



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



**Université de Lorraine**  
**Ecole doctorale n°409 : Energie, Mécanique et Matériaux**  
Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée

**Thèse pour l'obtention du grade de docteur de l'université  
de Lorraine**

Présentée et soutenue par

**Jimmy MARTHE**

Le 20 Décembre 2013

---

**Elaboration par projection plasma d'un revêtement  
bicouche d'alumine réfléchissant et diffusant.  
Contribution à la compréhension des phénomènes  
interaction rayonnement/matière**

---

**Thèse dirigée par : G. Jeandel, E. Meillot, F. Enguehard**

**Rapporteurs**

M. I. Boulos      Professeur Emérite, Université de Sherbrooke, Canada  
R. Vaillon        Docteur CNRS, CETHIL INSA Lyon

**Examineurs**

F. Enguehard    Professeur, Ecole Centrale Paris, Chatenay-Malabry  
V. Guipont       Enseignant Chercheur, HDR, Paris Tech Mines  
G. Jeandel        Professeur, LEMTA Université de Lorraine  
D. Lacroix        Professeur, LEMTA Université de Lorraine (Président du jury)  
E. Meillot        Ingénieur, CEA DAM Le Ripault, Monts  
J.L. Miquel        Chef de projet, CEA DAM Ile-de-France, Bruyères-le-Chatèl

**Invité**

G. Parent         Maître de conférences, LEMTA Université de Lorraine

## Remerciements

Ce mémoire est le résultat de trois ans de collaboration entre le Laboratoire de Projection Thermique (LPTh) du CEA Le Ripault et le Laboratoire d'énergétique et de mécanique théorique et appliquée (LEMTA), unité mixte de recherche CNRS/Université de Nancy n°7562.

J'adresse, en premier lieu, mes remerciements à Monsieur M. Boulos, Professeur émérite de l'université de Sherbrooke au Canada, et à Monsieur R. Vaillon, docteur CNRS de l'université de Lyon, pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail.

Je remercie également Monsieur Vincent Guipont, enseignant chercheur à Paris Tech mines, Monsieur David Lacroix, professeur de l'université de Lorraine et Monsieur Jean-Luc Miquel, chef de projet au CEA DAM Ile-de-France pour leur participation à mon jury de thèse en tant qu'examinateur.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Gérard Jeandel, Professeur de l'Université de Lorraine, pour avoir assuré la direction de ce travail de thèse. Sa disponibilité, ses conseils et ses réflexions ont toujours permis d'améliorer et de faciliter l'ensemble des travaux de recherche.

J'exprime également ma très sincère reconnaissance à Monsieur Franck Enguehard, professeur de l'école centrale de Paris pour avoir encadré ce travail de thèse et pour m'avoir apporté la rigueur scientifique nécessaire à son bon déroulement, le tout dans une ambiance toujours très amicale.

Je voudrais remercier Monsieur Erick Meillot, Ingénieur Docteur du CEA Le Ripault, qui m'a encadré au quotidien au sein du laboratoire de projection thermique. Durant ces trois années de thèse, ces qualités humaines et professionnelles m'ont permis d'aborder ce travail de thèse avec sérénité. Sa disponibilité et ses conseils, ainsi que la confiance et

l'indépendance qu'il a su m'accorder sont des éléments importants ayant contribué à la réussite de ce travail.

Je souhaite également remercier Mr Gilles Parent, professeur de l'université de Lorraine, pour son aide précieuse concernant la partie dédiée à la résolution des équations de Maxwell par la méthode FDTD. Il a en effet très largement contribué aux résultats concernant cette thématique présents dans ce mémoire.

Mes remerciements sont également adresser à Madame Laetitia Bau et Monsieur Bernard Monod pour leur aide lors de l'acquisition des nombreuses données spectroscopiques.

Je remercie également l'ensemble du personnel du laboratoire de projection thermique pour m'avoir transmis une partie de leur expérience. Je remercie ainsi David, Luc, Patrick, Vincent, Jérôme, Jean-Michel, Joël, Fabrice, Sébastien, Nicolas, Claudic... pour leurs aides lors de la réalisation et de la caractérisation des revêtements, ainsi que pour leur bonne humeur quotidienne.

Je tiens enfin à remercier l'ensemble des doctorants, post-doctorants et stagiaires du laboratoire de projection thermique pour leur sympathie. Merci à Aurélie, Sophie, Sophie, Charlotte, Denis, Romain, Quentin, Benjamin...

## Introduction générale

Lors ces dernières décennies, de nombreuses études ont été menées dans le domaine des matériaux et des procédés associés afin d'augmenter les performances des pièces en service et de comprendre l'origine des mécanismes physiques responsables des propriétés recherchées. Les travaux présentés dans ce mémoire sont une contribution à l'optimisation des propriétés optiques de revêtements réalisés par projection plasma d'arc soufflé, caractérisés par une structure lamellaire poreuse. Ces dépôts sont réalisés par l'empilement de particules accélérées et fondues au sein du jet plasma sur la surface d'une pièce initialement préparée. Par la sélection des paramètres d'élaboration, il est possible de contrôler la texturation des matériaux ainsi obtenus. Les pores présents au sein des revêtements, caractérisés par leurs tailles, leurs nombres ou encore leurs distances relatives, interagissent avec le rayonnement incident et sont responsables de la diffusion de la lumière par le matériau. Ces hétérogénéités jouent donc un rôle prépondérant dans les propriétés optiques et le contrôle de leurs caractéristiques permet d'obtenir les propriétés recherchées.

Aujourd'hui, un des objectifs majeur de la science des matériaux est de prédire numériquement le comportement physique (mécanique, électrique, optique...) d'un matériau connaissant ces différentes caractéristiques. Une partie de ces travaux consiste à mettre en place les différents éléments nécessaires à la réalisation de ces prédictions.

Dans le cadre de la réalisation d'un panneau réfléchissant et diffusant, permettant certains diagnostics lors d'expérimentations au sein du laser de puissance français (le Laser Mégajoule), nous nous intéresserons, d'une part, à l'optimisation du procédé d'élaboration et les caractérisations physico-chimiques et microstructurales des différents revêtements élaborés afin d'obtenir les propriétés de réflexion souhaitées, et d'autre part, à la caractérisation, la compréhension et la prédiction des phénomènes d'interaction entre un rayonnement et un matériau poreux issu de la projection thermique.

Le premier chapitre de ce mémoire a pour objectif de présenter plus en détail le contexte dans lequel s'inscrivent ces travaux, à savoir le programme simulation du Commissariat à l'Energie Atomique et des Energies Alternatives et plus particulièrement dans le cadre du projet Laser Mégajoule. Après une description du fonctionnement de ce dernier, le cahier des charges imposé pour la réalisation du panneau réfléchissant et diffusant est détaillé. Afin

d'y répondre et d'atteindre les exigences en termes de performances optiques, le choix d'élaborer un matériau bicouche d'alumine par projection thermique est justifié.

