboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure de Lyon, UMR CNRS 5182 (France)

^cLaboratoire de Physique des Semiconducteurs et Capteurs - IPEST - TUNIS (Tunisia)

*Corresponding author : Tel. (33)472186243, Fax (33)478433717,
e-mail: Nicole.Jaffrezic@ec-lyon.fr

Abstract

An evanescent fibre sensor for detection of methane was fabricated by the inclusion of two types of cryptophane molecules in a transparent polymeric cladding (polysiloxane), deposited on a PCS fibre. Synthesis of cryptophanes A and E are described as well as the preparation of the specific polymeric cladding, its deposition on the uncladded part of the optical fibre, the optimal thickness being 5µm and the optimal length of uncladded part being 5cm. By modelling the curves $P(\alpha)$ -normalized light power transmitted versus injection angle- it was shown that the specific absorption of methane in cryptophane A led to an increase of the refractive index of the specific cladding. Detection limit for methane is 2v/v% with cryptophane A and 6v/v% with cryptophane E. When alkane concentrations (methane, ethane, butane) are less than 8v/v%, only methane leads to an optical response. For concentrations of alkanes higher than 15v/v%, a strong effect of solubilisation of butane in the polymer itself is observed.

Keywords: cryptophane, alkanes, optical fibre sensor, methane

VI.1. Introduction

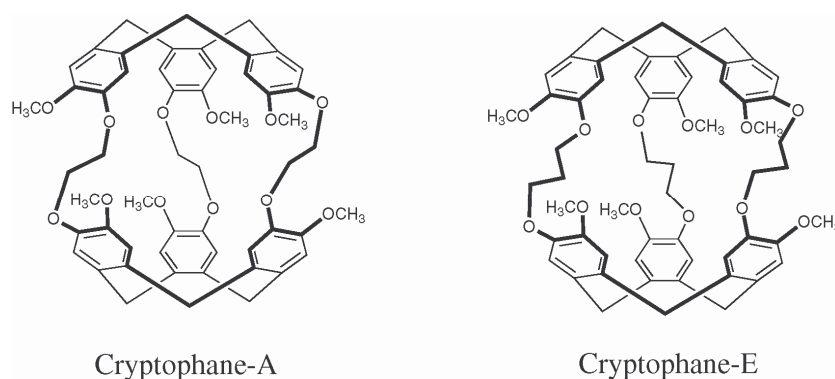
It is well known that alkanes and specially methane, even at very low concentrations, are chemical compounds very dangerous for human safety and environment. Low-cost chemical sensors are then needed for monitoring methane leakages.

Several measuring techniques were previously used to develop methane sensors. Metal oxide thin films have been traditionally used as gas sensing materials. These sensors operate on the principle that the surface conduction of the semiconductor sensors varies in relation to the adsorption of the ambient gas [1-4]. In order to make them selective, the concept was based on the different catalytic activity of platinum and palladium towards the oxidation of methane, at around 400 °C. The detection limit attained is about 0.5% of methane [5]. Catalytic gas sensors were also developed for methane detection. They consist of narrow diameter Pt wire coils surrounded by a catalyst supported on an inert porous refractory material such as alumina. The detection limit of this type of sensor is 0.1 % of methane [6].

The characteristic NIR-absorption lines of methane and ethane are being acquired simultaneously and their concentrations are determined using a tunable DFB laser diode. One paper reports on the development of a hand-held and low-power sensor, based on direct absorption spectroscopy for leak detection (methane), natural gas identification and lower-explosion-limit (LEL) measurements (methane and ethane). The achievable detection limit is lower than 5 ppm [7].

To detect chemical species with optical fibre sensors, the strategy followed in our laboratory consists in covering the optical fibre core by a transparent polymer whose effective refraction index is modified during absorption of species to be detected. A simple evanescent wave (EW) optical fibre sensor, based on intensity modulation is then obtained, using a simple laser diode ($\lambda=670\text{nm}$) as light source. The formulation of

specific polymer is carried out while including in the polymeric matrix with the optical properties adapted (transparency, refraction index lower than that of the fibre core) molecules able to selectively trap the gaseous molecules. Cryptophanes are synthetic organic compounds with enforced cavity of suitable size for molecular guest encapsulation [8]. They are interesting and versatile molecular receptors, whose complexation properties have been widely studied in solution. For instance, cryptophane-A is particularly adapted for the recognition of dichloromethane [9], xenon [10] or methane [11]. The selectivity essentially arises from size complementarity and efficient Van der Waals interactions with the guest. Due to the selective inclusion of methane into cryptophane-A in organic solution, this host was used as additive to the polymer. The larger cryptophane-E (internal volume 121 \AA^3 as compared to 95 \AA^3 for cryptophane-A) was also used in methane detection.

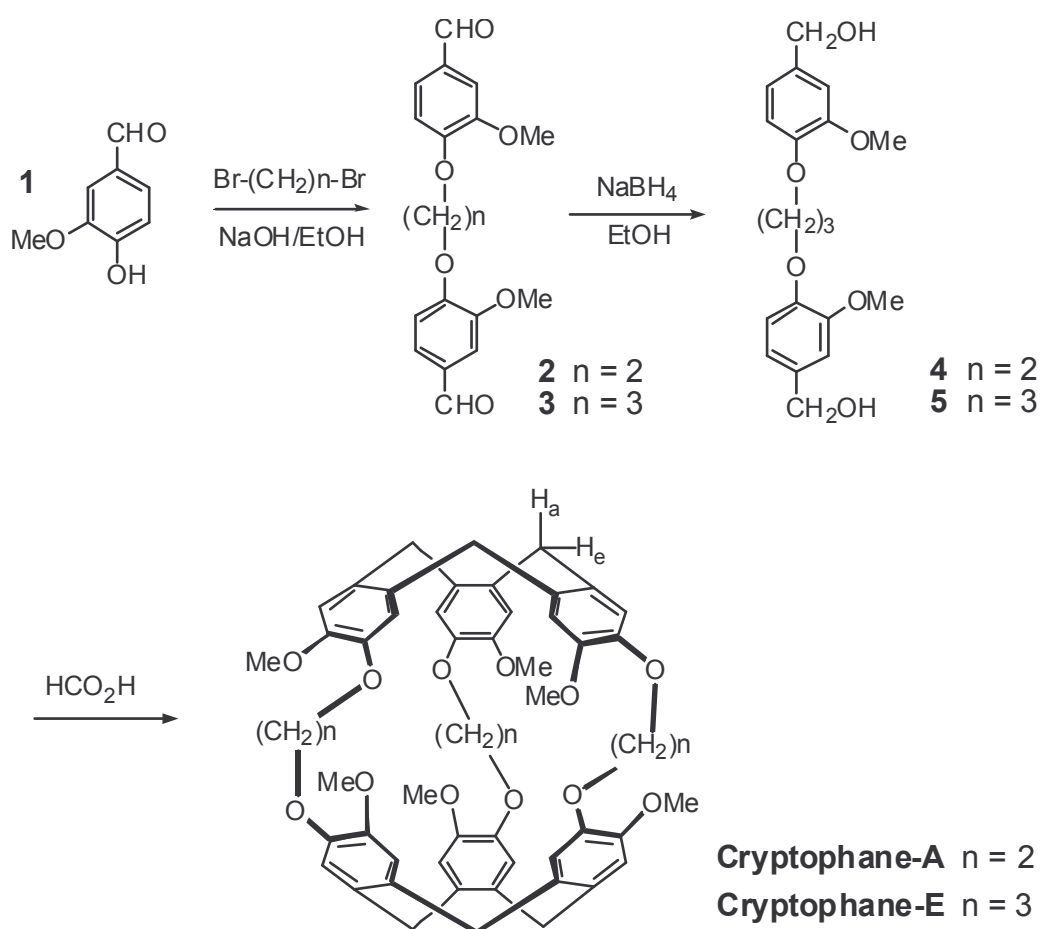


This paper describes the performances of the EW optical fibre sensor obtained by inclusion, in the specific polymeric cladding, of these both molecules that were not used in this configuration so far.

VI.2. Experimental part

VI.2.1. Synthesis of cryptophane molecules

Cryptophane-A and cryptophane-E were synthesized from vanillyl alcohol using a two-steps method according to a well-known procedure [12]. Starting from vanillin **1**, the bis-vanillin compounds **2** and **3** were prepared by reaction of **1** with 1/2 equivalent of dibromoethane or dibromopropane respectively. The bis-aldehyde derivatives were then converted into the corresponding bis-vanillyl alcohol **4** and **5** by reacting with NaBH₄ in methanol. The ring closure reaction of benzylic alcohol **4** and **5** was performed in formic acid (1.4-1.5 10⁻³ M solutions) at 60°C for 3 h. Cryptophane-A and cryptophane-E were obtained after purification of the reaction mixtures by column chromatography on silica gel in 4% and 14% yields respectively.



Scheme 1

Two-step synthesis of cryptophane-A and cryptophane-E

Description of synthesis of the intermediary products

1,2-bis(4-formyl-2-methoxyphenoxy)ethane 2. To a solution of vanillin **1** (30 g, 200 mmol) in ethanol (100 mL) was added a solution NaOH 10M (20 mL) and 1,2-dibromoethane (9 mL, 100 mmol). The mixture was stirred at reflux temperature for 20 h. After cooling to room temperature, the solid compound was recovered by filtration to give 20 g of **1** as a beige powder (61% yield).

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6) δ = 9.83 (s, 2H, CHO), 7.54 (d, 2H, Ar), 7.39 (s, 2H, Ar), 7.24 (d, 2H, Ar), 4.45 (s, 4H, OCH₂), 3.80 (s, 6H, OCH₃).

1,3-bis(4-formyl-2-methoxyphenoxy)propane 3, was prepared as for **2** from **1** (30 g, 200 mmol) and 1,3-dibromopropane (10 mL, 100 mmol). Compound **3** was obtained as a beige powder (19.8 g, 58% yield).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl₃) δ = 9.86 (s, 2H, CHO), 7.45 (d, 2H, Ar), 7.42 (s, 2H, Ar), 7.03 (d, 2H, Ar), 4.35 (t, 4H, OCH₂), 3.92 (s, 6H, OCH₃), 2.45 (qi, 2H, CH₂).

1,2-bis(4-hydroxymethyl-2-methoxyphenoxy)ethane 4. To a mixture of **2** (13 g, 39.8 mmol) in methanol (200 mL) was slowly added NaBH₄ (5 g, 131.6 mmol). The mixture is stirred for 15 h. After filtration the solid was washed with a methanol/water mixture (100 mL) and methanol (50 mL) to give 12.2 g of compound **4** as a white powder (93% yield).

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6) δ = 6.86 (m, 6H, Ar), 5.06 (t, 2H, OH), 4.39 (d, 4H, CH₂OH), 4.21 (s, 4H, OCH₂), 3.72 (s, 6H, OCH₃).

1,3-bis(4-hydroxymethyl-2-methoxyphenoxy)propane 5, was prepared as for **4** from **3** (19.8 g, 58.1 mmol) and NaBH₄ (7 g, 184.5 mmol). Compound **5** was obtained as a white powder (19.8 g, 99% yield).

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6) δ = 6.91 (m, 6H, Ar), 5.02 (s, 2H, OH), 4.37 (s, 4H, CH₂OH), 4.06 (t, 4H, OCH₂), 3.71 (s, 6H, OCH₃), 2.08 (m, 2H, CH₂).

Cryptophane-A. A solution of diol **4** (9 g, 27 mmol) in formic acid (1.8 L) was stirred at 60°C for 3 h. Evaporation to dryness under vacuum gave a residue from which the desired cryptophane-A was isolated by column chromatography on silica gel (CH₂Cl₂/diethylether 9:1) to give 0.6 g of cryptophane-A (4% yield) as a solid (decomp. above 300°C).

^1H NMR (CDCl_3) δ = 6.74 (s, 6H, Ar), 6.66 (s, 6H, Ar), 4.58 (d, $^2J(\text{H,H})= 14.0$ Hz, 6H, CH_a), 4.15 (m, 12H, OCH_2), 3.78 (s, 18H, OCH_3), 3.39 (d, $^2J(\text{H,H})= 14.0$ Hz, 6H, CH_e). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ = 149.50, 146.47, 134.02, 131.46, 120.68, 113.55, 69.20 (OCH_2), 55.56 (OCH_3), 36.10 ($\text{C}_{a,e}$). Satisfactory elemental analysis (C, H) was obtained.

Cryptophane-E. Similarly, a solution of diol **5** (9 g, 25.8 mmol) in formic acid was stirred at 60°C for 3 h. The chromatographic purification procedure ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{acetone}$ 9:1) gave 1.15 g of cryptophane-E. (14% yield) as a solid (decomp. above 300°C).

^1H NMR (CDCl_3) δ = 6.67 (s, 6H, Ar), 6.59 (s, 6H, Ar), 4.64 (d, $^2J(\text{H,H})= 13.5$ Hz, 6H, CH_a), 3.76-4.06 (m, 12H, OCH_2), 3.81 (s, 18H, OCH_3), 3.40 (d, $^2J(\text{H,H})= 13.5$ Hz, 6H, CH_e), 2.28 (m, 6H, CH_2). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ = 147.12, 131.04, 130.98, 131.46, 112.30, 112.09, 63.62 (OCH_2), 55.64 (OCH_3), 36.22 ($\text{C}_{a,e}$), 29.49 (CH_2). Satisfactory elemental analysis (C, H) was obtained.

VI.2.2. Preparation of the specific polymeric cladding

PCS optical fibres with an outer diameter of $400\mu\text{m}$, provided by IREE of Czech Academy of Sciences, were used. The numerical aperture of this PCS fibre is $\sin \alpha_{\text{NA}} = 0.39$ with $\alpha_{\text{NA}} = 22.69^\circ$. An optical fibre fragment (30cm) was stripped on (2cm – 5cm) in its central part and the fibre core was covered with the sensitive polymeric membrane.

The transparent polymer (siloprene from FLUKA) of polysiloxane type, of refraction index (1.412) lower than that of the fibre core (1.457) and close to that of the silicone cladding (1.405). The formulation of the specific polymer, including cryptophane, is the following: 1 ml of siloprene K1000 and 0.15 ml of cross-linking agent K-11 were mixed with 6 ml of THF in which 100mg of cryptophane powder was previously dissolved.

The polymer was deposited from this mixture, on the sensitive part of the fibre, by using the “dip-coating” technique. After dipping the sensitive part of the fibre in this mixture, the withdrawal speed was fixed at $12\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$. This technique allowed the obtaining of

homogeneous polymer layers (cf. figure 1). Several deposition steps were performed, the thickness of the polymeric cladding was from 3 μm to 8 μm and was optimized in order to obtain the lower detection limit.

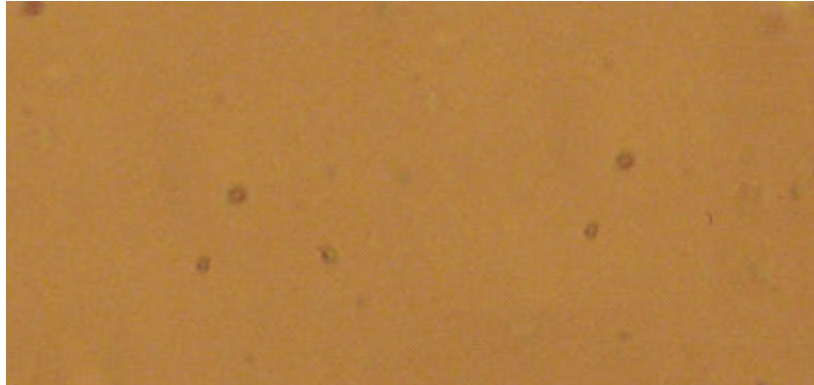


Figure VI-1. Optical microscope observation of the specific polymeric cladding

VI.2.3. Optical Measurements

The experimental set-up including optical set-up and gas dilution bench is schematized in Figure 2. The light beam emitted by a laser diode (Laser 2000, LDA 1001, 3mW, $\lambda=670\text{nm}$) was positioned in the center of the entrance of the fibre determined by the maximum of the transmitted light power, at this position the normalized light power transmitted was defined to be equal to 1. This position corresponded to an angle of incidence θ equal to zero, as represented in figure 3. A rotation stage allowed to fix the injection angle of light beam emitted by a laser diode (Laser 2000, LDA 1001, 3mW, $\lambda = 670\text{ Nm}$). The minimal step is 0.038 degree and the angle of incidence could be fixed with an accuracy of 10^{-3} degree. The light propagated by the fibre was collected by a silicon photodiode with an area equal to 16 mm² (Hamamatsu S 1336-44BK), the measured signal is given in volts.

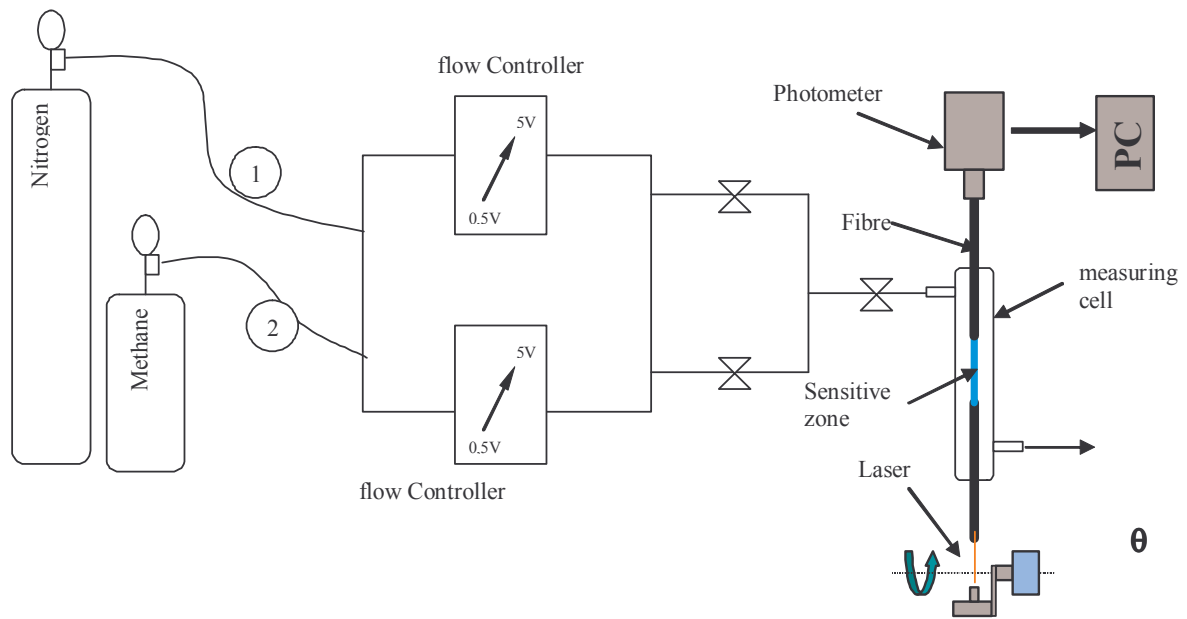


Figure VI-2. Experimental set-up

VI.2.4. Gas dilution bench

Two gas bottles were used: a vector gas bottle (nitrogen) fed the first circuit and the second gas bottle (methane) fed circuit 2. Methane was of analytical quality (> 99.99 %).

A BROOKS 5850TR flowmeter allowed controlling the output of the vector gas with values ranging from 0.5 to 5 l.h⁻¹ with an accuracy of 1 % (D1). A second mass flowmeter allowed to control the gas output to be detected with an accuracy of 0.5 % on a range from 0.05 to 0.5 l.h⁻¹ (D2). Voltages controlling the two flow controllers were imposed by a BROOKS 587 G potentiometer. The dilution of the gas to be detected was performed at the T connection, in the 10cm tube placed before the measuring cell.

The tubes were made of stainless steel with an outer diameter equal to 0.635 cm. The concentration of the detected species was then equal to the ratio of the gas output circulating in the second circuit D2 to the total flow circulating in both circuits (D1+D2). The glass cell with a volume lower than 5 cm³ was crossed by the sensitive part of the optical fibre sensor.

VI.3. Results and Discussion

VI.3.1. Modeling of the light power transmitted (P) versus the injection angle

The experimental values of normalized light power transmitted P versus the injection angle α , for the fibre coated with the specific polymer including cryptophane A in nitrogen, are presented in Figure 3. The modelling of the experimental data is performed using geometrical optics as previously described [13], taking into account skew light rays. An energy loss is introduced at each reflection at the core-cladding interface by an extinction coefficient (imaginary part of the refractive index). The value of the refractive index of the specific polymer including cryptophane A is found to be $1.412 - i0.0001$. The real part of the refractive index is also found to be 1.412 through measurements with Abbe refractometer in air.

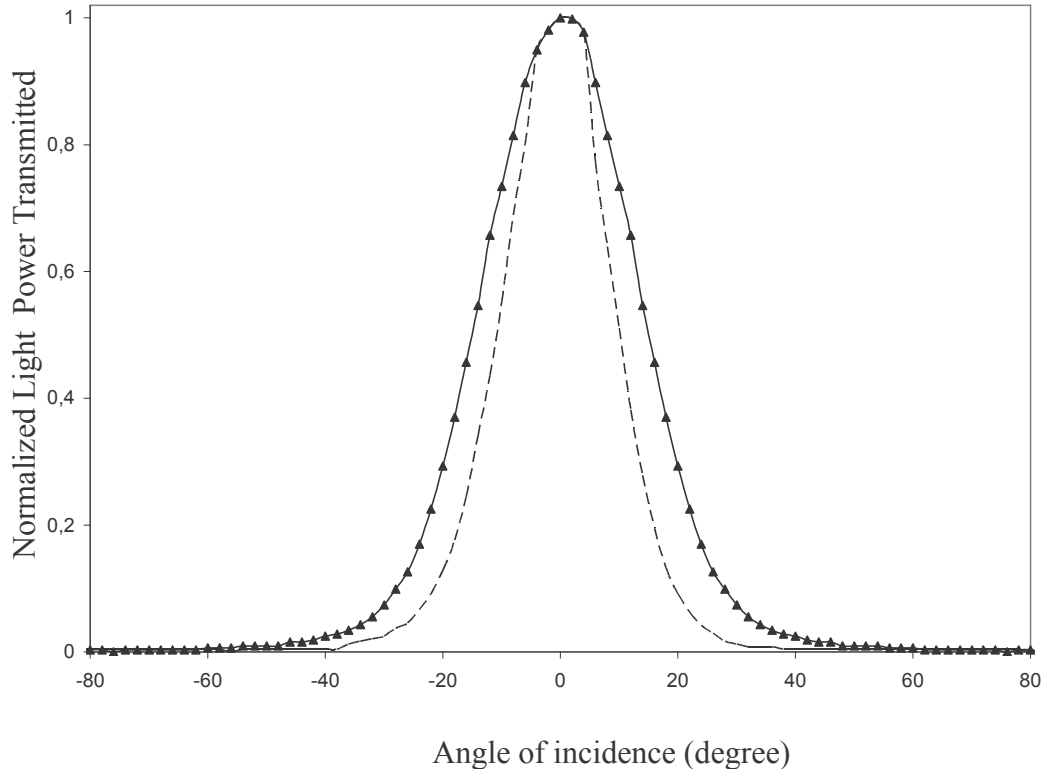


Figure VI-3. Angular distribution of normalized light power transmitted along the fiber
 --- in nitrogen —▲— in nitrogen + 15v/v% methane

The experimental values of $P(\alpha)$ for the fibre coated with the specific polymer including cryptophane A, in nitrogen + 15v/v% methane are presented in Figure 3. By modelling, the value of the refractive index of the specific polymer including cryptophane A is found to be $1.420 - i0.0001$.

In order to choose the optimized conditions for detection methane in nitrogen, the difference between values of $P(\alpha)$ in nitrogen + 15v/v% methane and values of $P(\alpha)$ in nitrogen was determined and plotted versus injection angle α , as presented in Figure 4. It appears that the higher value is obtained for $\alpha=12^\circ$. This injection angle is fixed at this value for further experiments.

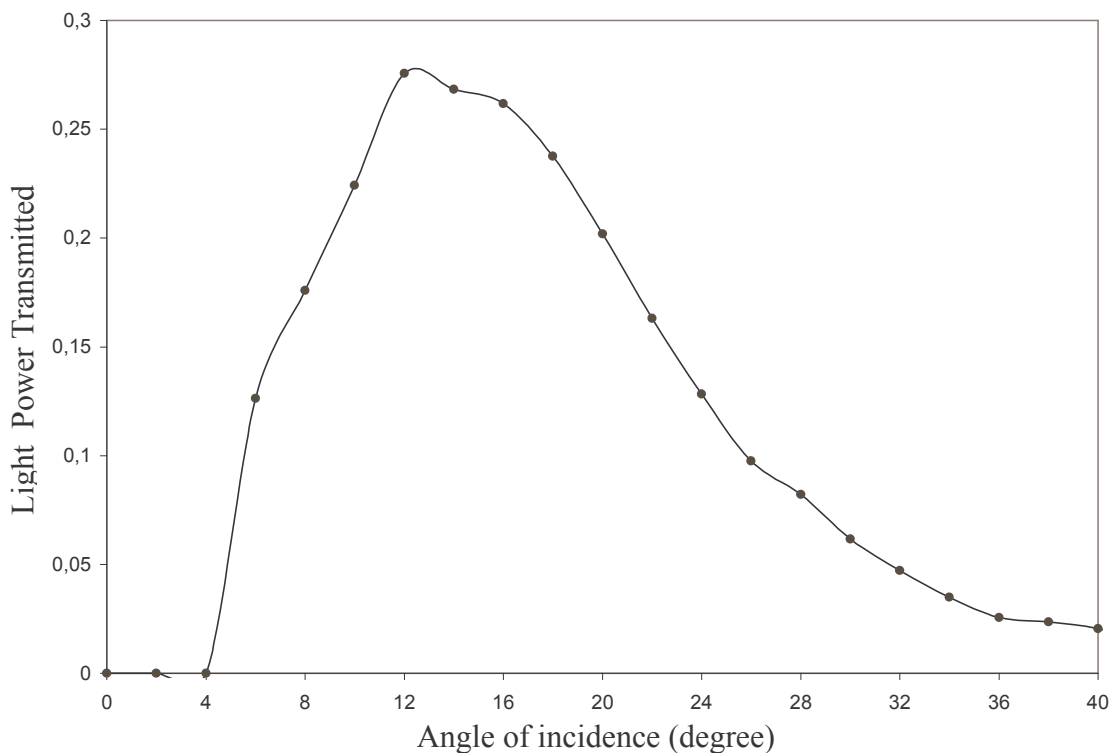


Figure VI-4. Optimization of the injection angle

VI.3.2. Evidence of the role of cryptophane A on the response of the optical fibre sensor

In Figure 5 is presented the response of the optical fibre sensor coated with the specific polymer including cryptophane A, obtained during successive methane injections. In Figure 6 is presented the response of the optical fibre sensor coated with the polymer siloprene without cryptophane. In this second case, the observed signal corresponds to the background signal showing that methane is not absorbed in siloprene polymer it self. The specific response to methane is due to the presence of cryptophane A. From the kinetics of response, it appears that the absorption equilibrium takes 2-3min and the desorption equilibrium takes also 2-3 min, showing a good reversibility of the complexation phenomenon.

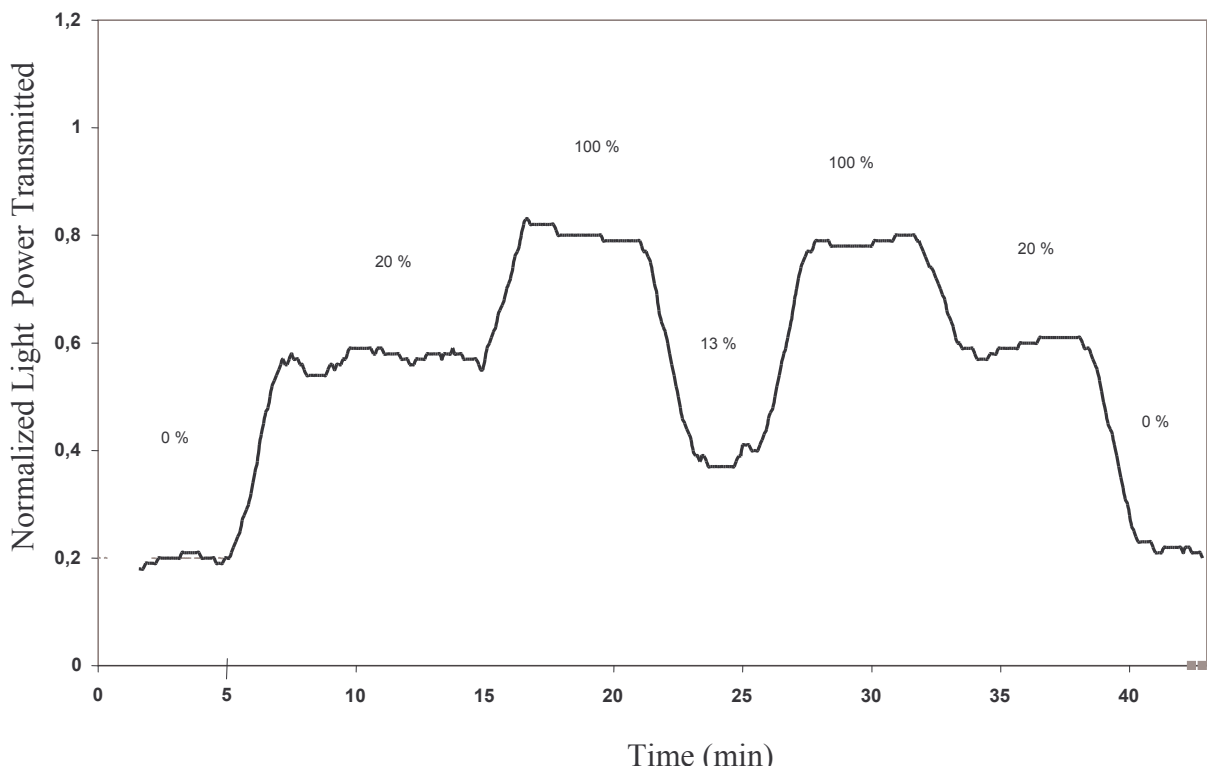


Figure VI-5. Response of the optical fiber sensor to methane

The reproducibility of the optical signal during successive methane injections, at the same concentration and with the same optical fibre, is of the order of 10%.

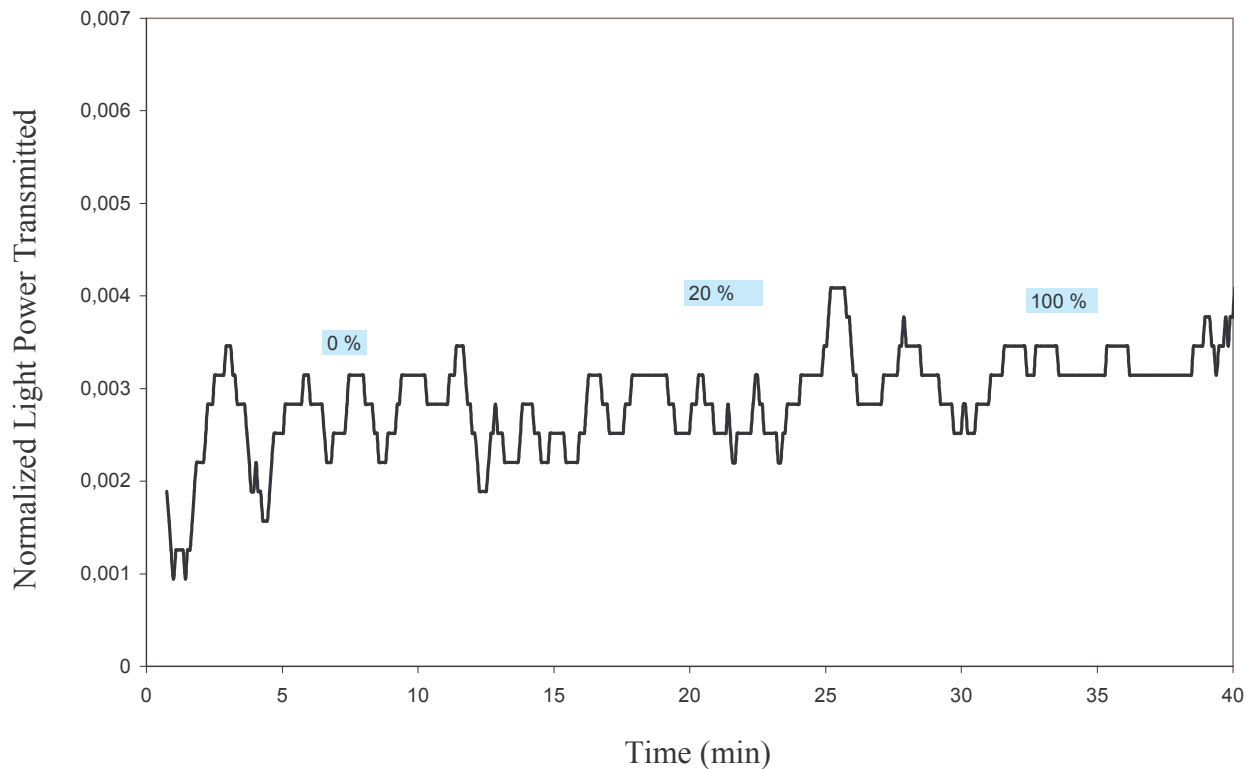


Figure VI-6. Response of the sensor with a polymeric cladding without cryptophane, during methane injections in nitrogen

VI.3.3. Effect of thickness, of length and of ageing of the specific polymer coating

Different thicknesses of the specific polymer coating were tested, as shown in Figure 7. The detection limit of methane is influenced by specific polymer thickness: 2v/v% with 5 μ m, 4v/v% with 3 μ m and 6v/v% with 8 μ m. Thickness of 5 μ m was used for further measurements.

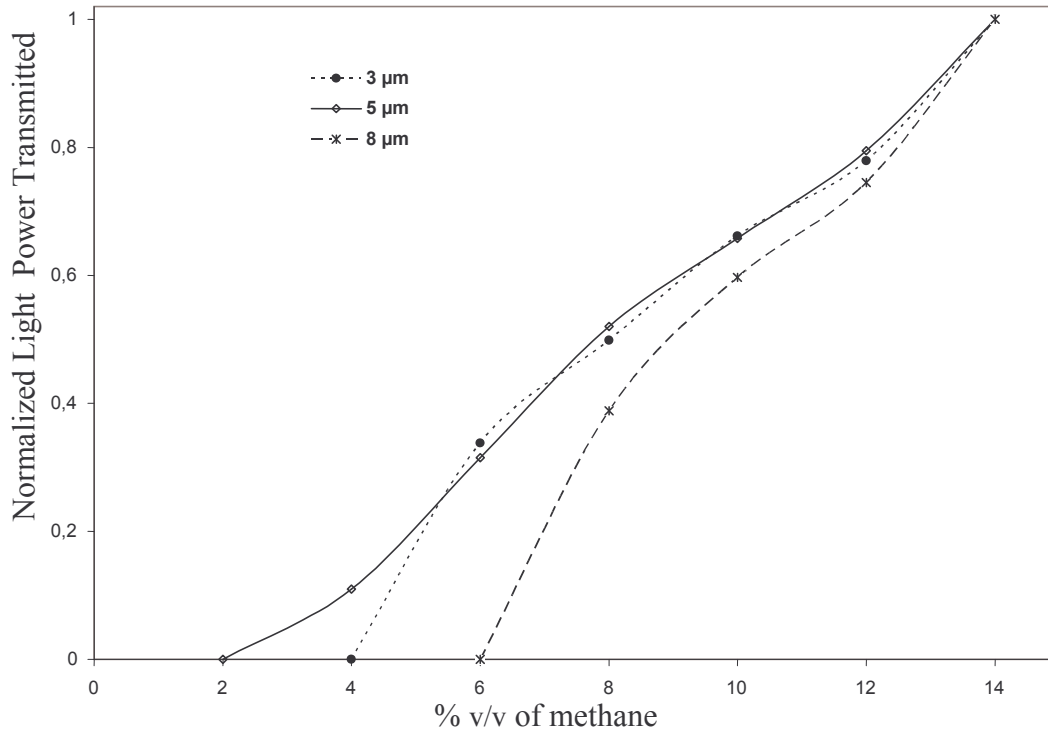


Figure VI-7. Effect of the thickness of the specific polymeric cladding

Different lengths of the sensitive part on the optical fibre were tested. On figure 8 are gathered the responses obtained for fibre sensors with three lengths of sensitive parts: 5cm, 4cm and 2cm.