Dans le second chapitre, une étude bibliographique sur l'élaboration de dépôts céramiques par projection plasma d'arc soufflé est réalisée. Afin d'accéder à une meilleure compréhension de l'influence des nombreux paramètres opératoires sur les propriétés des dépôts, les connaissances relatives à chacune des étapes du procédé, à savoir, la génération et l'écoulement du jet de plasma, l'injection du matériau au sein de ce dernier, le traitement thermocinétique des particules en vol et de la construction du dépôt, sont détaillées. Les cas des projections par voie poudre et par voie suspension relatives à chacune des 2 couches élaborées sont distinguées. Enfin, en vue de simuler les propriétés optiques des revêtements projetés plasma, les différentes modélisations réalisées précédemment de la microstructure de ces matériaux sont présentées.

Le troisième chapitre constitue une synthèse bibliographique permettant la compréhension des phénomènes d'interaction entre un rayonnement incident et un matériau poreux semi-transparent. Après un rappel des différentes notions fondamentales propres à l'interaction d'une onde électromagnétique avec la matière, l'Equation du Transfert Radiatif (ETR) régissant la conservation de l'énergie lors de cette interaction est mise en place. La méthode d'identification des propriétés radiatives d'un matériau à partir de grandeurs expérimentales par inversion numérique de l'ETR est explicitée. L'accent est ensuite placé sur la prédiction de ces phénomènes radiatifs au sein de matériaux poreux par simulation numérique et notamment par la résolution des équations de Maxwell et de la méthode aux différences finies. Enfin, les principales caractéristiques structurales et physico-chimiques des matériaux influents sur leurs comportements optiques sont extraites de la littérature.

Le quatrième chapitre détaille la stratégie expérimentale ainsi que les différents outils et méthodes mis en place afin, d'une part, d'élaborer et de caractériser le système bicouche imaginé susceptible de répondre au cahier des charges de l'application, et d'autre part, de comprendre et d'établir le lien entre les propriétés microstructurales et physico-chimiques du matériau avec les réponses optiques expérimentales. Les modèles numériques permettant la caractérisation et la prédiction des phénomènes radiatifs sont détaillés.

Le cinquième chapitre présente les résultats d'élaboration du système bicouche afin d'optimiser la réflectance du matériau. Une fois le matériau optimisé sur des échantillons de faible dimension, ce chapitre détaille les éléments mis en place pour le développement et la

mise en œuvre de l'élaboration de pièces de grandes dimensions. Les descriptions physico-chimiques et microstructurales de chacune des couches de la solution retenue sont réalisées. Le chapitre se clôture sur une proposition de la représentation numérique tridimensionnelle de la porosité des couches APS et SPS élaborées.

Le sixième chapitre détaille les différentes caractérisations optiques obtenues expérimentalement pour chacune des couches du matériau élaboré. Les résultats de l'identification des propriétés radiatives par inversion de l'ETR sont détaillés. Enfin, la méthode FDTD de prédiction des propriétés radiatives permet d'observer l'influence des principales caractéristiques de la porosité d'un matériau plasma sur la réflectance directionnelle hémisphérique. A partir de structures 3D représentatives des matériaux étudiés, l'ensemble des outils nécessaires à la prédiction des propriétés optiques sont mis en place.

# Table des matières

<b>CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE ET SOLUTION PROPOSEE.....</b>	<b>18</b>
<b>1.1) LE PROGRAMME SIMULATION .....</b>	<b>19</b>
<b>1.2) LE LASER MEGAJOULE .....</b>	<b>20</b>
1.2.1) SA MISSION PREMIERE .....	20
1.2.2) LA FUSION THERMONUCLEAIRE DU MELANGE DEUTERIUM-TRITIUM .....	20
1.2.3) PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU LASER MEGAJOULE.....	22
<b>1.3) CAHIER DES CHARGES DE L'APPLICATION.....</b>	<b>24</b>
1.3.1) ENERGIE RETRODIFFUSEE ET GAMME SPECTRALE DE L'ETUDE .....	24
1.3.2) NECESSITE D'UN PANNEAU REFLECHISSANT ET DIFFUSANT.....	25
1.3.3) CONFIGURATIONS D'INSTALLATION RED ET DRED .....	25
1.3.4) CRITERE DE SELECTION DU MATERIAU .....	26
1.3.5) SOLUTION ACTUELLE SUR LA LIGNE D'INTEGRATION LASER.....	27
<b>1.4) UN BI-COUCHE D'ALUMINE MIS EN FORME PAR PROJECTION PLASMA COMME SOLUTION .....</b>	<b>28</b>
1.4.1) CHOIX DE LA PROJECTION PLASMA D'ARC SOUFFLE .....	28
1.4.2) ELABORATION D'UN SYSTEME BI-COUCHE AUTOPORTE .....	28
1.4.3) CHOIX DE L'ALUMINE COMME MATERIAU .....	29
1.4.3.1) <i>Matériaux de référence pour les mesures de réflectivité sur la gamme 300-800 nm</i> .....	29
1.4.3.2) <i>Critère de mise en forme par projection plasma</i> .....	31
1.4.3.3) <i>Indices optiques et optimisation de la réflectivité de FRESNEL</i> .....	32
1.4.3.4) <i>Réflectances des oxydes céramiques</i> .....	34
1.4.4) PROPRIETES DE L'ALUMINE .....	36
1.4.4.1) <i>Cristallographie de l'alumine</i> .....	36
1.4.4.2) <i>Propriétés physiques, thermiques et mécaniques</i> .....	39
<b>CONCLUSION DU CHAPITRE 1.....</b>	<b>39</b>
<b>CHAPITRE 2 : MISE EN FORME DE MATERIAUX CERAMIQUES PAR PROJECTION PLASMA D'ARC SOUFFLE – REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>41</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>42</b>
<b>2.1) PRESENTATION GENERALE DES PROCEDES DE PROJECTION PLASMA.....</b>	<b>42</b>
2.1.1) EN VOIE CONVENTIONNELLE .....	42
2.1.2) EN VOIE SUSPENSION .....	43
<b>2.2) PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE TORCHE PLASMA D'ARC SOUFFLE.....</b>	<b>44</b>
2.2.1) GENERATION DE L'ARC ELECTRIQUE.....	45
2.2.2) MODES DE FONCTIONNEMENT DE LA TORCHE PLASMA ET EXTINCTION DU JET .....	47
2.2.3) ENGOUFFREMENT D'AIR AU SEIN DU JET DE PLASMA .....	48
2.2.4) INFLUENCE DES PARAMETRES DE PROJECTION SUR LES CARACTERISTIQUES DU JET DE PLASMA .....	49
2.2.4.1) <i>Nature et débit des gaz plasmagènes</i> .....	50
2.2.4.2) <i>Intensité de l'arc électrique et sortie de tuyère</i> .....	51
2.2.5) GRANDEURS CARACTERISTIQUES DU JET PLASMA.....	52
<b>2.3) TRAITEMENT DES PARTICULES PAR LE JET PLASMA.....</b>	<b>53</b>
2.3.1) INJECTION DES PARTICULES AU SEIN DU JET PLASMA.....	53
2.3.1.1) <i>Injection en voie poudre – cas du procédé APS</i> .....	53
2.3.1.2) <i>Injection et fragmentation de la suspension – cas du procédé SPS</i> .....	55
2.3.2) TRANSFERTS DE QUANTITE DE MOUVEMENT .....	58
2.3.3) TRANSFERTS THERMIQUES.....	60
2.3.4) TRAITEMENT THERMOCHIMIQUE .....	61
2.3.5) DIAGNOSTICS EN VOL .....	62