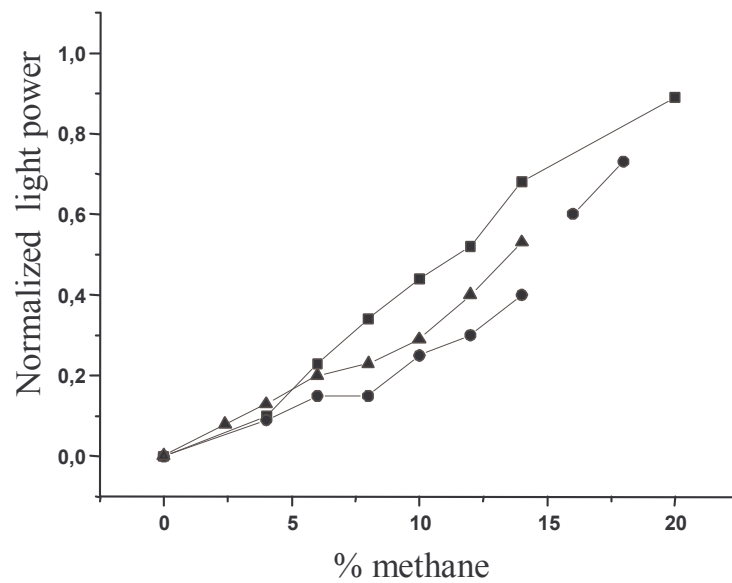


Figure VI-8. Influence of the sensitive cladding length on the sensor detection sensitivity
 —■— 5 cm —▲— 4 cm —●— 2 cm

The sensitivity – ratio of normalized light power transmitted per percent of methane – is 0.045 for 5cm, 0.035 for 2 cm and 0.025 for 4cm. Length of 5 cm was used for further measurements.

The effect of ageing of the specific polymeric coating is shown in Figure 9. After a storage of the optical fibre sensor for six months in air, there is no change of the optical signal showing no alteration of the polymeric cladding in air and no effect of ambient humidity.

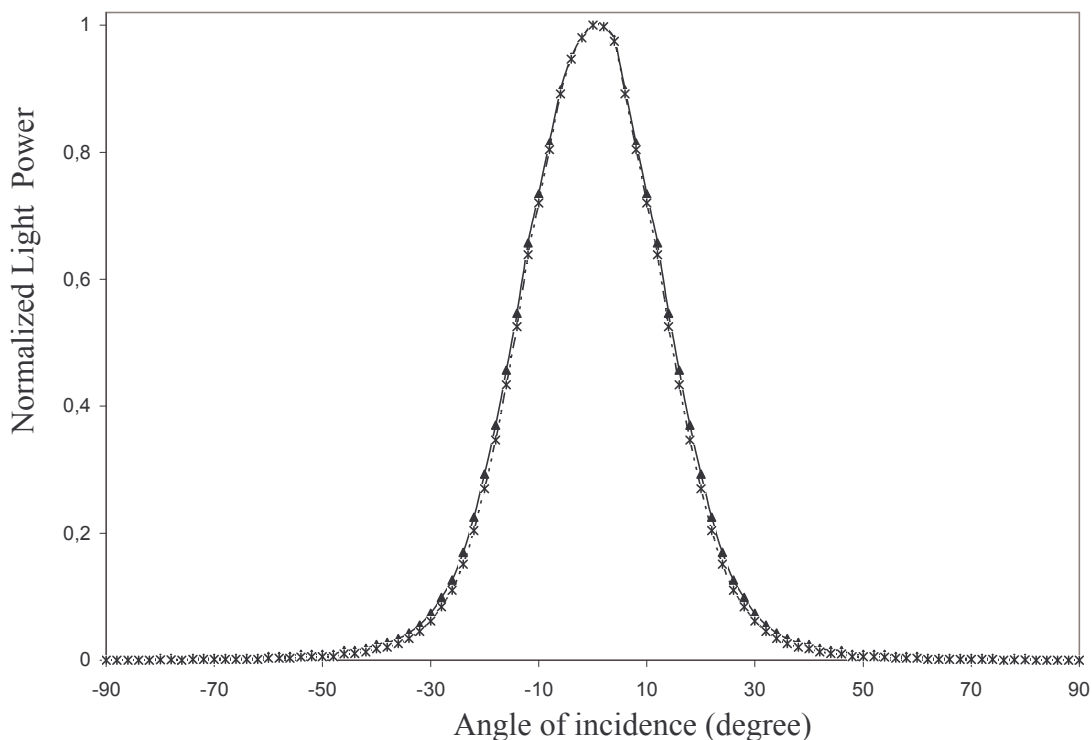
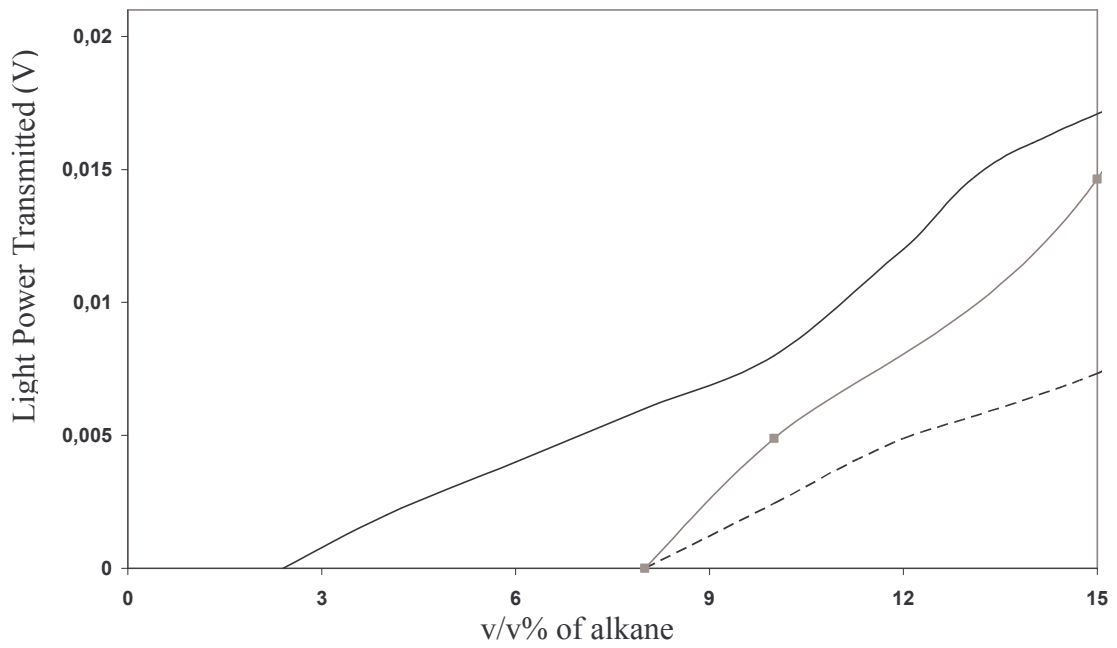


Figure VI-9. Angular distribution of light power transmitted along the fiber core

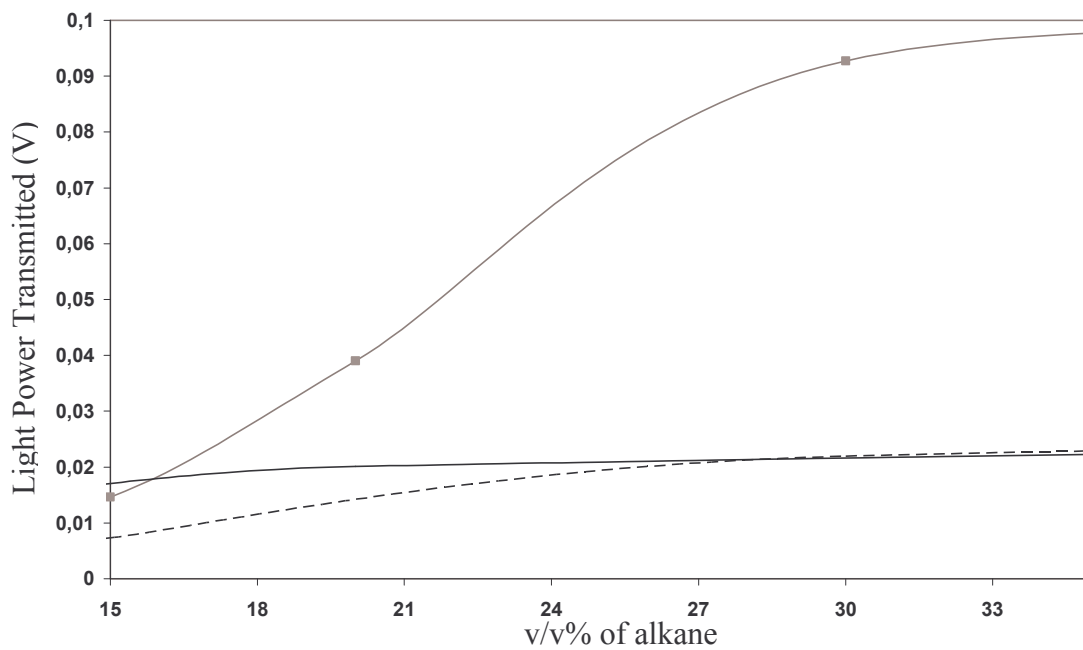
—▲— new sensor -*- after six months

VI.3.4. Effect of the interferences of other alkanes

The selectivity of the sensor for other alkanes (ethane and butane) was tested. The calibration curves are presented in Figures VI-10. The detection limit reaches 8% for ethane and butane (cf. figure VI-10a).



a) for alkane concentrations <15v/v%



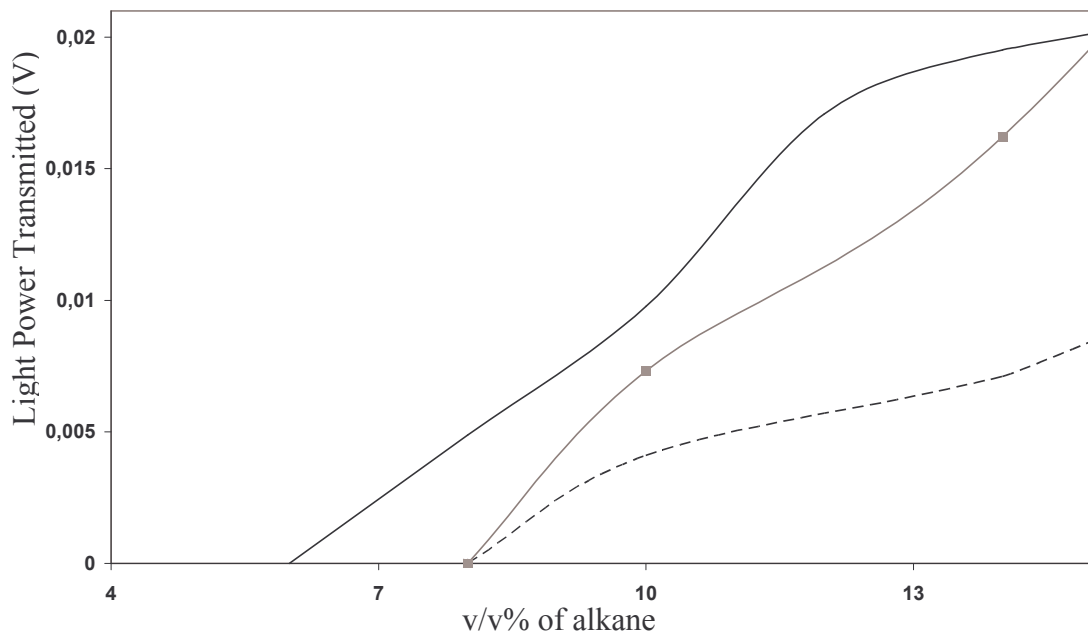
b) for alkane concentrations >15v/v%

Figure VI.10. Calibration curves for various alkanes for a polymeric cladding including cryptophane A: — Methane - - - - Ethane —■— Butane

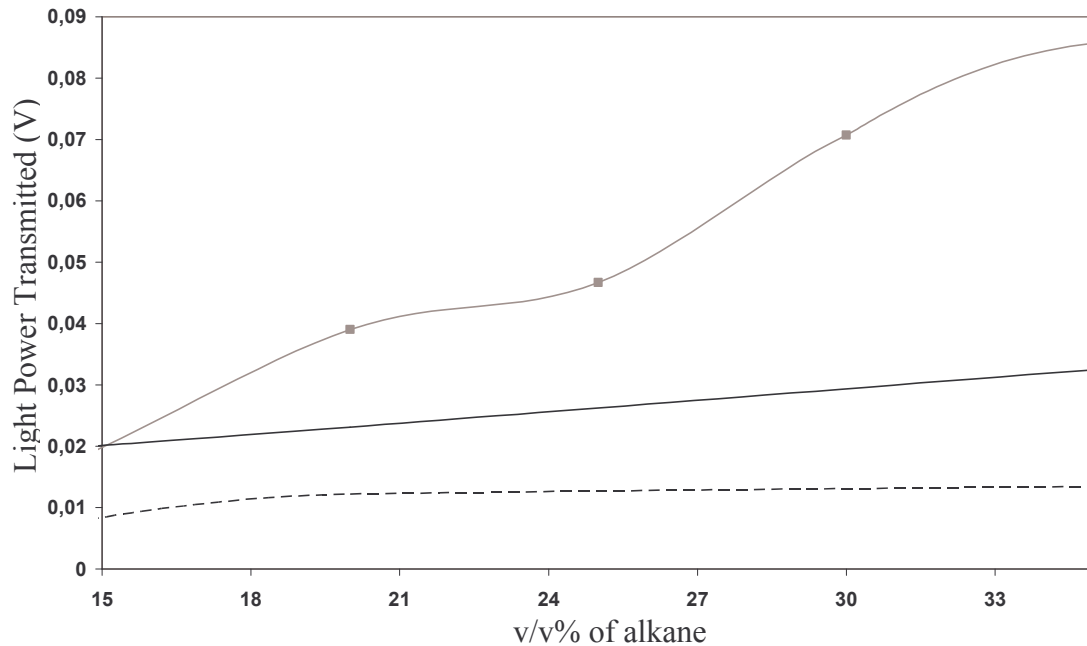
For concentration of alkanes between 2v/v% and 8v/v% only methane is detected. For concentrations between 8v/v% and 15v/v%, the amplitude of the optical signal follows the sequence: methane>butane>ethane. When concentrations of alkanes are higher than 15v/v% (cf Figure VI-10b), the signal due to butane exceeds that of methane and ethane. This effect can be due to the solubilisation of butane in the polymeric cladding.

VI.3.5. Comparison with a specific polymer including cryptophane E

In figures VI-11a, the variation of the optical signals versus percentage of alkanes, for a specific polymer including cryptophane-E is shown. The detection limit reaches for methane (6v/v%) is lower than those of the other alkanes (8v/v%).



a) for alkane concentrations <15v/v%



b) for alkane concentrations $>15\text{v/v}\%$

Figure VI-11. Calibration curves for various alkanes for a polymeric cladding including cryptophane E: — Methane - - - - - Ethane —■— Butane

It is also noticeable that the optical signal is higher for methane compared to that of ethane which shows that cryptophane-E has also a higher affinity for the methane molecule. The same phenomenon of high condensation of butane in the polymeric cladding is observed when concentration of butane is higher than 15% (cf. Figure VI-11b).

VI.4. Conclusion

An evanescent fibre sensor for a detection of methane was fabricated by the inclusion of two types of cryptophane molecules, not used so far in this configuration, in a transparent polymeric cladding (polysiloxane), on a PCS fibre. It was shown that the specific absorption of methane in cryptophane A led to an increase of the refractive index of the

specific polymeric cladding, stable during a six months' storage. For alkane concentrations less than 8v/v%, only methane leads to an optical response. For concentrations of alkanes higher than 15v/v%, a strong effect of solubilization of higher molecular weight alkanes in the polymer itself occurs. This phenomenon can be cancelled by using a differential mode measurement between both optical fibres: the measuring one with the specific polymeric cladding including cryptophane A and the reference one with the polymeric cladding without any complexation molecule included. Such a differential mode measurements would also allows to cancel effects of outer parameters such as temperature, humidity and instability of the laser source.

Acknowledgements

This work was performed in the framework of CNRS-DGRST cooperation program. Authors would like to thank IREE of Czech Academy of Sciences for providing PCS fibres.

References:

- [1] V. V. Malyshev and A. V. Pislyakov, Dynamic properties and sensitivity of semiconductor metal-oxide thick-film sensors to various gases in air gaseous medium, *Sensors and Actuators B* 96 (2003) 413-434.
- [2] A. Khodadadi, S. S. Mohajerzadeh, Y. Mortazavi and A. M. Miri, Cerium oxide/SnO₂-based semiconductor gas sensors with improved sensitivity to CO, *Sensors and Actuators B* 80 (2001) 267-271.
- [3] D. Manno, A. Serra, M. Di Giulio, G. Micocci, A. Taurino, A. Tepore, D. Berti, Thin films for applications as gas sensing material structural and electrical properties of sputtered vanadium oxide, *J. Appl. Phys.* 81 (6) (1997) 2709–2714.
- [4] Y. Li, A. Trinchi, W. Wlodarski, K. Galatsis and K. Kalantar-zadeh, Investigation of the oxygen gas sensing performance of Ga₂O₃ thin films with different dopants, *Sensors and Actuators B* 93 (2003) 431-434
- [5] H. Debeda, L. Dulau, P. Dondon, F. Menil, C. Lucat, P. Massok, Development of a reliable methane detector, *Sensors and Actuators B* (1997) 248-256
- [6] G. Williams, G. S. V. Coles, The semistor: a new concept in selective methane detection, *Sensors and Actuators B* (1999) 108-114
- [7] O. Hennig, R. Strzoda, E. Mágori, E. Chemisky, C. Tump, M. Fleischer, H. Meixner, I. Eisele, Hand-held unit for simultaneous detection of methane and ethane based on NIR-absorption spectroscopy, *Sensors and Actuators B* 95 (2003) 151–156
- [8] A. Collet, Cryptophanes, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, ed. F. Vögtle, Pergamon, vol. 2, ch. 11 (1996) pp.325-365
- [9] J. Canceill, M. Cesario, A. Collet, J. Guilhem, L. Lacombe, B. Lozach and C. Pascard, Structure and properties of the cryptophane-E/CHCl₃ complex. A stable Van der Waals Molecule, *g. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1246-1248.
- [10] K. Bartik, M. Luhmer, J.-P. Dutasta, A. Collet and J. Reisse. ¹²⁹Xe and ¹H NMR study of the reversible trapping of xenon by cryptophane-A in organic solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 784-791.
- [11] L. Garel, J.-P. Dutasta and A. Collet, Complexation of methane and chlorofluorocarbons by cryptophane-A in organic solution. *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 1169-1171.

[12] J. Canceill and A. Collet, Two-step synthesis of D_3 and C_{3h} cryptophanes, Chem. Soc., Chem. Commun. (1988) 582-584.

[13] F. Abdelmalek, M. Lacroix, J.M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, D. Berkova, V. Matejec, I. Kasik, M. Chomat, H. Gagnaire, Consequences of TiO_2 doping on the optical properties of the optical fibre coated with porous silica, Thin Solid Films 340 (1999) 280-287.

CHAPITRE VII

DETECTION OPTIQUE DES

TRACES DE METAUX LOURDS

Résumé :

La production française d'ordures ménagères est actuellement d'environ 1 à 1,2 kg par habitant et par jour, soit 22 millions de tonnes par an. Aujourd'hui, 40% de cette production sont incinérés. Le reste est mis en décharge de classe II, en compostage ou en décharge illégale.

L'incinération permet de diminuer de façon importante le volume des déchets et de récupérer l'énergie issue de la combustion. La production annuelle française de résidus d'incinération était composée en 1993 de 2,6 millions de tonnes de mâchefers et de 470 000 tonnes de REFIOM (Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères), de cendres volantes et de cendres sous chaudière. Ces résidus sont constitués principalement d'oxydes de silicium, d'aluminium, de calcium et de silico-aluminates. Une proportion non négligeable de ces matériaux est constituée de sels plus ou moins solubles (NaCl, KCl, CaCl₂, CaSO₄...) et de métaux lourds (Pb, Zn, Cd...). Ces derniers confèrent à ces REFIOM et ces mâchefers un potentiel polluant qui s'avère problématique pour leur stockage ou leur valorisation [1].

La molécule de calixarène est une molécule utilisée efficacement dans la complexation des polluants métalliques lourds (nickel, cuivre...). Le but du présent travail est de conditionner une nouvelle molécule chromogénique de calix[4]arène fonctionnalisée pour élaborer un capteur à fibre optique capable de détecter ce type de polluant. Dans le présent chapitre, on se limitera à la détection de cuivre(II), de cobalt(II) et de cadmium(II). La détection du cuivre(II) par un capteur à fibre optique, dénudée dans sa partie centrale sur une longueur de 3 cm sur laquelle une membrane sensible est déposée, constitue une méthode sensible. Le signal optique augmente quand la concentration de l'ion augmente. Les limites de détection atteintes sont de l'ordre de 1 μM, 10⁻³ μM et 10⁻⁴ μM pour le cuivre(II), le cobalt(II) et le cadmium(II) respectivement.

Materials science and Engineering (soumis à publication)

**DETECTION OF HEAVY METALS BY AN OPTICAL FIBRE
SENSOR WITH A SENSITIVE CLADDING INCLUDING
A NEW CHROMOGENIC CALIX[4]ARENE MOLECULE**

**Messaoud Benounis¹, Nicole Jaffrezic-Renault^{1*}, Hatem Halaouani², Roger
Lamartine², Isabelle Dumazet-Bonnamour²**

¹CEGELY, UMR CNRS 5005, Ecole Centrale de Lyon, 69134 ECULLY Cedex (France)

²LACE, UMR 5634 CNRS, Université Claude Bernard-Lyon I, 69622 Villeurbanne Cedex, France

* Corresponding author: Tél. (33) 4 72 18 62 43, Fax (33) 4 78 43 37 17, e-mail

Nicole.Jaffrezic@ec-lyon.fr

Abstract

Industrial processes introduce up to a million different pollutants into the atmosphere and the aquatic ecosystem. Heavy metals are one group of these substances, although not all of them are considered harmful to humans.

The molecule of calixarene is a macrocycle used effectively in the complexation of the heavy metal pollutants (nickel, copper(II)...). The goal of this work is to condition a new chromogenic calix[4]arene molecule to elaborate an optical fibre sensor able to detect this type of pollutant. The light power increases when the concentration of the ion increases. The optimum pH for heavy metal ions detection is found to be 5. The influence of the uncladded length on the response sensor is studied and the optimum length is found to be around 3cm. The limit of detection reached is of the order of 1 μ M, 10⁻³ μ M and 10⁻⁴ μ M for copper(II), cobalt(II) and cadmium(II) cations respectively. The sensitive membrane of the sensor saturated on ions could be regenerated by using EDTA.

Keywords : sensor, chromogenic calixarene molecule, optical fibre, heavy metals.

VII.1. Introduction:

Certain metal ions are recognised as highly toxic, which makes their presence in environmental waters or soils undesirable. Since they are not biodegradable, such metals can accumulate in the environment and produce toxic effects in plants and animals even at very low concentrations. Therefore, monitoring of these trace metals is vital due to the potential health and ecological hazard they present. Detection of heavy metal ions with optical fiber sensors and electrochemical sensors allow to monitor in situ the free and labile ions. They correspond to the bioavailable species.

A lot of work was carried out to quantify the traces of heavy metals by optical sensors [2-7]. A fibre optic sensor for Cu(II) detection, based on the use of fast sulphon black F (FSBF) and reflectance spectrometry has been developed. The limit of detection obtained is 5 ppm (79 μ M) [3, 4].

In ref.[4] a sensor membrane for the determination of copper(II) with internal referencing of luminescence intensity is developed. Dynamic range of detection is between 1 and 1000 μ M.

The dye-immobilised membranes were developed and tested for various cations and heavy metals through complexation by using absorbance and reflectance measurements [5, 6]. The limit of detection found for copper(II) is $2.23 \cdot 10^{-4}$ μ M.

Others techniques based on electrochemical techniques were used; capacitance biosensor based on synthetic phytochelatins for quantitative determination of heavy metals was developed by using cyclic voltammetry measurements [8]. The detection limits obtained for copper and cadmium was about 0.1 μ M.

A stripping potentiometry with a home-made flow cell is used for sensitive and reliable determination of trace concentrations of cadmium, lead and copper in real samples . The detection limits were $6.51 \cdot 10^{-4}$ μ M for cadmium, $4.60 \cdot 10^{-4}$ μ M for lead and $8.59 \cdot 10^{-4}$ μ M for copper [9].

The micronucleus (MN) assay, combined with in situ fluorescence hybridization (FISH) with pan-centromeric probes, analysis of sister chromatid exchanges (SCEs), and the comet assay were used to assess genotoxic damage in somatic cells of workers in a Polish battery plant after high-level occupational exposure to lead (Pb) and cadmium (Cd). Blood Cd levels varied from $1.8 \cdot 10^{-3}$ – $5.1 \cdot 10^{-2}$ μ M [10].

Samples are analyzed to determine the total content of cadmium, copper, lead and zinc by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) while nickel and cobalt are determined by a new simple differential pulse adsorptive stripping voltammetry (DPASV), using dimethylglyoxime (DMG) as the complexing agent [11]. The determination of Cd, Pb, Cu, Zn, Ni and Co in tap water samples gave values for lead between $19 \cdot 10^{-3}$ and $20.6 \cdot 10^{-2} \mu\text{M}$, values for copper between $9.4 \cdot 10^{-3}$ and $4 \cdot 10^{-2} \mu\text{M}$, for Cd between $2.7 \cdot 10^{-3}$ and $7.3 \cdot 10^{-3} \mu\text{M}$ and values of Co between $3.6 \cdot 10^{-2}$ and $0.25 \mu\text{M}$.

To detect chemical species, the step followed in our laboratory consists in covering the optical fibre core by a transparent polymer containing a complexing agent whose absorption properties are modified in the presence of the species to detect.

The trapping of the ion in the polymeric cladding and more precisely in the cavities of the chelating molecules will induce a variation of the light power transmitted along the fibre. The advantages of detection by optical fibre compared to the use of the selective electrode are as follows: miniaturization of the probe, no effect of the ionic strength nor of the medium conductivity. The measurement method suggested in this article is a method simple to use. It needs neither a complex or huge instrumentation, nor constraining operating conditions (temperature and pressure). Source of light, optical fibre and detector will be sufficient. Moreover, detection is done in situ, at ambient temperature and under atmospheric pressure.

The calixarene is a molecule used effectively in the heavy metal pollutants detection (nickel, copper, cadmium) [12-14]. The goal of this work is to adapt a new chromogenic molecule of functionalized calix[4]arene to elaborate an optical fibre sensor able to detect this type of pollutants.

VII.2. Experimental part:

VII.2.1. Synthesis of the chromogenic amide derivative calix[4]arene

The synthesis of tetra-*O*-substituted calixarene derivative was performed by the reaction sequence depicted in Figure VII-1. The treatment of *p*-tetrakis(phenylazo)calix[4]arene with tertiary acetamide (α -chloro-*N,N*-diethylacetamide) in the presence of CaH_2 as base gave *p*-tetrakisphenylazocalix[4]arene tetra-amide derivative in cone conformation [15].

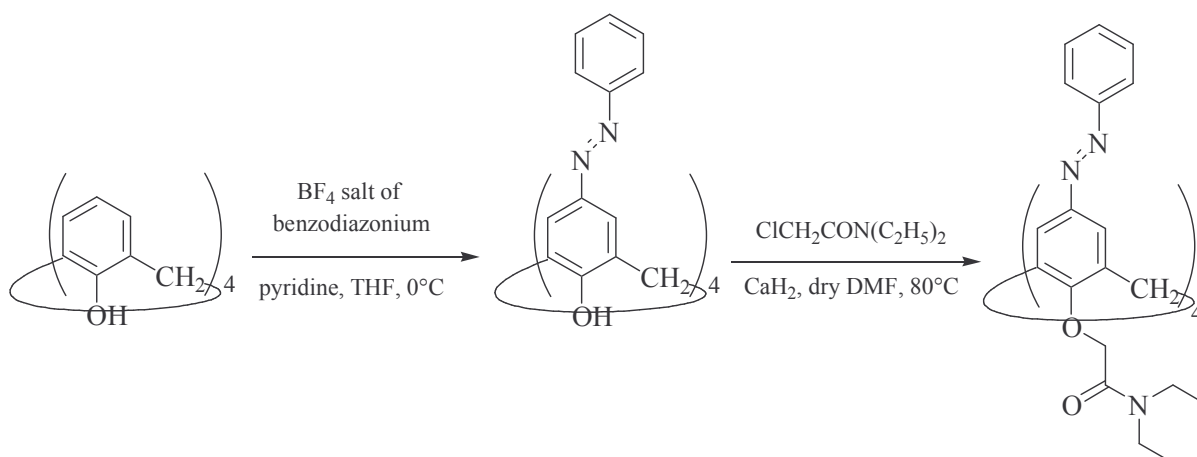


Figure VII-1. Reaction sequence for the synthesis of *p*-tetrakisphenylazocalix[4]arene tetra-amide derivative

VII.2.2. Preparation of the sensitive cladding:

PCS optical fibres with an outer diameter of 400 μm , provided by IREE of Czech Academy of Sciences, were used. An optical fibre fragment (30 cm) was stripped on 2 – 5 cm in its central part and the fibre core was covered with the sensitive polymeric membrane.

After the stripping and cleaning of the fibre in its central part, one carried out the preparation of the polymeric cladding for the sensitive part of fibre. The transparent polymeric cladding ($n=1.4$) was prepared from 1 ml of siloprene K1000 and 0.15 ml of reticulating agent K-11 from FLUKA, mixed with 6 ml of THF in which 150 mg of calixarene was previously dissolved. Several layers of polymer were deposited on the sensitive zone of the fibre by dip-coating, the withdraw speed was fixed at 12 cm/mn. This technique allowed to obtain homogeneous layers with a thickness of around 1 μm .

VII.2.3. Principle of the optical measurements:

On figure VII-2, one shows the general diagram of the experimental set-up. The sensitive zone of the optical fibre sensor was introduced into a plastic cell. The entrance face of the fibre was positioned in the center of the light beam. A rotation stage allowed to fix the injection angle α of the light beam emitted by the laser diode (Laser 2000, LDA 1001, 3mW, $\lambda = 670 \text{ nm}$). The injection angle was fixed at 12°. The light propagated through the

fibre was collected by a photodiode with a 16 mm² surface area (Hamamatsu S 1336-44bk).

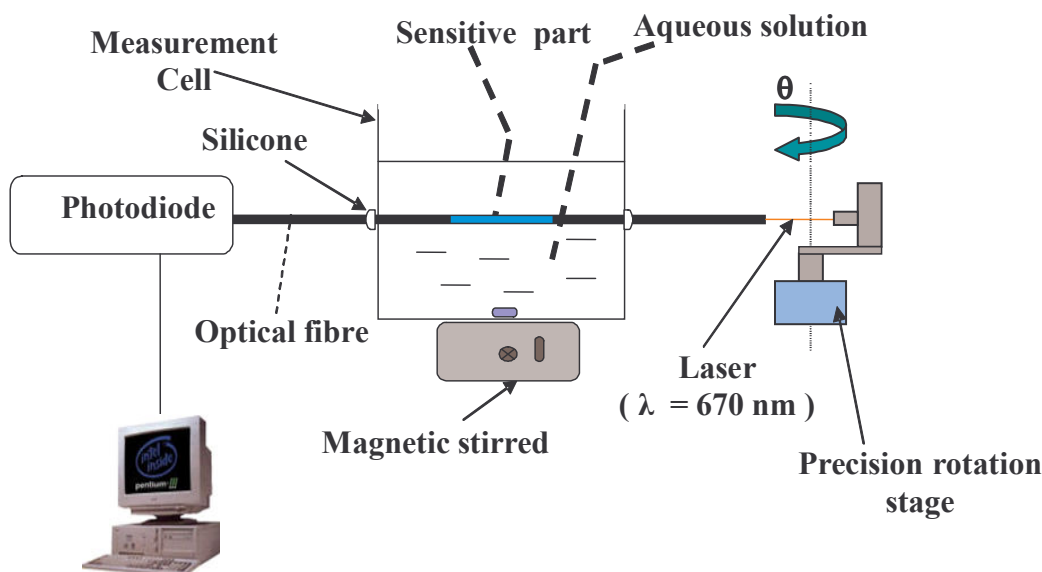


Figure VII-2. Experimental set-up for optical measurements

VII.3. Results and discussions:

VII.3.1. Study of the optical fibre sensor response:

VII.3.1.1. Determination of the optimum pH

Aqueous solutions were prepared with various concentrations of Cu(II). The pH of solutions was modified, the higher sensitivity was obtained for a value around 5 (cf. figure VII-3). The observed pH effect can be explained by an acid–base equilibrium on the complexing molecule (cf. figure VII-1). The terminal nitrogen atoms of the diamide derivative group are protonated in solutions of high acidity [2]. Consequently the complexation of metal ion is hindered because the necessary lone electron pairs are

occupied by protons. For $\text{pH} > 6$, the copper hydroxide formation occurs which induces a decrease of the signal.