<b>2.4) CONSTRUCTION DU DEPOT .....</b>	<b>63</b>
2.4.1) PROCEDES DE PREPARATION DE SURFACE DU SUBSTRAT .....	63
2.4.2) PHENOMENOLOGIE DE L'IMPACT SUBSTRAT/PARTICULE .....	65
2.4.3) ETALEMENT DE LA PARTICULE APRES IMPACT .....	66
2.4.4) REFROIDISSEMENT ET SOLIDIFICATION D'UNE LAMELLE .....	68
2.4.4). CONTRAINTES RESIDUELLES .....	69
2.4.5) MICROSTRUCTURE DES REVETEMENTS .....	71
2.4.5.1) <i>Cas de la projection par voie poudre</i> .....	71
2.4.5.2) <i>Cas de la projection par voie suspension</i> .....	74
2.4.6) REPRESENTATION NUMERIQUE DE LA MICROSTRUCTURE DES DEPOTS PLASMA .....	76
<b>2.5) APPLICATION A LA REALISATION D'UN SYSTEME BICOUCHE APS/SPS A PROPRIETES OPTIQUES.....</b>	<b>79</b>
2.5.1) REALISATION DE MULTICOUCHES EN PROJECTION THERMIQUE .....	79
2.5.1.1) <i>Types d'application</i> .....	79
2.5.1.2) <i>Adhérence entre 2 couches projetées</i> .....	83
2.5.2) COMPLEMENTARITE DES PROCEDES DANS LE CADRE DE L'APPLICATION .....	85
2.5.2.1) <i>Rendement de dépôt</i> .....	85
2.5.2.2) <i>Pureté des matériaux</i> .....	86
2.5.2.3) <i>Microstructure des dépôts</i> .....	87
<b>CONCLUSIONS DU CHAPITRE 2 .....</b>	<b>87</b>
<b>CHAPITRE 3 : INTERACTION ENTRE UNE ONDE ELECTROMAGNETIQUE ET UN MATERIAU POREUX SEMI- TRANSPARENT - REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>88</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>89</b>
<b>3.1) PROPAGATION D'UNE ONDE ELECTROMAGNETIQUE DANS UN MILIEU HOMOGENE .....</b>	<b>89</b>
3.1.1) FONCTION DIELECTRIQUE ET INDICE OPTIQUE COMPLEXE .....	90
3.1.2) EXPRESSION D'UNE ONDE ELECTROMAGNETIQUE AU SEIN D'UN MILIEU DIELECTRIQUE .....	91
3.1.3) NOTION DE SEMI-TRANSPARENCE .....	92
<b>3.2) PHENOMENOLOGIE DE LA DIFFUSION D'UNE ONDE ELECTROMAGNETIQUES DANS UN MATERIAU POREUX.....</b>	<b>93</b>
3.2.1) DIFFUSION D'UN SEUL PORE .....	93
3.2.2) DIFFUSION DEPENDANTE ET INDEPENDANTE D'UNE POPULATION DE PORES.....	95
<b>3.3) MISE EN EQUATION ET RESOLUTION DES PHENOMENES RADIATIFS AU SEIN D'UN MATERIAU SEMI- TRANSPARENT .....</b>	<b>97</b>
3.3.1) NOTIONS DE LUMINANCE ET D'EMISSIVITE SPECTRALE .....	97
3.3.2) EXPRESSION DES REFLECTANCES ET DES TRANSMITTANCES .....	98
3.3.3) L'EQUATION DU TRANSFERT RADIATIF (ETR).....	99
3.3.3.1) <i>Bilan des flux radiatifs</i> .....	99
3.3.3.2) <i>Hypothèses simplificatrices de l'étude</i> .....	101
3.3.3.3) <i>Fonctions de phase</i> .....	102
3.3.4) RESOLUTION DE L'EQUATION DU TRANSFERT RADIATIF .....	106
3.3.4.1) <i>Méthodes de résolution numérique</i> .....	106
3.3.4.2) <i>Identification des propriétés optiques par inversion de l'ETR</i> .....	108
3.3.4.3) <i>Résolution de l'ETR par méthode directe – Exemple de la théorie de Mie</i> .....	109
3.3.5) RESOLUTION DES EQUATIONS DE MAXWELL PAR METHODE FDTD.....	110
<b>3.4) PARAMETRES INFLUENTS SUR LE COMPORTEMENT OPTIQUE DES MATERIAUX POREUX SEMI- TRANSPARENTS.....</b>	<b>114</b>
3.4.1) INFLUENCE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DU MATERIAU .....	115
3.4.2) INFLUENCE DE L'EPAISSEUR DE L'ECHANTILLON .....	118
3.4.3) INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE.....	119
3.4.4) INFLUENCE DE LA RUGOSITE DE SURFACE .....	121

<b>CONCLUSIONS DU CHAPITRE 3 .....</b>	<b>122</b>
<b>CHAPITRE 4 : STRATEGIE EXPERIMENTALE, OUTILS ET METHODES.....</b>	<b>123</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>124</b>
<b>4.1) MATERIAUX DE L'ETUDE .....</b>	<b>124</b>
4.1.1) PRINCIPE DU PLASMA-FORMAGE ET CHOIX DU SUBSTRAT .....	124
4.1.2) DESCRIPTION DES POUDRES .....	125
4.1.2.1) <i>Poudres pour la couche projetée par APS.....</i>	<i>125</i>
4.1.2.2) <i>Poudres pour la couche projetée par SPS .....</i>	<i>127</i>
<b>4.2) ELABORATION DU SYSTEME BICOUCHE.....</b>	<b>128</b>
4.2.1) DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.....	128
4.2.1.1) <i>Description de la torche de projection.....</i>	<i>128</i>
4.2.1.2) <i>Enceinte et cinématique de projection .....</i>	<i>128</i>
4.2.1.3) <i>Suivi en température et refroidissement cryogénique.....</i>	<i>130</i>
4.2.2) PARAMETRES EXPERIMENTAUX.....	130
4.2.2.1) <i>Réalisation de la couche projetée par APS .....</i>	<i>131</i>
4.2.2.2) <i>Réalisation de la couche projetée par SPS.....</i>	<i>133</i>
4.2.2.3) <i>Nettoyage et stockage des échantillons.....</i>	<i>134</i>
4.2.2.4) <i>Post-traitements thermiques.....</i>	<i>134</i>
<b>4.3) CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES DES DEPOTS .....</b>	<b>135</b>
4.3.1) POROSIMETRIE PAR POUSSEE HYDROSTATIQUE .....	135
4.3.2) POROSIMETRIE PAR INTRUSION DE MERCURE.....	136
4.3.3) MESURE DE LA POROSITE PAR ANALYSE USAXS (ULTRA SMALL ANGLE X-RAY SCATTERING) .....	136
4.3.3.1) <i>Principe de la technique .....</i>	<i>136</i>
4.3.3.2) <i>Dispositif expérimental.....</i>	<i>138</i>
4.3.3.3) <i>Préparation des échantillons .....</i>	<i>139</i>
4.3.4) MICROGRAPHIES OPTIQUES ET ELECTRONIQUES DES ECHANTILLONS.....	140
4.3.4.1) <i>Préparation métallographique des échantillons .....</i>	<i>140</i>
4.3.4.2) <i>Description des microscopes .....</i>	<i>140</i>
4.3.4.3) <i>Analyses d'images .....</i>	<i>142</i>
<b>4.4) CARACTERISATIONS CRISTALLOGRAPHIQUE ET CHIMIQUE .....</b>	<b>142</b>
4.4.1) ANALYSES DES PHASES PAR DIFFRACTOMETRIE DES RAYONS X.....	142
4.4.2) DETECTION D'IMPURETES PAR FLUORESCENCE X .....	143
<b>4.5) MESURES SPECTROMETRIQUES : DETERMINATION DES PROPRIETES OPTIQUES DES DEPOTS .....</b>	<b>144</b>
4.5.1) SPECTROMETRIE PROCHE UV-VISIBLE-PROCHE IR.....	144
4.5.2) SPECTROMETRIE IR A TRANSFORMEE DE FOURRIER .....	145
4.5.2.1) <i>Principe général.....</i>	<i>145</i>
4.5.2.2) <i>Description de l'appareil utilisé : le Bruker 70v .....</i>	<i>146</i>
4.5.3) UTILISATION ET COMPLEMENTARITE DES 2 SPECTROMETRES.....	147
<b>4.6 OUTILS NUMERIQUES ET CODES DE CALCULS .....</b>	<b>148</b>
4.6.1 CARACTERISATION DES PROPRIETES RADIATIVES PAR INVERSION DE L'ETR.....	148
4.6.2 PREDICTION DES PROPRIETES OPTIQUES PAR METHODE FDTD .....	149
4.6.2.1) <i>Description du domaine de calcul et maillage.....</i>	<i>149</i>
4.6.2.2) <i>Conditions aux limites.....</i>	<i>150</i>
4.6.1.3) <i>Source excitatrice .....</i>	<i>151</i>
<b>CONCLUSION DU CHAPITRE 4.....</b>	<b>153</b>
<b>CHAPITRE 5 : ELABORATION, OPTIMISATION ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUE ET MICROSTRUCTURALE DU SYSTEME BICOUCHE D'ALUMINE.....</b>	<b>154</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>155</b>

<b>5.1) DEVELOPPEMENT TECHNOLOGIQUE DU BICOUCHE APS/SPS .....</b>	<b>155</b>
5.1.1) OPTIMISATION DE LA COUCHE ELABOREE PAR APS .....	155
5.1.1.1) <i>Choix de la poudre</i> .....	155
5.1.1.2) <i>Influence des conditions de projections sur la microstructure</i> .....	158
5.1.1.3) <i>Optimisation de la réflectance</i> .....	161
5.1.1.3.1) Phénomène de sous-stœchiométrie .....	161
5.1.1.3.2) Influence de la microstructure sur la réflectance.....	163
5.1.1.3.3) Influence de l'épaisseur.....	164
5.1.2) DEVELOPPEMENT DE LA COUCHE PROJETEE PAR SPS.....	165
5.1.2.1) <i>Influence des conditions de projection sur l'adhérence</i> .....	165
5.1.2.2) <i>Influence de l'épaisseur de la couche projetée par SPS</i> .....	166
5.1.3) REALISATION DE PIECES DE FORME DE GRANDES DIMENSIONS .....	169
5.1.3.1) <i>Description de la cinématique</i> .....	169
5.1.3.2) <i>Transfert de la couche APS</i> .....	170
5.1.3.3) <i>Transfert de la couche SPS</i> .....	171
5.1.3.4) <i>Principales réalisations et perspectives</i> .....	173
<b>5.2) CARACTERISATIONS DU SYSTEME BICOUCHE ET COMPREHENSION DE L'AMELIORATION DE LA REFLECTANCE PAR LA COUCHE PROJETEE PAR SPS.....</b>	<b>176</b>
5.2.1) INFLUENCE DE LA PHYSICO-CHIMIE DES COUCHES .....	176
5.1.1.1) <i>Détection d'impuretés par fluorescence X</i> .....	176
5.1.1.2.1) Analyses des poudres .....	176
5.1.1.2.2) Analyses des revêtements.....	177
5.1.1.2) <i>Influence de la phase cristallographique</i> .....	178
5.2.2) INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE .....	181
5.2.2.1) <i>Observation au MEB</i> .....	181
5.2.2.2) <i>Analyses d'images</i> .....	184
5.2.2.3) <i>Distribution en taille de pore par Porosimétrie Hg</i> .....	187
5.2.2.4) <i>Analyses USAXS</i> .....	189
5.2.2.4.1) Distribution volumique.....	190
5.2.2.4.2) Distribution en nombre .....	192
5.2.3) RECONSTRUCTION TRIDIMENSIONNELLE DU MATERIAU.....	194
<b>CONCLUSIONS DU CHAPITRE 5 .....</b>	<b>197</b>
<b>CHAPITRE 6 : CARACTERISATION DES PROPRIETES RADIATIVES PAR METHODE INVERSE ET TENTATIVE DE PREDICTION DES PROPRIETES OPTIQUES PAR LA METHODE FDTD .....</b>	<b>198</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>199</b>
<b>6.1) INDICE OPTIQUE DE L'ALUMINE .....</b>	<b>199</b>
6.1.1) MONOCRISTAL D' $Al_2O_3(A)$ .....	199
6.1.2) ALUMINE POLYCRISTALLINE .....	202
6.1.3) LOI DE DISPERSION DE L'ALUMINE .....	203
6.1.4) MATERIAUX HETEROGENES ET LOIS DE MELANGES.....	205
<b>6.2) DETERMINATIONS EXPERIMENTALES DES PROPRIETES OPTIQUES PAR MESURES SPECTROMETRIQUES .....</b>	<b>206</b>
6.2.1) REFLECTANCE ET TRANSMITTANCE HEMISPHERIQUES.....	206
6.2.1.1) <i>Evolution en fonction de la longueur d'onde</i> .....	206
6.2.1.2) <i>Influence de l'épaisseur de la couche APS</i> .....	208
6.2.1.3) <i>Spectres optiques des couches projetées par SPS</i> .....	209
6.2.1.4) <i>Reproductibilité des mesures</i> .....	210
6.2.2) SOUS-ECHANTILLONNAGE DES SPECTRES EXPERIMENTAUX.....	211
6.2.3) MESURES BRDF .....	213
<b>6.3) IDENTIFICATION DES PROPRIETES RADIATIVES PAR METHODE INVERSE.....</b>	<b>216</b>
6.3.1) MODELE D'HENYET ET GREENSTEIN .....	217
6.3.2) MODELE DE NICOLAU .....	219