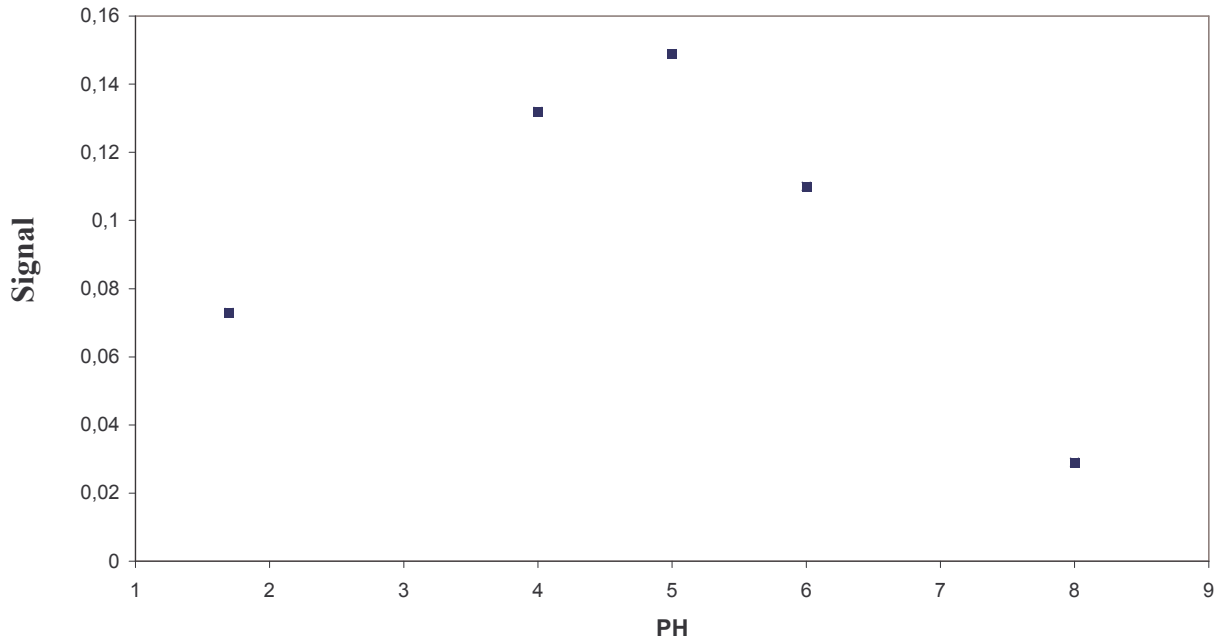


Figure VII-3. Influence of pH on the sensor response

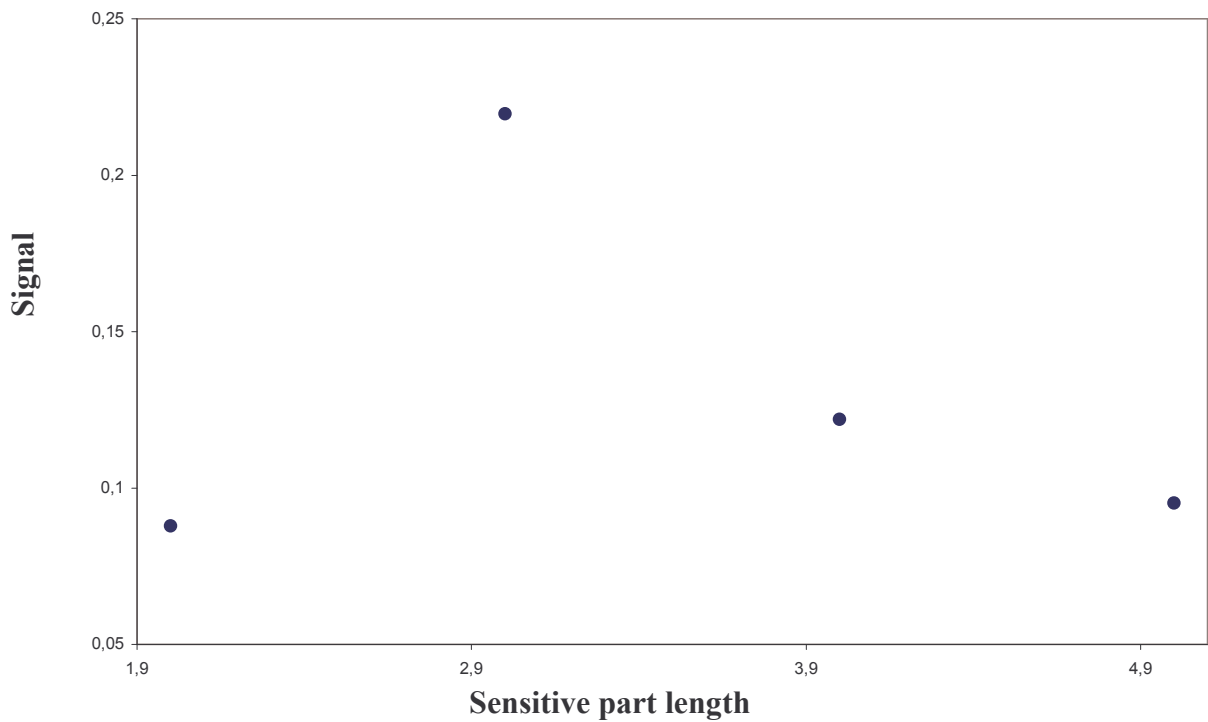


Figure VII-4. Study of sensitivity of optical fibre sensor according to the sensitive part length

VII.3.1.2. Influence of the uncladded length on the sensor response

The influence of the length of the sensitive cladding was studied. A series of optical fibre sensors with various stripped lengths was tested. The results obtained for the various stripped lengths are reported in figure VII-4. They show that the sensitivity of the sensor is better for a fibre with a 3 cm sensitive part. If the length of the sensitive core-cladding interface is too important, effects of diffusion take place and decrease the output optical signal.

VII.3.1.3. Absorbance of the polymeric material used as sensitive cladding

The absorbance of the polymeric material used as cladding, including calixarene, without and with ions was tested (cf Figure VII-5). In presence of the ion the absorbance between 300 and 1000 nm decreases. Our detection wave length used (670 nm) is situated in the sensitive part of the absorbance curve. The optical signal, with the wavelength used, will then increase in the presence of the ion.

VII.3.1. Heavy metal detection:

For all heavy ion metals, we observed that when heavy metal ions is detected, output optical signal increases when concentration of ions increases. Metal ions are coordinated with the oxygen atoms of the amide group (cf. figure 1) [14].

For copper, the evolution of the optical signal for various copper(II) concentrations is presented in Figure VII-6. The optical signal increases when the ion concentration of Cu(II) increases. It can reach 200 mV for a concentration of 1000 μM of Cu(II) ion. One clearly sees from this figure that the limit of detection of copper(II) reaches 1 μM .

For cobalt(II), the reached detection limit is for about $10^{-3}\mu\text{M}$ (cf. figure VII-7).

The calibration curve of the sensor is presented in figure VII-8 for cadmium(II). Dynamic range of detection is $10^{-4}\mu\text{M}$ to $1000\mu\text{M}$.

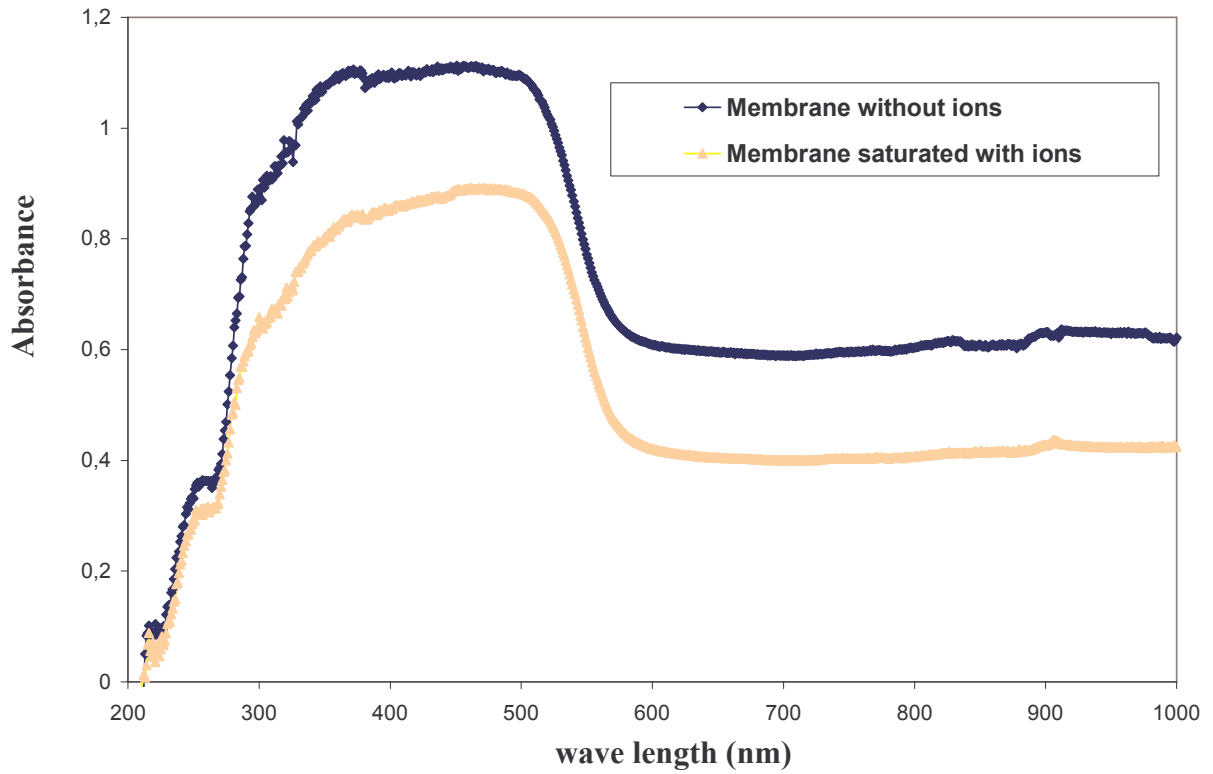


Figure VII-5. Absorbance curve of the polymeric material including calixarene, without and with ions

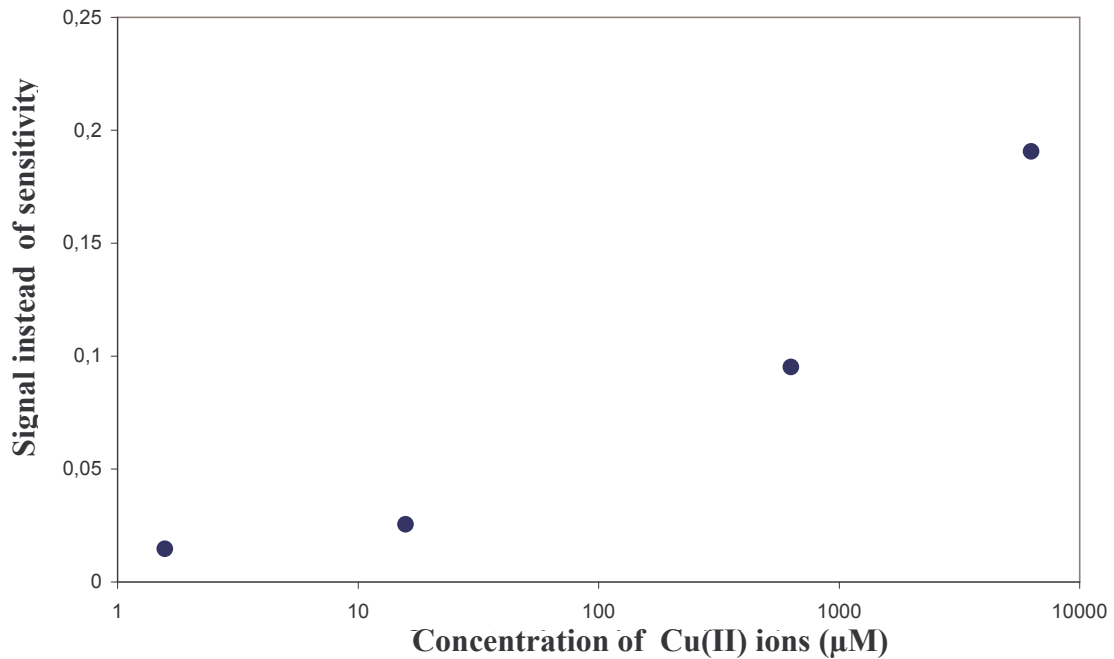


Figure VII-6. Calibration curve of the optical fibre sensor : Copper(II) detection

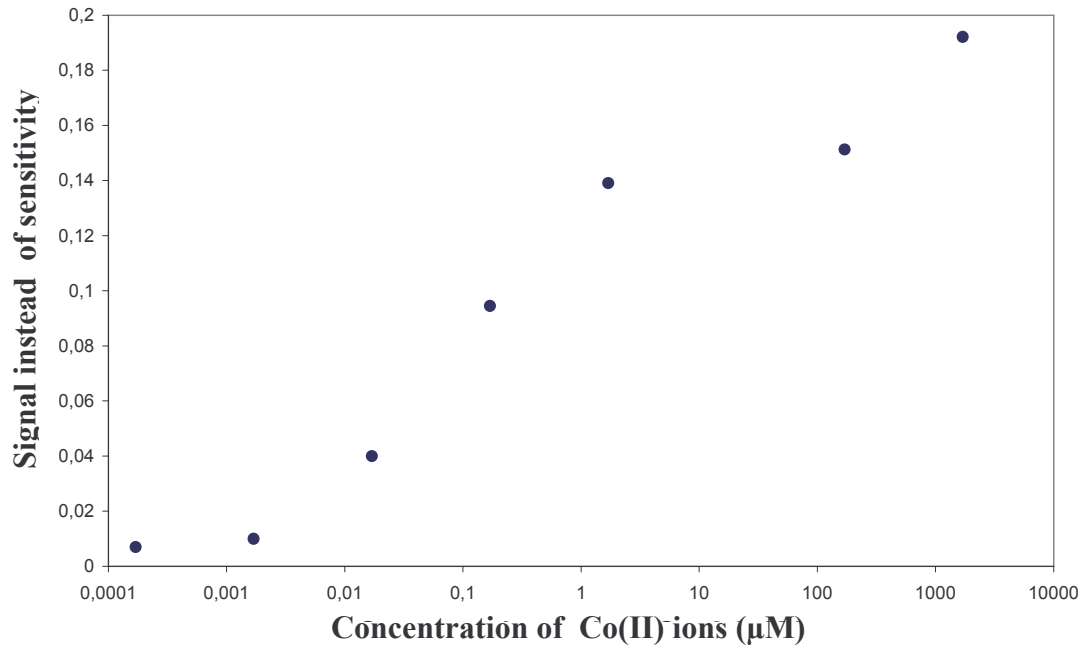


Figure VII-7. Calibration curve of the optical fibre sensor : Cobalt(II) detection

In the table VII-1, one reports comparison of our results to limits of detection measured for various heavy metal ions from literature. It seems that our sensor presents very low detection limits for cobalt and cadmium, compared to other optical fibre sensors.

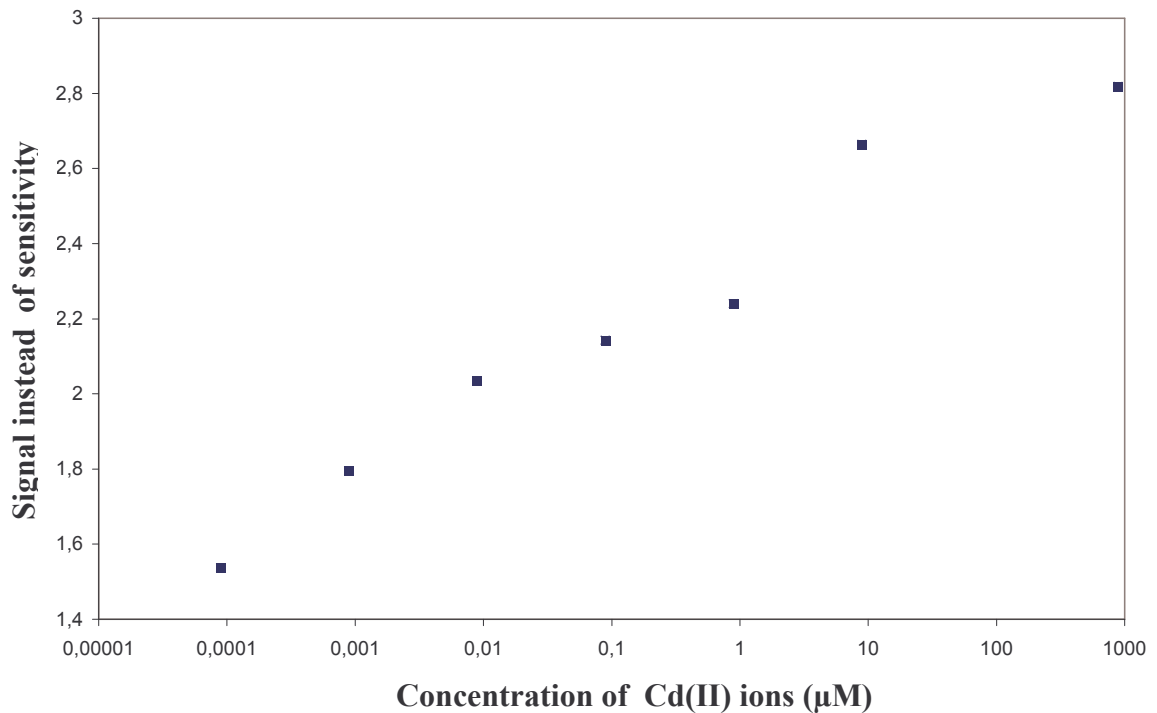


Figure VII-8. Calibration curve of the optical fibre sensor : Cadmium(II) detection

Reference	Detection Limits		
	Copper (II) (μM)	Cobalt (II) (μM)	Cadmium (II) (μM)
[3 , 4]	79	-	-
[5]	1	-	-
[6, 7]	$2.23 \cdot 10^{-4}$	-	-
[8]	0.1	-	0.1
[9]	$8.59 \cdot 10^{-4}$	-	$6.51 \cdot 10^{-4}$
[10]	-	-	$1.8 \cdot 10^{-3}$
[11]	$9.4 \cdot 10^{-3}$	$7.3 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^{-3}$
Our results	1	10^{-3}	10^{-4}

Table VII-1. Comparison of our results to limits of detection measured for various heavy metal ions from literature (optical sensors)

Different limit detection observed for various metals ions ($\text{Cu(II)} > \text{Co(II)} > \text{Cd(II)}$) can be explained by several parameters: complexation constant and formation of metal hydroxides [8,10,13].

After equilibrium with the sensor, the ion is removed by washing with a 0.01M EDTA solution. So, metal was removed from the membrane thus regenerating the metal-binding sites.

The life time of the sensor, after daily use, was found to be more than eight months.

VII.4. Conclusion:

In this work, the feasibility of an optical fiber sensor based on a chromogenic calix[4]arene molecule for heavy metals detection was shown. The output optical signal increases when ion concentration increases. The limit of detection reached is of the order of $1 \mu\text{M}$, $10^{-3} \mu\text{M}$ and $10^{-4} \mu\text{M}$ for copper(II), cobalt(II) and cadmium(II) cations respectively. The life time of the sensor is more than eight months. The sensitivity of this time of optical fibre sensor will be tuned by different functionalization of the chromogenic calix[4]arene.