6.3.3) COMPARAISON DES 2 MODELES .....	221
<b>6.4) PREDICTION DES PROPRIETES OPTIQUES DES MATERIAUX PROJETES PLASMA PAR FDTD .....</b>	<b>222</b>
6.4.1) CONDITIONS DE SIMULATION .....	222
6.4.1.1) <i>Loi de dispersion</i> .....	222
6.4.1.2) <i>Optimisation de la CPML</i> .....	222
6.4.2) VALIDATION DU CODE .....	223
6.4.2.1) <i>Sphère unique par la théorie de Mie</i> .....	223
6.4.2.2) <i>Population de pores sphériques monodisperse</i> .....	224
6.4.3) APPLICATION A UN MOTIF REPRESENTATIF DE LA COUCHE SPS .....	226
<b>CONCLUSIONS DU CHAPITRE 6 .....</b>	<b>222</b>
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>230</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>234</b>
<b>ANNEXE A: RESOLUTION DE L'ETR PAR METHODE MATRICIELLE .....</b>	<b>252</b>
<b>ANNEXE B: CARACTERISATIONS MECANIQUE DE L'ALUMINE .....</b>	<b>254</b>
<b>B.1) OBJECTIF .....</b>	<b>254</b>
<b>B.2) PROTOCOLE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>254</b>
<b>B.3) RESULTATS EXPERIMENTAUX .....</b>	<b>255</b>
<b>B.4) CONCLUSIONS .....</b>	<b>256</b>
<b>ANNEXE C: EVOLUTION DE LA REFLECTANCE DE L'ALUMINE ET DU SPECTRALON APRES IRRADIATION .....</b>	<b>257</b>
<b>ANNEXE D: MESURE DE DESORPTION D'ECHANTILLONS D'ALUMINE SUR SUPPORT ALUMINIUM .....</b>	<b>261</b>
<b>ANNEXE E : RESOLUTION DU TRANSFERT RADIATIF PAR LA METHODE DE MONTE CARLO .....</b>	<b>265</b>

# Tables des illustrations

## Chapitre 1

FIGURE 1-1 : PRINCIPE DE LA FUSION PAR CONFINEMENT INERTIEL PAR ATTAQUE INDIRECTE.....	21
FIGURE 1-2 : PROCESSUS DE FUSION DES ELEMENTS CONTENUS AU SEIN DU MICROBALLON .....	23
FIGURE 1-3 : DIFFERENTES INTERACTIONS ENTRE LE PLASMA DE FUSION ET LE LASER .....	24
FIGURE 1-4 : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN PANNEAU DIFFUSANT .....	25
FIGURE 1-5 : CONFIGURATIONS DRED (A GAUCHE) ET RED (A DROITE) DU LASER MEGAJOULE.....	26
FIGURE 1-6 : PHOTO SPECTRE DE REFLECTIVITE SUR LA GAMME 300-800NM DU PANNEAU DIFFUSANT EN SPECTRALON UTILISE AU SEIN DE LA LIL.....	27
FIGURE 1-7 : DESCRIPTION DU BI-COUCHE AUTOPORTE PERFORMANT MECANIQUEMENT ET OPTIQUEMENT.....	29
FIGURE 1-8 : SPECTRE DE REFLECTANCE RELATIVE $R\%(K_2SO_4)/R\%(BaSO_4)$ [SCHUTT ET AL., 1994] .....	30
FIGURE 1-9 : SPECTRE DE REFLECTANCE DE QUELQUES MATERIAUX UTILISES DANS LA PRODUCTION DE MIROIRS REFLECHISSANTS [KRAJOWSKI ET AL, 1994] .....	30
LA FIGURE 1-10 PRESENTE LES INDICES DE REFRACTION ET D'EXTINCTION DES OXYDES LISTES PRECEDEMMENT [PALIK, 1998]. IL EST BON DE PRECISER QUE LES INDICES D'EXTINCTION K ETANT EXTREMEMENT FAIBLE, ELLES SONT GENERALEMENT EXTRAPOLEES PAR LES DERNIERES VALEURS BORNANT LE DOMAINE OU LA MESURE N'EST PAS MESURABLE.....	33
FIGURE 1-11 : INDICES OPTIQUES ET REFLECTIVITE D'OXYDES CERAMIQUES [PALIK, 1998].....	33
FIGURE 1-12 : SPECTRE DE REFLECTANCE DE POUDRES COMMERCIALES PURES (A GAUCHE) ET DE PRODUITS MASSIFS D'OXYDE CERAMIQUE [KRAJEWSKI, 1994].....	34
FIGURE 1-13 REPRESENTATION DE LA STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA PHASE A DE L'ALUMINE [POULON 2002].....	37
FIGURE 1-14 : TEMPERATURE DE TRANSITION DES DIFFERENTES PHASES DE L'ALUMINE EN FONCTION DU MATERIAU D'ORIGINE (A) ET LA CHAINE DE TRANSFORMATION GENERALEMENT RETENUE (B) .....	38
TABLEAU 1-1 : LISTE D'OXYDES CERAMIQUES BLANCS ASSOCIES A LEUR DDF .....	32
TABLEAU 1-2 : RECAPITULATIF DES INFORMATIONS SUR LES MATERIAUX SUSCEPTIBLES DE REPOUDRE AU CAHIER DES CHARGES .....	36
TABLEAU 1-3 : PHASES CRISTALLOGRAPHIQUES ET PARAMETRES DE MAILLE DE L'ALUMINE .....	37
TABLEAU 1-4 : PROPRIETES PHYSIQUES, THERMIQUES ET MECANIQUES DE L'ALUMINE A MASSIVE .....	39

## Chapitre 2

FIGURE 2-1 : SCHEMA DE PRINCIPE DE LA PROJECTION PAR PLASMA D'ARC SOUFFLE SOUS AIR (ADAPTE DE FAUCHAIS [2004]).....	43
FIGURE 2-2 : PRINCIPAUX PARAMETRES GOUVERNANT LES PROPRIETES D'UN REVETEMENT ELABORE PAR PROJECTION PLASMA REGROUPES EN 3 PARTIES (ADAPTEE DE [MONTAVON, 2005]).....	44
FIGURE 2-3 : SCHEMA DE PRINCIPE D'UNE TORCHE PAR PLASMA D'ARC SOUFFLE [BIANCHI, 2007] .....	45
FIGURE 2-4 : REPRESENTATION DES DIFFERENTES ZONES DE DEVELOPPEMENT DE L'ARC ELECTRIQUES [PLANCHE, 1995] .....	45
FIGURE 2-5 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES MODES DE FONCTIONNEMENT D'UNE TORCHE PLASMA [TRELLES, 2006].....	47
FIGURE 2-6 : IMAGES D'UN JET PLASMA FILME A 14000 IMAGES/S AVEC UN TEMPS D'EXPOSITION DE 1MS (AR :8, HE : 12, H <sub>2</sub> : 1.5 NL/MIN, I=600A) .....	48
FIGURE 2-7 : ECHELLES DE TEMPS DES INSTABILITES DU PLASMA PAR RAPPORT A LA DUREE DE TRAITEMENT THERMOCINETIQUE DES PARTICULES [DUSSOUBS 2000].....	48
FIGURE 2-8 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE L'ENGOUFFREMENT D'AIR DANS UN JET PLASMA [PFENDER, 1991].....	49
FIGURE 2-9 : PROPRIETES DES PRINCIPAUX GAZ UTILISES LORS DE CES TRAVAUX.....	50
FIGURE 2-10 : INFLUENCE DU DIAMETRE DE TUYERE ET DE L'INTENSITE SUR LA VITESSE MAXIMALE DE L'ECOULEMENT PLASMA MESUREE A 4 CM EN SORTIE DE TUYERE A) MELANGE BINAIRE (AR/H <sub>2</sub> : 45/15 NL/MIN) [PLANCHE, 98] ET B) MELANGE TERNAIRE (DEBIT TOTAL = 27 NL/MIN ET DIAMETRE DE TUYERE = 6MM) [JANISSON, 1997] .....	51
FIGURE 2-11 : INFLUENCE DU DEBIT DE GAZ PORTEUR SUR LA TRAJECTOIRE MOYENNE DES PARTICULES AU SEIN DE L'ECOULEMENT PLASMA (A) TROP FAIBLE, (B) OPTIMAL, (C) TROP ELEVE. ADAPTE DE [FAUCHAIS, 2004] .....	54
FIGURE 2-12 : AJUSTEMENT DU DEBIT DE GAZ PORTEUR : A) EFFET DE DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DES POUDRES D'ALUMINE A DEBIT CONSTANT B) EFFET DU DEBIT DE GAZ PORTEUR A TAILLE DE PARTICULES CONSTATNE [PLANCHE, 2003] .....	55
FIGURE 2-13 : SYSTEME DE DISTRIBUTION PNEUMATIQUE DE SUSPENSION [PAWLOWSKI, 2009] .....	56
FIGURE 2-14 : INJECTION D'UN LIQUIDE DANS UN PLASMA. CAS D'UN JET CONTINU (A GAUCHE) ET DE GOUTTE (A DROITE) APRES FRAGMENTATION DE RAYLEIGH-TAYLOR.....	56

FIGURE 2-15 : INFLUENCE DU TAUX DE CHARGE D'UNE SUSPENSION ((A) 27% WTET (B) 7 % WT) SUR L'ETALEMENT DES PARTICULES TRAITES PAR UN PLASMA AR/H2 : 45/15, I=500 A, D=4 CM.....	61
FIGURE 2-16 : MECANISME SCHEMATIQUE DE L'ETALEMENT D'UNE LAMELLE .....	65
FIGURE 2-17 : ILLUSTRATION DES 3 MODES D'IMPACT DEFINIS PAR LE CRITERE DE SOMMERFELD.....	66
FIGURE 2-18 : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE PRECHAUFFAGE SUR L'ETALEMENT DE PARTICULE DE ZIRCON YTTRIE SUR UN SUBSTRAT HAYNES 230 A) T=200°C ET B) T=400°C [VERT, 2010].....	67
FIGURE 2-19 : PROFIL DE CONTRAINTES DANS UN SUBSTRAT AISI 304L SABLE DES DEUX COTES [LIAO, 1997] .....	69
FIGURE 2-20 : MISE EN EVIDENCE DE LA RELAXATION DES CONTRAINTES PAR MICROFISSURATION D'UNE LAMELLE D'YSZ [BIANCHI, 1995].....	69
FIGURE 2-21 : FLUX IMPOSE AU SUBSTRAT EN FONCTION DE LA DISTANCE DE PROJECTION POUR UNE TORCHE PT-F4 DE DIAMETRE INTERNE DE TUYERE 7 MM ET DE PUISSANCE 27 kW, AVEC UN MELANGE AR-H2 (25% VOL.) [NOGUES-DELBOS, 2007].....	70
FIGURE 2-22 : EVOLUTION DES CONTRAINTES DE TREMPTE, THERMIQUES ET RESIDUELLES EN COURS DE PROJECTION EN.....	71
FIGURE 2-23 : A) REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA MICROSTRUCTURE D'UN REVETEMENT ELABORE PAR PROJECTION PLASMA B) CLICHE OPTIQUE EN COUPE POLIE D'UN DEPOT DE ZRO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [DEBOUT 2007] .....	72
FIGURE 2-24 : DISTRIBUTIONS EN TAILLE DE PORES DE DEPOTS DE ZIRCON YTTRIES ELABORES A PARTIR DE DIFFERENTES CONDITIONS EXPERIMENTALES [DEBOUT, 2007].....	73
FIGURE 2-25 : CLICHES MEB-FEG EN FRACTURE D'UN DEPOT D'YSZ (AR-HE 33% VOL.) A L'INTERFACE SUBSTRAT/DEPOT .....	74
FIGURE 2-26 : CLICHES OPTIQUES DE REVETEMENT PROJETE PLASMA PAR SPS.....	75
FIGURE 2-27 : DISTRIBUTION EN TAILLE DE PORES AU SEIN D'UN REVETEMENT YSZ NANOSTRUCTURE [BACCIOCHINI-2, 2010].....	75
FIGURE 2-28 : PARAMETRES DE MICROSTRUCTURE POUR LES MODELISATIONS ANALYTIQUES [KACHANOV, 2005].....	77
FIGURE 2-29 : MICROSTRUCTURE OBTENUE PAR ANALYSE SANS [WANG, 2003].....	77
FIGURE 2-30 : SIMULATION DE LA POROSITE D'UN DEPOT PAR EMPILEMENT DE LAMELLES (A) ET MAILLAGE 3D DE LA .....	78
FIGURE 2-31 : IMAGES ISSUES DE MICROTOMOGRAPHIE DE LA POROSITE 3D D'UN VOLUME DE 70X70X70μM <sup>3</sup> D'UN REVETEMENT PROJETE PLASMA [AMSELLEM, 2008] .....	78
FIGURE 2-32 : REPRESENTATION 3D DE LA MICROSTRUCTURE D'UN DEPOT PROJETES PLASMA PAR [QIAO, 2013].....	79
FIGURE 2-33 : SCHEMA DE PRINCIPE D'UNE CELLULE SOFC AVEC ELECTROLYTE CONDUCTEUR D'ANION [MARCHAND, 2010].....	80
FIGURE 2-34 : CLICHES DE MULTICOUCHES REALISES PAR PROJECTION THERMIQUE POUR LES APPLICATIONS PILE A COMBUSTIBLE ....	81
FIGURE 2-35 : SCHEMA DE LA STRUCTURE D'UNE BARRIERE THERMIQUE.....	82
FIGURE 2-36 : EXEMPLES DE REALISATIONS DE BARRIERE THERMIQUES PAR PROJECTION PLASMA (A) BARRIERE THERMIQUE AVEC UNE COUCHE SUPERIEURE D'AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (B) BARRIERE THERMIQUE REALISEE PAR SPS.....	82
FIGURE 2-37 : BARRIERE THERMIQUE AVEC UNE COUCHE DE LIAISON EN YSZ PROJETE PAR SPS [VERT, 2011] .....	83
FIGURE 2-38 : ACCROCHAGE MECANIQUE DES PARTICULES SUR LES ASPERITES DE SURFACE [MELLALI, 1994].....	84
FIGURE 2-39 : MICROGRAPHIE MEB DE L'INTERFACE D'UN SYSTEME BICOUCHE YSZ POUR UNE TEMPERATURE DE PRECHAUFFAGE DE LA SOUS COUCHE DE 200°C (A) ET 400°C (B) .....	85
FIGURE 2-40 : REVETEMENT DE YSZ PROJETE PAR SPS PRESENTANT UNE AMPLIFICATION DE LA RUGOSITE DU SUBSTRAT INITIAL [VERT, 2011].....	86
FIGURE 2-41 : COMPARAISON DES DIMENSIONS CARACTERISTIQUES DE LA POROSITE ET DES PARTICULES UTILISEES DANS LES PROCEDES APS ET SPS [BACCIOCHINI, 2010] .....	87
TABLEAU 2-1 : GRANDEURS CARACTERISTIQUES (A GAUCHE) ET CARTOGRAPHIE THEORIQUE VITESSE/TEMPERATURE (A DROITE) DE QUELQUES ECOULEMENTS PLASMA OBTENUS AVEC UNE TORCHE F4-VB φ=6 MM.....	53
TABLEAU 2-2 : FRAGMENTATIONS LIQUIDE/GAZ OBTENUS DANS LE CADRE DU DEVELOPPEMENT DES MOTEURS DIESEL EN FONCTION DU NOMBRE DE WEBER [LEE, 2001] .....	58
TABLEAU 2-3 : DETERMINATION QUANTITATIVE DES CARACTERISTIQUES MICROSTRUCTURALES DES DEPOTS D'YSZ ELABORES A PARTIR DE DIFFERENTES CONDITIONS - REPARTITION RELATIVE DES PORES ET DES FISSURES [DEBOUT, 2007] .....	73