References :

- [1] Loïc Guérin, thèse de l'Université de Toulon et du Var, (2000)
- [2] T. Mayer, Optical sensors for the determination of heavy metal ions, doctoral Thesis, University of Regensburg (2002).
- [3] N. Mahendra, P. Gangaiya, S. Sotheeswaran and R. arayanaswamy, Investigation of a fibre optic copper sensor based on immobilised α -benzoinoxime (cupron), *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 90, Issues 1-3, 20 April 2003, Pages 118-12.
- [4] N. Mahendra, P. Gangaiya, S. Sotheeswaran and R. Narayanswamy, Investigation of a Cu(II) fibre optic chemical sensor using fast sulphon black F (FSBF) immobilised onto XAD-7, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 81, Issues 2-3, 5 January 2002, Pages 196-20.
- [5] T. Mayr, I. Klimant, O. S. W. and T. Werner, Dual lifetime referenced optical sensor membrane for the determination of copper(II) ions, *Analytica Chimica Acta*, Volume 462, Issue 1, 26 June 2002, Pages 1-10.
- [6] N. Malcik, N. Tunoglu, P. Caglar and G. E. Wnek, Fiber-optic cation determination using crown ether dyes immobilized on polymer membranes, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 53, Issue 3, 10 December 1998, Pages 204-210.
- [7] N. Malcik, O. Oktar, M. E. Ozser, P. Caglar, L. Bushby, A. Vaughan, B. Kuswandi and R. Narayanaswamy, Immobilised reagents for optical heavy metal ions sensing, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 53, Issue 3, 10 December 1998, Pages 211-221.
- [8] I. Bontidean, J. Ahlqvist, A. Mulchandani, W. Chen, W. Bae, R. K. Mehra, A. Mortari and E. Csöreg, Novel synthetic phytochelatin-based capacitive biosensor for heavy metal ion detection, *Biosensors and Bioelectronics*, Volume 18, Issues 5-6, May 2003, Pages 547-553.
- [9] E. Muñoz and S. Palmero, Determination of heavy metals in milk by potentiometric stripping analysis using a home-made flow cell, *Food Control*, In Press.
- [10] J. Palus, K. Rydzynski, E. Dziubaltowska, K. Wyszynska, A. T. Natarajan and R. Nilsson, Genotoxic effects of occupational exposure to lead and cadmium, *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, Volume 540, Issue 1, 9 September 2003, Pages 19-28.
- [11] O. A. Farghaly, Direct and simultaneous voltammetric analysis of heavy metals in tap water samples at Assiut city: an approach to improve the analysis time for nickel and

cobalt determination at mercury film electrode, *Microchemical Journal*, Volume 75, Issue 2, September 2003, Pages 119-13

[12] M. Regayeg, F. Vocanson, A. Duport, B. Blondeau, M. Perrin, A. Fort and R. Lamartine, New calixarenes for nonlinear optics: synthesis and conformation of functionalized p-nitrocalix[4]arenes, *Materials Science and Engineering: C*, Volume 21, Issues 1-2, 1 September 2002, Pages 131-135.

[13] M. B. Ali, A. Abdelghani, H. B. Ouada, N. Jaffrezic-Renault and R. Lamartine, Optical and electrochemical studies of thiacalix[4]arene film supported on Si/SiO₂ for ion-sensitive sensor, *Materials Science and Engineering: C*, Volume 21, Issues 1-2, 1 September 2002, Pages 29-34.

[14] H. Halouani, I. Dumazet-Bonnamour and R. Lamartine, Synthesis of novel chromogenic bi- and tri-functionalized calix[4]arenes, *Tetrahedron Letters*, Volume 43, Issue 21, 20 May 2002, Pages 3785-3788.

[15] Hatem Halouani, Isabelle Dumazet-Bonnamour, and Roger Lamartine, Synthesis, conformations and extraction properties of new chromogenic calix[4]arene amide derivatives, *Eur. J. Org. Chem.*, 2002, Pages 4202-4210.

CHAPITRE VIII

SUIVI IN SITU DE DEGRADATION

DE POLYMERES ET D'HUILES

VIII.1. Suivi optique in situ de la dégradation thermique du polyéthylène

VIII.1.1 Introduction

Dans ce chapitre, on va s'intéresser seulement au suivi de dégradation de polymère. Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude de dégradation des polymères [1, 2, 3, 4, 5]. Parmi tous les capteurs (diélectrique, ultrasonore...) susceptibles de suivre activement le processus d'élaboration ou la dégradation des polymères, les fibres optiques présentent de nombreux avantages. Elles sont à la fois élément sensible et le véhicule de l'information, ce qui leur confère un temps de réponse très court. Des travaux ont montré qu'il était possible d'intégrer des fibres optiques dans des composites stratifiés sans modification significative des propriétés mécaniques [6 et 7]. Il reste à savoir si elle peuvent apporter des informations pertinentes quant au suivi physique et/ ou chimique des mécanismes liés à la réaction de dégradation des polymères. On peut donc imaginer une seule fibre optique capable de contrôler activement le processus d'élaboration, de fournir des informations sur les propriétés mécaniques de la structure en service et, pourquoi pas, de suivre le vieillissement chimique du polymère.

VIII.1.2. Etude du capteur à fibre optique

VIII.1.2.1. Principe

Les capteurs utilisant la fibre optique pour le suivi de polymérisation sont nombreux. Les publications [8-14] font état depuis 1990 de différentes techniques, basées soit sur la mesure de l'absorption des ondes évanescentes (le plus souvent en spectrométrie proche infrarouge), soit sur la mesure de l'indice de réfraction de polymère. L'approche expérimentale qui a été choisie pour cette étude utilise cette dernière solution. Elle est cependant originale dans sa forme car elle s'appuie sur la mesure en lumière monochromatique de la distribution angulaire de la puissance transmise par la fibre-

capteur. Cette technique est issue de l'expérience acquise par notre laboratoire en matière de capteurs à fibre optique pour la détection de gaz [15] et d'espèces biochimiques [16]. Les conditions de mesures optiques liées à la nature du polymère nous ont contraints à adapter ce dispositif expérimental incluant une fibre spécialement conçue pour la mesure de haut indice de réfraction ($n_{\text{cœur}}=1.62$ – Soft optical glass, gaine siloxane) a donc été développée par « The Institute of Radio Engineering and Electronics » de Prague. De plus, un moule asservi en température et permettant d'intégrer la fibre optique a été réalisé [17].

La figure VIII-1 présente le principe de fonctionnement du capteur fibre optique. La fibre est dénudée dans sa partie centrale. Le cœur, ainsi mis à nu, est plongé dans le milieu à tester. L'indice de réfraction de ce milieu est supérieur à celui de la gaine et inférieur à celui du cœur, l'ouverture numérique de ce système optique est donc gouvernée par le milieu à tester.

On peut, dans ces conditions, suivre l'évolution de l'indice de réfraction du milieu en contact avec la zone dénudée. Une diode laser (670 nm) est placée sur une platine de rotation. La puissance lumineuse transmise est mesurée avec une photodiode en fonction de l'angle d'incidence. Les faces d'entrée et de sortie sont préalablement polies perpendiculairement à l'axe de la fibre. La fibre est dénudée au scalpel puis nettoyée à l'acétone.

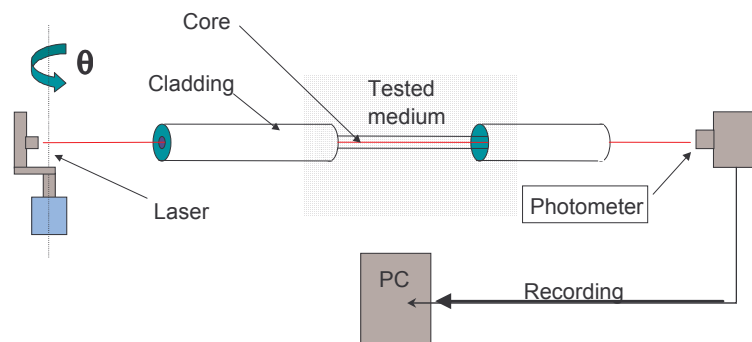


Figure VIII-1. Principe de fonctionnement du capteur à fibre optique

VIII.1.2.2. Test de sensibilité

En premier lieu, on a voulu déterminer la sensibilité du capteur qu'on va utiliser pour le suivi in situ de dégradation de polyéthylène. Notre choix a été fixé sur un mélange aniline-éthanol. Ce mélange présente plusieurs avantages :

- inertie chimique du toluène vis-à-vis de l'aniline,
- le mélange aniline-éthanol offre une large gamme de sensibilité ; il permet d'avoir des indices de réfraction de 1,58 à 1,35.
- les deux liquides choisis, l'aniline et l'éthanol, sont liquides et transparents, on peut alors mesurer leur indice de réfraction avec un réfractomètre d'Abbe.

Tout d'abord, on a effectué, à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe, les mesures d'indice de réfraction à différents mélanges d'aniline-éthanol (figure VIII-2). Ensuite, les différents mélanges sont utilisés pour faire les tests de sensibilité du capteur à fibre optique.

Donc, une fibre optique de 30 cm de longueur est dénudée dans sa partie centrale sur une longueur de 2 cm et nettoyée à l'acétone et à l'éthanol. Après le nettoyage, la partie dénudée de la fibre est introduite dans une cuve à travers deux trous de 1 mm de diamètre. Ensuite, les deux trous sont bouchés avec de silicone. Après le séchage du silicone, le mélange aniline-toluène est versé dans la cuve. Une fois la préparation de la fibre terminée, on procède aux tests de sensibilité. Les deux faces de la fibre sont mises entre une source lumineuse (diode laser) et un système de détection (photodiode).

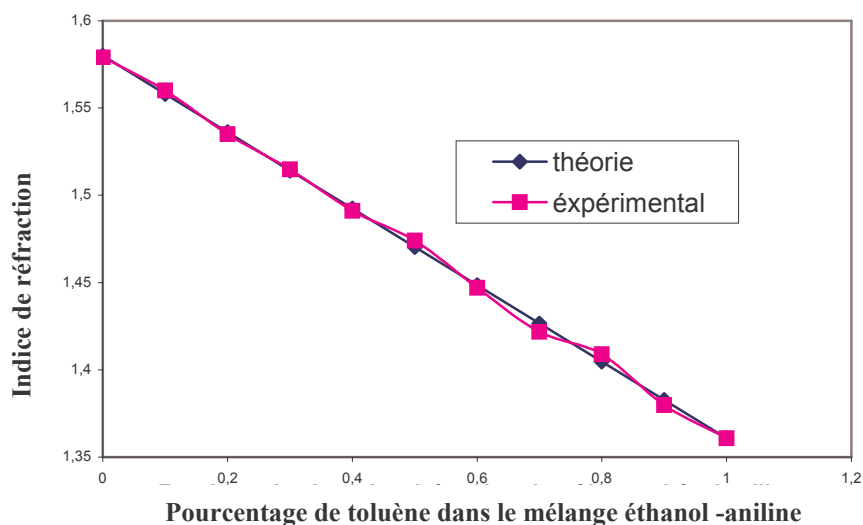


Figure VIII-2. Suivi d'indice de réfraction par réfractomètre d'Abbe

La réponse du capteur fibre optique est évaluée dans la gamme d'indice de la dégradation de polyéthylène, 1,45 – 1,52 (figure VIII-3). L'objectif de ce test préliminaire est de déterminer le meilleur angle d'incidence pour le suivi de la cinétique de dégradation.

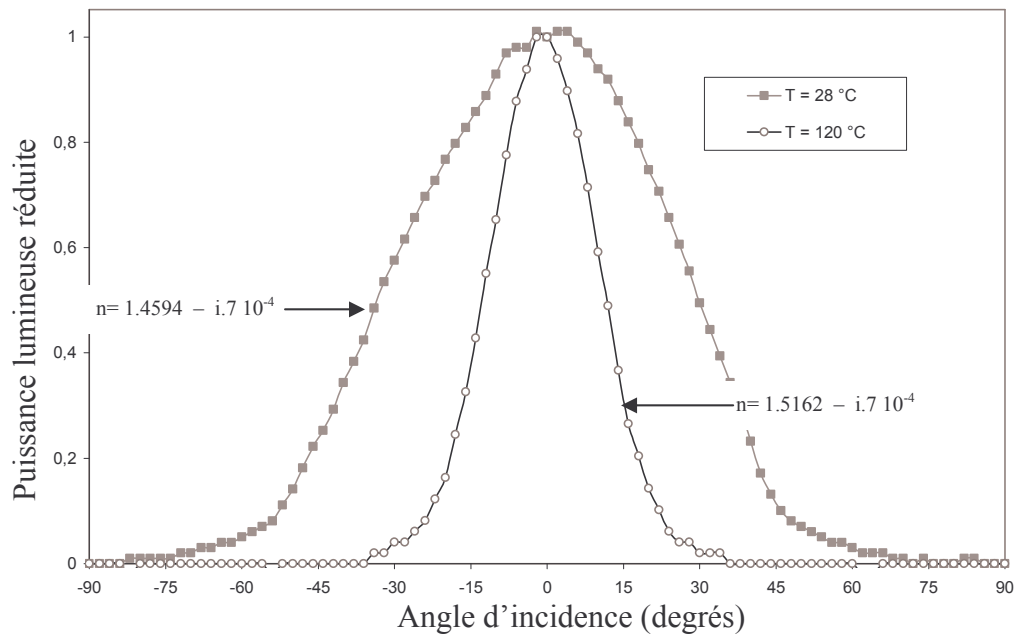


Figure VIII-3. Distribution angulaire de la puissance lumineuse transmise par le capteur fibre optique introduit dans du PE

La figure VIII-4 montre l'évolution de la distribution angulaire quand le capteur est immergé dans un mélange éthanol-aniline à différents indices de réfractons. Le capteur présente une bonne réponse à la variation d'indice. Il est impossible de mesurer assez rapidement la distribution angulaire en fonction du temps de polymérisation. Le suivi de réticulation doit donc s'effectuer à angle fixe. L'angle de meilleure sensibilité aux variations d'indices n'est pas constant. Il dépend, en effet, de l'indice de réfraction du milieu à tester. De 1.45 à 1.52, l'angle de meilleure sensibilité varie de 15° à 25°. La valeur moyenne de 20° a donc été choisie.

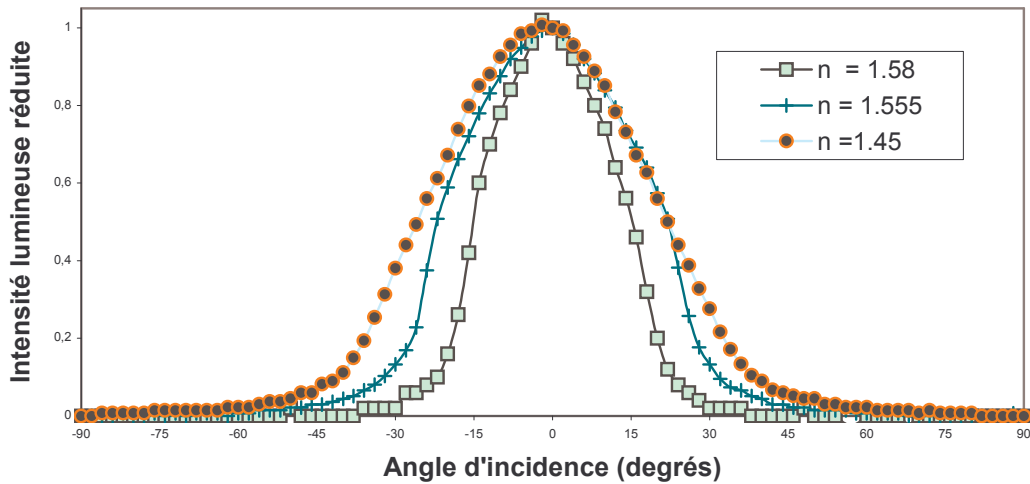
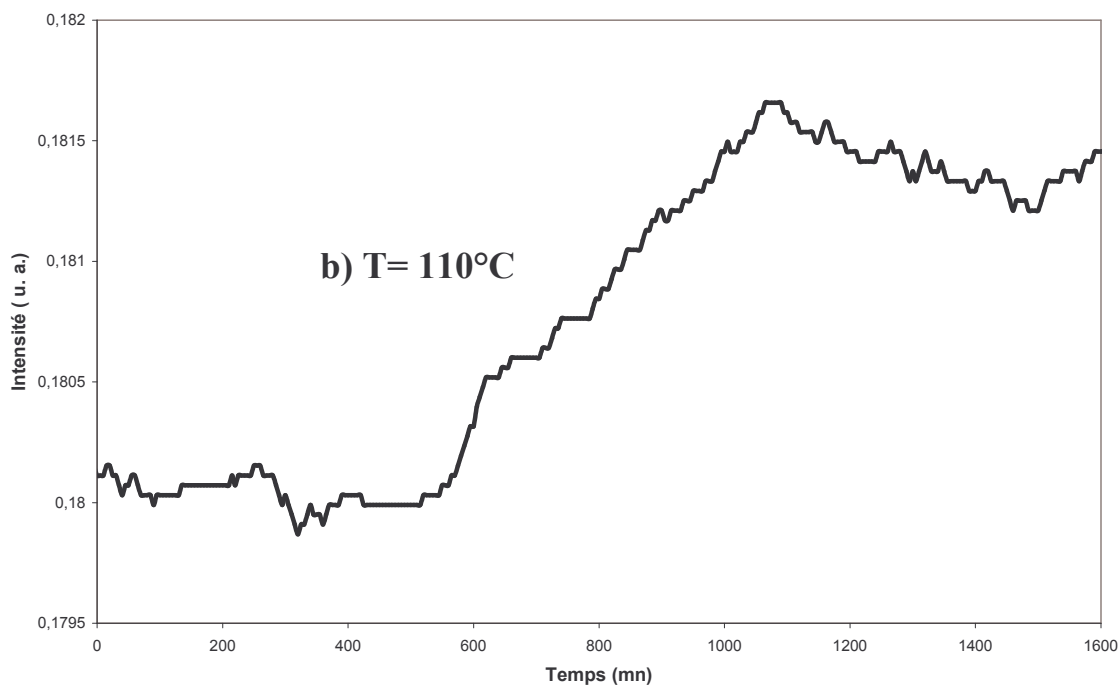
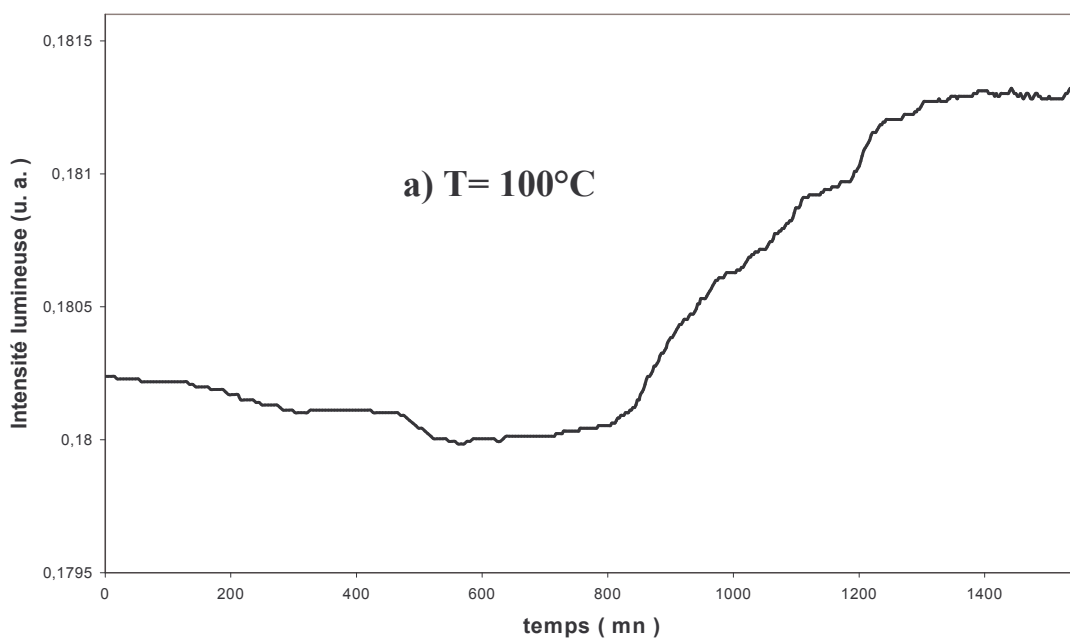


Figure VIII-4. Réponse de la fibre capteur immergée dans différentes solutions d'aniline-éthanol

VIII.1.3. Suivi de dégradation

Dans cette expérience, la partie dénudée de la fibre optique est placée dans un moule chauffant. Le polymère est du polyéthylène-métallocène. Il nous a été fourni par le CEA (centre d'énergie atomique). Dans tous les tests de dégradation, le polymère est utilisé sous forme de poudre. Avant d'introduire la poudre polymérique, ce moule est préalablement chauffé à la température voulue. L'angle d'incidence est fixé à 20°. Un thermocouple est placé dans le polymère. La Figure VIII-5a montre l'enregistrement de la réponse du capteur optique pour une température de 100°C. Dans une première phase, le signal optique reste invariant. A partir de 12 heures, le signal du photomètre augmente progressivement. Il atteint sa valeur limite au bout de 5 heures. Après 17 heures, aucune variation significative du signal n'est détectée. Trois expériences similaires ont été réalisées à différentes températures de dégradation: 110°C, 120°C et 160°C (figures VIII-5b, 5c et 5d respectivement). A 110°C, on observe un comportement de dégradation similaire à celui observé à 100°C. Pour les températures plus élevées, on voit que la variation du signal est brusque à 120°C. Le signal se stabilise au bout de 100 minutes. Aux

températures supérieures à la température de fusion, 160°C, la variation du signal est presque instantané. Il se stabilise au bout de quelques minutes.



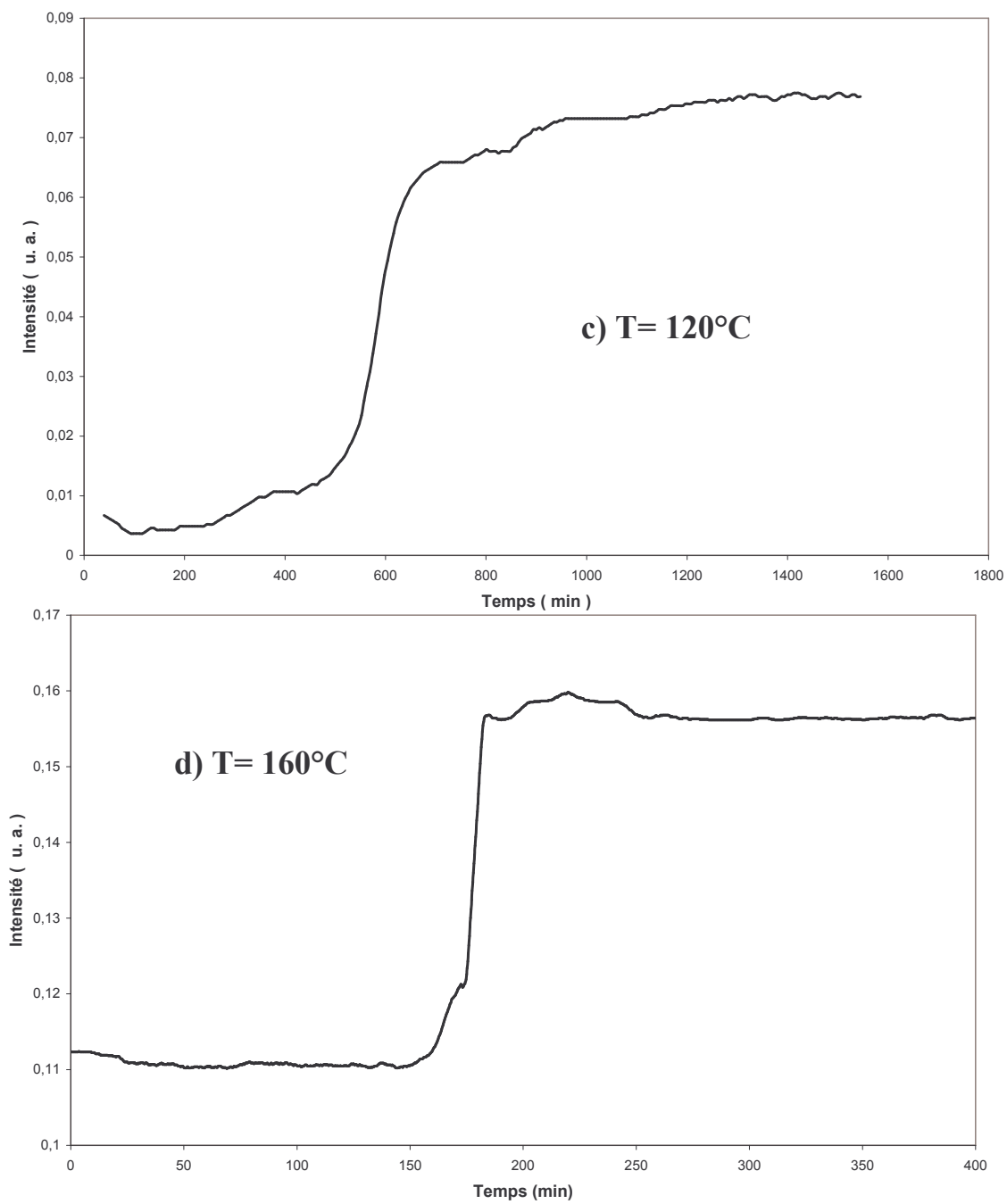


Figure VII-5. Suivi in situ de dégradation thermique à différentes températures. Angle sensible 20°

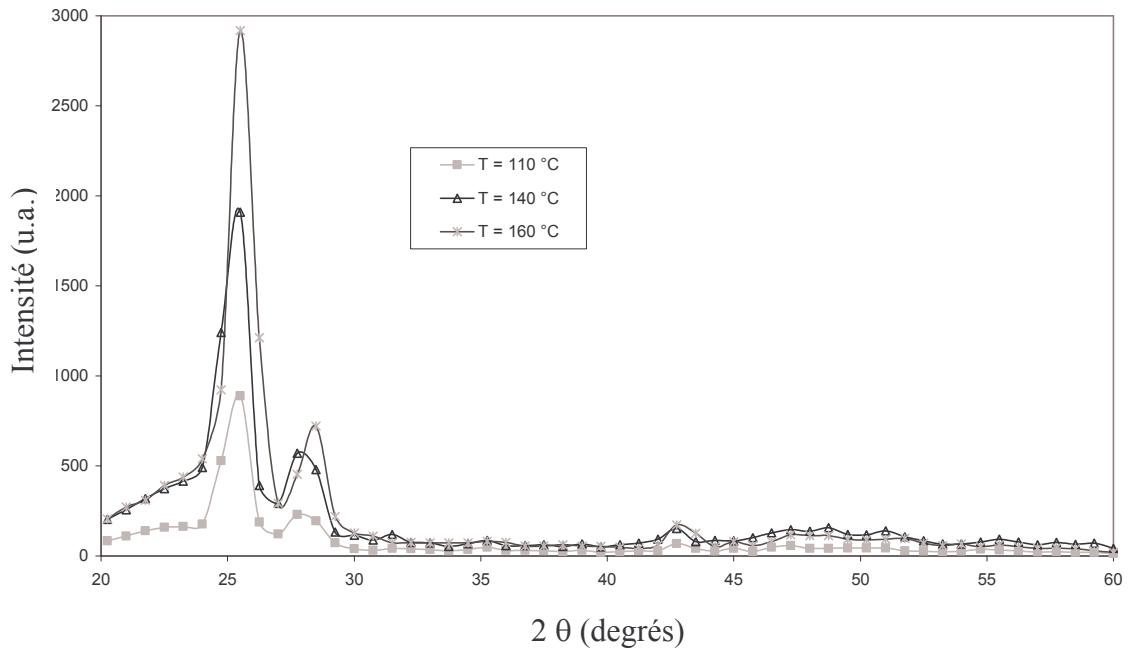


Figure VIII-6. Spectres de diffraction-X de PE à différentes températures

Il apparaît que l'indice de réfraction évolue dans le même sens que la dégradation du polymère (cf. figure VIII-3). Ceci est confirmé par les tests faits par diffractions RX (figure VIII-6). Ils montrent que l'intensité maximum augmente avec l'augmentation de la température de dégradation; évolution d'indice de réfraction dans le même sens que la dégradation.

VIII.2. Surveillance *in situ* de diélectriques sous Haute Tension

VIII.2.1. Contexte

Les matériels électriques destinés aux réseaux de transport et de distribution sont soumis à des contraintes d'exploitation dont le concepteur doit tenir compte lors du dimensionnement des structures isolantes. Les essais et les modélisations en laboratoire constituent les premières étapes permettant de prédire et de vérifier leurs performances. Par conséquent, la conception des appareillages électriques passe par la maîtrise et le suivi du comportement diélectrique dont le but est de : (i) diminuer les coûts de conception et de réalisation en limitant le nombre d'essais sur les prototypes expérimentaux, (ii) réduire les délais de conception grâce à une évaluation précoce et sûre de l'influence des nouveaux choix technologiques et (iii) optimiser la qualité du produit final en termes d'encombrement (de sorte à éviter les surdimensionnements), de fiabilité, ...

VIII.2.2. Surveillance de liquides diélectriques

Lors de l'utilisation des diélectriques liquides en Haute Tension, notre objectif est de concevoir un dispositif qui puisse détecter *in situ* d'éventuels apparitions de gaz (hydrogène, méthane ... susceptibles de détonner) résultant du renforcement de champ électrique responsable de la décomposition du diélectrique utilisé au dessus d'une valeur seuil.

Le principe de détection novateur *in situ* est basé sur la variation d'indice de réfraction utilisé par N. Jaffrézic et Al [18-21].

La fibre optique utilisée est en silice ($n_c=1.457$, $n_g=1.405$) de 150 cm de longueur. Elle est dénudée à une longueur de 2 cm. La partie sensible de la fibre est couverte par un

polymère spécifique. La partie sensible de la fibre est immergée dans un liquide diélectrique sous tension, d'éclairer une extrémité avec un laser et à l'autre extrémité récupérer le signal lumineux avec une photodiode (Figure VIII-7). L'atténuation du signal lumineux résultant d'une variation de l'indice de réfraction du liquide diélectrique infiltré de gaz produits est détectée (Figure VIII-8).

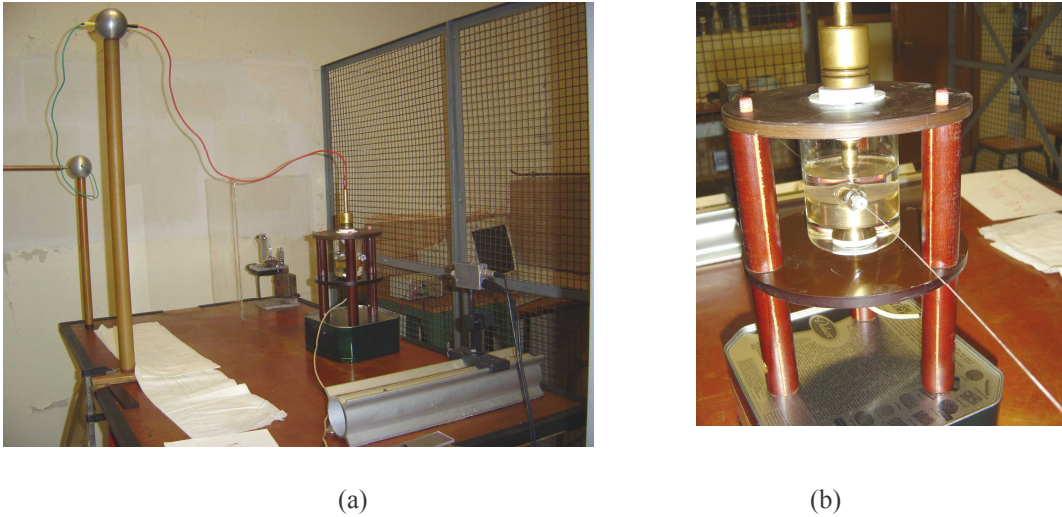


Figure VIII-7. (a) Vue générale du dispositif d'essai ; (b) photographie de la cellule traversée par la fibre optique

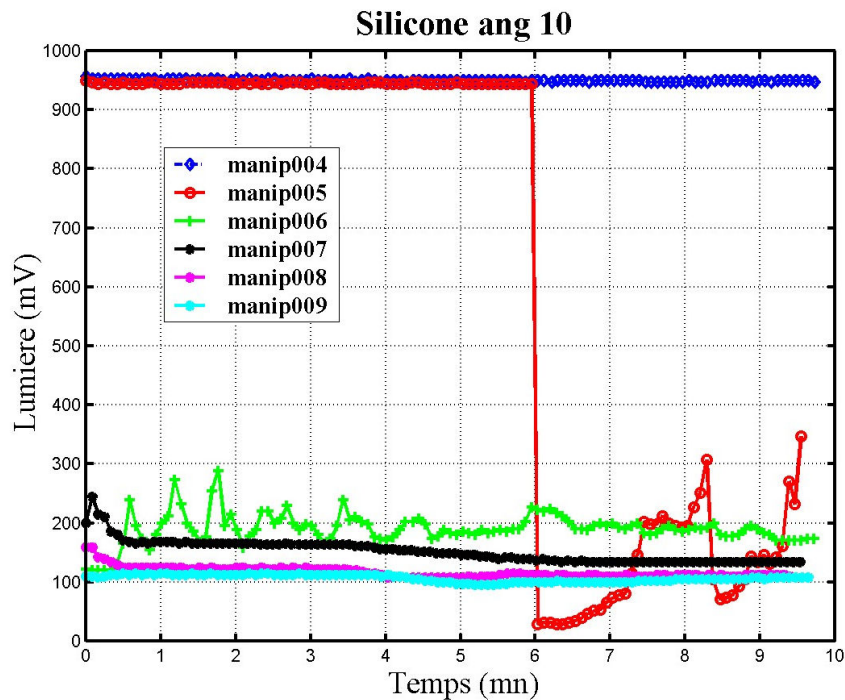


Figure VIII-8. Relevé du signal laser traversant l'huile de Silicone par la photodiode

- **Manip004** : mesure étalon avant le test ;
- **Manip005** : 0 à 5 mn (20 kV) ; 5 à 8 mn (25 kV) nombreux claquages ; à 8 mn (0 kV) ;
- **Manip006** : 2 mn plus tard relevé pendant 10 mn à 0 kV ;
- **Manip007 - Manip009** : cinq jours plus tard à 0 kV relevé pendant 10 mn trois fois de suite.

Il est incontestable que la présence de gaz de décomposition infiltrés dans le liquide diélectrique est détectée comme observée dans la littérature [22-24]. Un tel outil serait adapté pour la surveillance du vieillissement de l'huile de transformateurs de puissance afin d'éviter tout risque d'explosion due à la formation d'hydrogène.

Cependant cette technique ne peut nous renseigner utilement sur l' (les) espèce (s) chimique (s) détecté (s). Ainsi, nos investigations s'orientent vers les techniques de spectroscopie optique où une fibre optique est illuminée avec une source lumineuse à longueur d'onde variable du visible à l'infra-rouge (Figure VIII-9a) de sorte à pouvoir identifier les longueurs d'onde d'absorption associées à chaque espèce chimique créée (Figure VIII-9b).



(a)



(b)

Figure VIII-9. (a) Source lumineuse halogène (b) Spectromètre optique

En outre cette approche constitue sans nul doute une étape importante pour la compréhension de la physique de la décharge électrique. En effet, elle permettra de quantifier plus finement l'effet de la charge d'espace sur les mécanismes de dissociation, d'ionisation, de photo - émission ... intervenant lors de l'initiation de la décharge électrique. Ainsi, la compréhension de tels phénomènes amènerait à anticiper voire à éviter le claquage de sorte à mieux dimensionner l'isolation des appareillages électriques.