## Chapitre 3

FIGURE 3-1 : PHENOMENES DE REFLEXION, REFRACTION ET DIFFRACTION A L'INTERFACE MATRICE/PORE.....	93
FIGURE 3-2 : ILLUSTRATION DES DIFFERENTS MODES DE DIFFUSION.....	95
FIGURE 3-3 : CARTOGRAPHIE DES REGIMES DEPENDANT ET INDEPENDANT DE DIFFUSION EN FONCTION DE FV ET X [TIEN, 1987] .....	96
FIGURE 3-4 : REPRESENTATION DE LA REFLEXION ET DE LA TRANSMISSION DIFFUSE PAR UN MATERIAU POREUX .....	96
FIGURE 3-5 : DEFINITION DE LA LUMINANCE SPECTRALE DIRECTIONNELLE L <sub>λz</sub> , U.....	97
FIGURE 3-6 : DEFINITION DE LA BRDF (A GAUCHE) ET DE LA BTDF (A DROITE).....	99
FIGURE 3-7 : BILAN DES DIFFERENTS MECANISMES DE RENFORCEMENT ET D'ATTENUATION DU FLUX SELON LA DIRECTION U.....	100
FIGURE 3-8 : ILLUSTRATION DE L'HYPOTHESE DE SYMETRIE AZIMUTALE L <sub>1</sub> =L <sub>2</sub> .....	101

FIGURE 3-9 : DIFFUSION D'UNE PARTICULE SPHERIQUE D'ALUMINE POUR PLUSIEURS DIAMETRES ( $n=1.754+8.4*10^{-7}i$ ET $\lambda=3$ MM) [MOURA, 1998].....	103
FIGURE 3-10 : REPRESENTATIONS DE FONCTIONS DE PHASE OBTENUES A PARTIR DE SERIES .....	104
FIGURE 3-11 : ILLUSTRATION DE LA FONCTION DE PHASE DE HENYET ET GREENSTEIN POUR DIFFERENTES VALEURS DE GHG.....	105
FIGURE 3-12 : COMPOSITION DE LA FONCTION DE PHASE DE NICOLAU [NICOLAU, 1994].....	105
FIGURE 3-13 : CELLULE DE YEE.....	112
FIGURE 3-14 : (A) SPECTRE DE TRANSMISSION ET (B) INDICE DE REFRACTION N ET INDICE D'EXTINCTION K DE FILMS NANOPOREUX D'ALUMINE TRAITES A 800 ET 1000° [MARSAL, 2009] .....	116
FIGURE 3-15 : EVOLUTION DE LA REFLECTANCE DIRECTIONNELLE HEMISPHERIQUE DE DEPOTS D'YSZ EN FONCTION DU TEMPS DE RECUIT A 500 °C SOUS AIR [DEBOUT, 2007] .....	116
FIGURE 3-16 : COMPARAISON DE L'ASPECT VISUEL DE DEPOTS D' $Y_2O_3$ MIS EN FORME PAR APS EN FONCTION DES PARAMETRES D'ELABORATION, [SEOK, 2011] .....	117
FIGURE 3-17 : INFLUENCE DE LA PRESENCE DE 0.1% DE FE DANS UNE MATRICE D'ALUMINE SUR LES INDICES DE REFRACTION ET D'EXTINCTION .....	117
FIGURE 3-18 : SIMULATION PAR RECONSTRUCTION 3D D'UN MATERIAU PROJETE PLASMA ET LANCERS DE RAYONS DE L'INFLUENCE DE L'EPAISSEUR ET DE LA POROSITE SUR LA REFLECTANCE ET LA TRANSMITTANCE [ROZENBAUM, 1999] .....	118
FIGURE 3-19 : EVOLUTION DE LA REFLECTANCE ET DE LA TRANSMITTANCE D'UN MATERIAU POREUX POUR UNE MICROSTRUCTURE ET UNE EPAISSEUR DONNEES EN FONCTION DU COEFFICIENT D'ABSORPTION DE LA MATRICE K [ROZENBAUM, 1999] .....	119
FIGURE 3-20 : TRANSMISSION CALCULEE D'UN ECHANTILLON D'ALUMINE D'EPAISSEUR 0.5MM EN FONCTION DE LA POROSITE ET DE LA TAILLE DES PORES ( $\lambda=0.5$ MM) [PEELEN 1973] .....	119
FIGURE 3-21 : REFLECTANCE HEMISPHERIQUE DU PROPYLENE : INFLUENCE DE LA TAILLE DES GRAINS PAPINI [1995] .....	120
FIGURE 3-22 : INFLUENCE DE L'ETAT DE SURFACE DES DEPOTS SUR LA REFLECTANCE HEMISPHERIQUE DE 2 DEPOTS D'YSZ (500 $\mu$ M D'EPAISSEUR, NON RECUIES) [DEBOUT, 2007] .....	122