A terme les mesures optiques devront être couplées à des mesures électriques, parce qu'aux premières étapes du développement de la décharge (quelques nanosecondes de durée) [25], les phénomènes auxquels sont associés de très faibles émissions lumineuses peuvent exister. Par conséquent, il est judicieux d'effectuer des investigations pour la mesure des courants de pré-décharge afin d'obtenir des données plus précises sur des modes non-visibles de la décharge électrique.

D'autre part, aussi bien pour les travaux de recherches sur la modélisation dynamique de la décharge que pour les essais diélectriques, il est exigé une reproduction fidèle de la forme des courants impulsionnels et de la tension appliquée à l'objet sous test.

Des instruments de mesure sophistiqués sont nécessaires pour détecter ces très faibles signaux et pour quantifier ces processus ultra rapides, notamment un oscilloscope digital ayant une bande passante supérieure au moins à 1.5 GHz et une fréquence d'échantillonnage élevée (de l'ordre de 4 à 8 GSa/s). L'oscilloscope qui est devenu un instrument indispensable de laboratoire dans l'état actuel de la technique permet justement d'atteindre ces objectifs.

VIII.2.3. Surveillance de diélectriques solides

Le matériel électrique de forte puissance et notamment les machines électriques a largement recours aux isolants solides pour assurer la tenue en tension. Les isolants utilisés sont généralement à base de résine ou de thermoplastique dont les propriétés se dégradent dans le temps, essentiellement, sous l'action des contraintes thermiques et mécaniques. Ces

dégradations sont une des causes principales, si ce n'est pas la principale, du vieillissement des machines électriques. Il est donc capital en terme de diagnostic et de sûreté de fonctionnement de pouvoir évaluer l'état des matériaux isolants. Dans ce domaine, l'approche classique des électrotechniciens est de chercher sur les signaux électriques des indications de cette dégradation.

Dans ce cadre, nous proposons d'explorer une autre voie. Il s'agit ici de mettre au point des méthodes permettant de diagnostiquer directement les dégradations de l'isolant par exemple en détectant les produits de décomposition. Diverses solutions technologiques sont envisagées pour réaliser cette détection in situ, c'est à dire lorsque la machine est en fonctionnement. Des capteurs à fibre optique peuvent remplir cette fonction de détection des transformations physico-chimiques des isolants sans perturber le fonctionnement de la machine. L'étude spectrométrique vibrationnelle (Raman et Infrarouge) complétera l'analyse de ces phénomènes de dégradation.

Les études menées en parallèle au CEGELY, entre autre sur les signatures électriques, permettront une corrélation entre ces différentes approches des phénomènes de vieillissement.

Bibliographie:

- [1] Comparison of thermal degradation products from real municipal waste plastic and model mixed plastics, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* (2003) 1-9
- [2] Dose rate effects in radiation degradation of polymer-based cable materials V. Placek, B. Bartonýcek, V. Hnat, B. Otahal, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* (2003)
- [3] Investigations on polyethylene degradation into fuel oil over tungstophosphoric acid supported on MCM-41 mesoporous silica, Pasl A. Jalil, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 65 (2002) 185–195
- [4] Kinetic modeling of the thermal degradation of polyethylene and polystyrene mixtures, Tiziano Faravelli, Giulia Bozzano, Mauro Colombo, Eliseo Ranzi, Mario Dente, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* (2003) 1-17
- [5] Photooxidative and thermal degradation of polyethylenes: interrelationship by hemiluminescence, thermal gravimetric analysis and FTIR data, T. Corrales, F. Catalina, C. Peinado, N.S. Allen, E. Fontan, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 147 (2002) 213–224
- [6] B. Culshawn, 1989. "Smart structures and materials", Artech House, p175-185
- [7] M. V. Handi and B. S. Thomson 1992, "Smart structures and materials", Chapman and Hall, p229-234.
- [8] S. Pichaud, X. Duteurtre, A. Fit, F. Stephan, A. Maazouz, J.P. Pascault, "Chemorheological and dielectric study of epoxy-amine for processing control", *Polymer International*, Vol 48, n°12, p 1205-1218, 1999
- [9] Powell, G.R., P.A. Crosby, G.F. Fernando, C.M. France, R.C Spooncer, D.N. Waters. 1996. "Optical fibre evanescent wave monitoring of epoxy resins", *SPIE Volume 2718*, p80-92.
- [10] Crosby, P.A., G.R. Powell, G.F. Fernando, D.N. Waters, C.M. France, R.C. Spooncer. 1997. "A comparative study of optical fibre cure monitoring methods", *SPIE*, Vol. 3042, p141-153.
- [11] Afromowitz, M.A., K.Y. Lam. 1990. "The optical properties of curing epoxies and applications to the fibre-optic epoxy cure sensor", *Sensors and Actuators*, A21-A23, 1107-1110.
- [12] Afromowitz, M.A. 1998. "Fibre optic polymer cure sensor", *Journal of lightwave technology*, Vol. 6, No 10.

- [13] Doyle, C., Amartin, T. Lui, M. Wu, S Hayes, P. A. Crosby, G. R. Powell, D Brooks and G. F. Fernando. 1998. "In situ process and condition monitoring of advanced fibre-reinforced composite materials using optical fibre sensors", *Smart Mater. Struct.* 7, 145-158.
- [14] Liu, Y.M., C. Ganesh, J.P.H Steel, J.E. Jones. 1997. "Fibre optic sensor development for real-time in-situ Epoxy cure monitoring", *Journal of Composite Materials*, Vol. 31, n°1, p87-102.
- [15] Abdelghani, A., J.M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, M. Lacroix, H. Gagnaire, C. Veillas, B. Berkova, M. Chomat, V. Matejec. 1997. "Optical fibre sensor coated with porous silica layers for gas and chemical vapour detection", *Sensors and Actuators*, B, 44, 173
- [16] Lin, W.B., J.M. Chovelon, M. Lacroix, N. Jaffrezic-Renault. 2000. "Intrinsic fiber-optic immunosensor based on monochromatic light excitation of surface plasmon resonance" *Japanese Journal Applied Physics* 39(9AB), L936-L938
- [17] Chailleux, E. 2000. "Suivi en multidétection in-situ des processus de polymérisation des systèmes époxydes pour matériaux composites", Thèse de doctorat, ECL.
- [18] E. Chailleux, M. Salvia, N. Jaffrezic-Renault, V. Matejec, I. Kasik "A fibre-optic sensor for monitoring the polymer cure process" *Photonics, Devices and Systems*, M. Hrabovsky, P. Tomanek, M. Miler Eds. *Proceedings of SPIE*, Vol. 4016 (2000) 136-142.
- [19] E. Chailleux, M. Salvia, N. Jaffrezic-Renault, V. Matejec, I. Kasik "In situ study of the epoxy cure process using a fibre-optic sensor " *Smart Mater. Struct.* 10 (2001) 194-202.
- [20] E. Chailleux, M. Salvia, N. Jaffrezic-Renault, Y. jayet, A. Mazouz, G. Seytre, I. Kasik "Process monitoring of composites using mulidetection techniques" *Non destructive Evaluation Materials and Composites V*, Y. George et al. Editors, *Proceedings of SPIE*, Vol. 4336 (2001) 204-210.
- [21] M. Benounis, N. Jaffrezic-Renault, G. Stremsoerfer, R. Kherrat "Elaboration and standardization of an optical fibre corrosion sensor based on an electroless deposit of copper" *Sensors and Actuators B* 90(1-3) (2003) 90-97.
- [22] Franck M. CLARK "Insulating Materials for Design and Engineering Practice" John Wiley & Sons, Inc. Printed in USA, New York, London, 1962.
- [23] R. Kattan, A. Denat and N. Bonifaci "Formation of Vapor Bubbles in Non-Polar Liquids Initiated by Current Pulses" *IEEE Trans. On Elec. Insul.*, Vol. 26, No. 4, pp. 656 - 662, August 1991.
- [24] A. Beroual "Electronic and gaseous processes in the prebreakdown phenomena of dielectric liquids" *Journal of Applied Physics* 73 (9), pp. 4528 – 4533, 1 May 1993.

[25] T. Aka-Ngnui "Contribution to the study of pre-breakdown phenomena in dielectric liquids – streamers initiation and propagation models" PhD Thesis 2000, Ecole Centrale de Lyon, France.

CONCLUSION GENERALE

Le but de notre thèse consiste à élaborer des capteurs à fibre optique pour le suivi in situ de dégradation de structures métalliques, de polymères et de composites ainsi que leurs cycles de vies. Une partie de notre thèse a été consacré aussi aux détections de gaz et de polluants métalliques.

Des capteurs de corrosion ont été élaborés dans le but de suivre in situ la corrosion des structures aéronautiques. Une technique de détection originale a été mise au point. Elle consiste à coupler la méthode optique à la méthode électrochimique. L'idée consiste à coupler ces deux méthodes en corrélant les paramètres décrivant le signal optique (puissance lumineuse) à ceux qui décrivent le processus électrochimique (potentiel chimique qui donne accès au pourcentage de surface métallique corrodée). Donc, on a pu relier directement le signal optique à la variation de surface corrodée. La technique utilisée a montré qu'il est possible de suivre la variation de surface corrodée par le signal de sortie du capteur en se basant sur l'information donnée par mesure électrochimique. En premier lieu, la faisabilité des capteurs a été testée sur des capteurs de la corrosion du cuivre. Ces types de capteurs sont réalisés par dépôt chimique de cuivre sur la partie dénudée de la fibre appelée zone sensible. Pour suivre la corrosion, le capteur est immergé dans une solution acide. Pour les capteurs destinés au suivi de corrosion de structures aéronautique, l'élaboration du capteur se fait par évaporation thermique d'un film d'aluminium sur la partie sensible du capteur. Les mécanismes de corrosion (uniforme ou préférentiel) peuvent être déduits des réponses optiques. La sensibilité de CFOC est bonne pour les faibles épaisseurs d'aluminium; le capteur détecte la moindre variation due au phénomène de corrosion. Pour les deux types de capteurs de corrosion (de cuivre et d'aluminium), on a montré que la dégradation de la surface métallique de cuivre par corrosion est uniforme, pour les acides faibles, et préférentiel pour des concentrations d'acide élevées. Des comparaisons des résultats du capteur de cuivre avec ceux de l'aluminium ont été réalisées. Sous les mêmes conditions, elles montrent que la vitesse de corrosion d'aluminium est différente de celle du cuivre. Ceci est dû à l'effet de la couche d'oxyde qui est important dans le cas d'aluminium.

Pour détecter des espèces chimiques gazeuses ou des polluants, la démarche suivie par notre laboratoire consiste à revêtir le cœur optique de la fibre d'un polymère spécifique transparent dont l'indice de réfraction est modifié lors de l'absorption de l'espèce à détecter.

Pour détecter les gaz, la formulation du polymère spécifique est réalisée en incluant dans la matrice polymère des macromolécules capables de piéger sélectivement les molécules gazeuses. Le principe de mesure repose sur la variation d'indice de réfraction effectif lors du piégeage des molécules gazeuses qui va induire une variation de l'intensité lumineuse transmise le long de la fibre. La variation du signal enregistré est significative de la modification de l'indice effectif de la gaine optique au contact de l'espèce à détecter. Pour montrer la faisabilité de tels capteurs, on a pris comme exemple les alcanes. Deux types de molécules de Cryptophanes ont été testés : Cryptophane A et Cryptophane E. Les limites de détection atteintes avec le Cryptophane A sont de 2.4% pour le méthane et de 8% pour l'éthane et le butane. Avec le Cryptophane E, les limites de détection sont de 6% pour le méthane et de 8% pour l'éthane et le butane. Pour une concentration supérieure à 15%, une forte condensation de butane dans la membrane sensible est observée pour les deux types de cage de cryptophane.

Pour la détection des polluants métalliques, on a conditionné une nouvelle molécule chromogénique de calix[4]arène fonctionnalisé pour élaborer un capteur à fibre optique capable de détecter ce type de polluant. La molécule de calixarène est une molécule utilisée efficacement dans la complexation des polluants métalliques lourds (nickel, cuivre...). On s'est limité à la détection de cuivre(II), de cobalt(II) et de cadmium(II). La longueur de la partie sensible du capteur ainsi que le pH de solutions dans lesquelles le capteur est plongé ont été optimisés. La longueur est de l'ordre de 3cm et le pH est égal à 5. Les limites de détection atteintes sont de l'ordre de $1\mu\text{M}$, $10^{-3}\mu\text{M}$ et $10^{-4}\mu\text{M}$ pour le cuivre(II), le cobalt(II) et le cadmium(II) respectivement.

Un capteur à fibre optique réfractométrique adapté au suivi de dégradation thermique de polyéthylène a été conçu. La fibre optique est fabriquée à partir d'un verre (F2) d'indice élevée ($n_c = 1.62$) et d'une gaine siloxane ($n_g = 1.405$). La réponse du capteur est évaluée dans la gamme d'indice de la dégradation de polyéthylène, 1,45 – 1,52. La sensibilité du capteur a été testée en utilisant un mélange aniline-éthanol. Ce mélange offre une large gamme de sensibilité ; permet d'avoir des indices de réfraction de 1,58 à 1,35. L'angle

d'injection de est de l'ordre de 20 degrés. Dans cette expérience, la partie dénudée de la fibre optique est placée dans un moule chauffant. Un thermocouple est placé dans le polymère. On a remarqué que le signal optique reste invariant pendant 12 heures et augmente d'une manière progressive pour une températures de 100 °C. Trois expériences similaires ont été réalisées à différentes températures de dégradation: 110°C, 120°C et 160°C. A 110°C, on a observé un comportement de dégradation similaire à celui observé à 100°C. Pour les températures plus élevées, on a remarqué que la variation du signal est brusque à 120°C. A température supérieure à la température de fusion (160°C) la variation du signal est presque instantané. Il se stabilise au bout de quelques minutes. Il apparaît que l'indice de réfraction évolue dans le même sens que la dégradation du polymère. Ceci est confirmé par les tests faits par diffractions RX. Ils montrent que l'intensité maximum augmente avec l'augmentation de la température de dégradation : les lamelles cristallines du polymère s'éloignent, donc la permittivité du polymère dégradé augmente.

Nous avons montré comment la fibre optique peut permettre le suivi en continue de l'évolution de différents matériaux en service et celui de la concentration d'espèces chimiques. Elles constituent un outil très versatile pour la détection à distance. Il faut cependant remarquer qu'elles sont également sensibles à des phénomènes extérieurs tels que la variation de température ou les effets de courbures. Certains montages en mode différentiel nous permettront de nous affranchir de l'effet de certains paramètres extérieurs tels que la variation de température.

L'analyse spectrophotonique de la lumière transmise peut être utiliser pour l'identification des groupes chimiques perturbés lors de dégradation et la réflectométrie pour localiser la zone concernée avec une fibre continûment sensible : surveillance du vieillissement de l'huile de transformateurs de puissance afin d'éviter tout risque d'explosion due à la formation d'hydrogène.

dernière page de la thèse

AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 25 avril 2002,

Vu la demande du Directeur de Thèse

Monsieur N. JAFFREZIC-RENAULT

et les rapports de

Monsieur V. MATEJEC

Professeur - Institute of Radio Engineering and Electronics - Academy of sciences of the Czech Republic
- Chaberska 57, 182 51 PRAGUE 8 (République Tchèque)

et de

Monsieur J. J. MARTINEZ

Professeur - Laboratoire de Génie Electrique (CNRS UMR 5003) - Université Paul Sabatier - 118 route de
Narbonne - 31062 TOULOUSE cedex

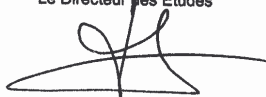
Monsieur BENOUNIS Messaoud

est autorisé à soutenir une thèse pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

Ecole doctorale MATERIAUX

Fait à Ecully, le 4 novembre 2004

P/Le Directeur de l'E.C.L.
Le Directeur des Etudes



F. LEBOEUF

Résumé :

Les capteurs optiques sont devenus aujourd'hui primordiaux du fait de leurs nombreuses applications dans des domaines très divers allant de la recherche scientifique (fondamentale et appliquée) à l'observation des processus de production. Des besoins très importants sont apparus récemment dans l'ensemble des sciences de la vie (biologie, biochimie, médecine, agro-alimentaire) et de l'environnement (pollution).

Dans ce présent travail, on s'est intéressé à l'élaboration des capteurs optique capable de suivre in situ la dégradation des structures métalliques et le cycle de vie des polymères ainsi que leurs dégradations.

Ainsi, des capteurs à fibre optique de corrosion (CFOC) ont été développés pour le suivi in situ de dégradation des structures métalliques et aéronautiques. Les CFOC ont été testés par deux méthodes: la méthode optique et la méthodes électrochimique. L'idée est originale, elle consiste à coupler ces deux méthodes en corrélant les paramètres décrivant le processus optique et ceux qui décrivent le processus électrochimique. Cette approche permet d'avoir une idée plus précise sur le pourcentage de surface métallique corrodée.

On a montré aussi la faisabilité d'un capteur de gaz et des métaux lourds en incluant dans la matrice polymère des macromolécules de cryptophanes capables de piéger sélectivement les molécules gazeuses ou en conditionnant une nouvelle molécule chromogénique de calix[4]arène fonctionnalisé pour détecter des polluants métalliques.

Des capteurs à fibre optique pour la surveillance des diélectriques liquides en Haute Tension ont été développés. La présence de gaz de décomposition infiltrés dans le liquide diélectrique a été détectée. Un tel outil serait adapté pour la surveillance du vieillissement de l'huile de transformateurs de puissance afin d'éviter tout risque d'explosion due à la formation d'hydrogène.

La propagation de lumière dans une fibre optique a été modélisée. On a étudié deux approches : une approche directe qui consiste à s'attaquer directement au problème et de modéliser ainsi les phénomènes d'atténuations de lumière et une approche statistique où la diffusion de lumière est décrite par une loi normale. Les deux modèles sont validés par l'expérience et la cohérence est très bonne.