## Chapitre 4

FIGURE 4-1 : PRINCIPE DU PLASMA-FORMAGE.....	125
FIGURE 4-2 : DESCRIPTION DES POUDRES UTILISEES POUR LA COUCHE MISE EN FORME PAR APS (CLICHES MEB ET GRANULOMETRIE LASER).....	127
FIGURE 4-3 : MICROGRAPHIE MEB DE LA POUDRE NANOMETRIQUE FOURNIE PAR GOODFELLOW .....	127
FIGURE 4-4 : CINEMATIQUE UTILISEE POUR LA MISE AU POINT DES ECHANTILLONS DE FAIBLES DIMENSIONS .....	129
FIGURE 4-5 : VUE D'ENSEMBLE DE L'ENCEINTE DE PROJECTION DE LA MAP 12.....	129
FIGURE 4-6 : CARTOGRAPHIE VITESSE-TEMPERATURE DES PARTICULES D'YSZ A L'IMPACT SUR LE SUBSTRAT [DEBOUT, 2007] .....	131
FIGURE 4-7 : DESCRIPTION DE L'INSTALLATION ARGONNE PHOTON SOURCE .....	138
FIGURE 4-8 : SCHEMA DU DISPOSITIF PERMETTANT L'ANALYSE USAXS DE TYPE BONSE-HART .....	139
FIGURE 4-9 : SCHEMA DE PRINCIPE D'UN MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (CONFIGURATION ELECTRON SECONDAIRE).....	141
FIGURE 4-10 : SCHEMA ILLUSTRANT LA LOI DE BRAGG REGISSANT LA DIFFRACTION DES RAYONS X .....	143
FIGURE 4-11 : RECAPITULATIF DES EQUIPEMENTS A ADAPTER SUR LE SPECTROMETRE BRUKER 70V EN FONCTION DE LA GAMME DE TRAVAIL.....	147
FIGURE 4-12 : DESCRIPTION DU DOMAINE DE CALCUL.....	150
FIGURE 4-13 : ILLUSTRATION DE L'IMPORTANCE DE LA FINESSE DU MAILLAGE SUR LA DESCRIPTION DU MOTIF REPRESENTATIF DE L'ECHANTILLON .....	150
FIGURE 4-14 : EVOLUTION DES PARAMETRES $\kappa x$ , $\alpha x$ , $\sigma x$ AU SEIN DE LA CPML SUIVANT L'AXE X, ADAPTEE DE [MULLER, 2011].....	151
FIGURE 4-15 : REPRESENTATION DE LA SOURCE D'EXCITATION INJECTEE DANS LE DOMAINE DE CALCUL (A) REPRESENTATION TEMPORELLE (B) REPRESENTATION SPECTRALE (APRES TRANSFORMEE DE FOURRIER) .....	152
FIGURE 4-16 : ILLUSTRATION DE L'ONDE INCIDENTE DANS LE DOMAINE DE CALCUL .....	153
TABLEAU 4-1: PARAMETRES DE SABLAGE DES SUBSTRATS ALUMINIUM .....	125
TABLEAU 4-2 : RECAPITULATIF DES CONDITIONS DE PROJECTION POUR LA COUCHE PROJETEE PAR APS .....	132
TABLEAU 4-3 : RECAPITULATIF DES CONDITIONS DE PROJECTION UTILISEES POUR LA COUCHE PROJETEE PAR SPS .....	133
TABLEAU 4-4 : GAMME DE PREPARATION METALLOGRAPHIQUE DES DEPOTS D'ALUMINE PROJETES PLASMA - MACHINE DE POLISSAGE AUTOMATIQUE TEGRAPOL-21.....	140

## Chapitre 5

FIGURE 5-1 : MICROGRAPHIES OPTIQUES DE REVETEMENTS $Al_2O_3$ MIS EN FORME PAR APS A PARTIR 1 DE LA POUDRE AMPERIT 740.0 (1) ET AMPERIT 740.1 (2) ET DES PARAMETRES D'ELABORATION DU TABLEAU 1 .....	156
---	-----

FIGURE 5-2 : DISTRIBUTIONS EN TAILLE DE PORES OBTENUES PAR POROSIMETRIE PAR INTRUSION DE MERCURE DE REVETEMENTS $Al_2O_3$ MIS EN FORME PAR APS A PARTIR DE LA POUDRE AMPERIT 740.0 ET AMPERIT 740.1 ET DES PARAMETRES D'ELABORATION DU TABLEAU 1 .....	157
FIGURE 5-3 : REFLECTANCE DIRECTIONNELLE HEMISPHERIQUE DE REVETEMENTS $Al_2O_3$ MIS EN FORME PAR APS A PARTIR DE LA POUDRE AMPERIT 740.0 ET AMPERIT 740.1 ET DES PARAMETRES D'ELABORATION DU TABLEAU 1 .....	158
FIGURE 5-4 : MICROGRAPHIES OPTIQUES DES ECHANTILLONS ELABORES AVEC LES CONDITIONS DECRITES DANS LE TABLEAU 2 .....	159
FIGURE 5-5 : DISTRIBUTIONS EN TAILLE DE PORES OBTENUES PAR POROSIMETRIE PAR INTRUSION DE MERCURE DE REVETEMENTS $Al_2O_3$ MIS EN FORME PAR APS A PARTIR DE 4 CONDITIONS D'ELABORATION DIFFERENTES.....	160
FIGURE 5-6 : INFLUENCE D'UN TRAITEMENT THERMIQUE (600°C-6H) SUR LA REFLECTANCE DIRECTIONNELLE HEMISPHERIQUE DE REVETEMENTS $Al_2O_3$ MIS EN FORME PAR APS SOUS DIFFERENTES CONDITIONS D'ELABORATION .....	162
FIGURE 5-7 : EVOLUTION DE LA REFLECTANCE DIRECTIONNELLE HEMISPHERIQUE DE REVETEMENTS $Al_2O_3$ MIS EN FORME PAR APS SOUS DIFFERENTES CONDITIONS D'ELABORATION ET RECUI A 600° PENDANT 6H .....	163
FIGURE 5-8 : INFLUENCE DE L'EPaisseur SUR LA REFLECTIVITE HEMISPHERIQUE DIRECTIONNELLE D'UN REVETEMENT $Al_2O_3$ MIS EN FORME PAR APS A PARTIR DE LA CONDITION APS 2-1 .....	164
FIGURE 5-9 MICROGRAPHIE OPTIQUE DU BICOUCHE $Al_2O_3$ APS/SPS ELABORE A PARTIR DE LA CONDITION SPS 1 .....	166
FIGURE 5-10 : MICROGRAPHIES OPTIQUES ET MEB DU BICOUCHE $Al_2O_3$ APS/SPS ELABORE A PARTIR DE LA CONDITION SPS 3 ..	166
FIGURE 5-11 : EVOLUTION DE LA REFLECTANCE HEMISPHERIQUE DIRECTIONNELLE DU SYSTEME BICOUCHE D'ALUMINE EN FONCTION DE L'EPaisseur DE LA COUCHE PROJETEE PAR SPS A PARTIR DE LA CONDITION SPS 3 .....	167
FIGURE 5-12 : MICROGRAPHIES OPTIQUES DE L'EVOLUTION DE LA RUGOSITE DE LA COUCHE PROJETEE PAR SPS EN FONCTION DE L'EPaisseur .....	167
FIGURE 5-13 : EVOLUTION DE LA RUGOSITE DES REVETEMENTS EN FONCTION DE L'EPaisseur DE LA COUCHE SPS .....	167
FIGURE 5-14 : (A) REFLECTANCE DIRECTIONNELLE HEMISPHERIQUE DU SYSTEME BICOUCHE $Al_2O_3$ , DE LA COUCHE APS, DE LA COUCHE SPS ET DU SPECTRALON (B) REFLECTANCE DIFFUSE ET SPECULAIRE DU BICOUCHE $Al_2O_3$ .....	168
FIGURE 5-15 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA TRAJECTOIRE DE LA TORCHE LORS D'UN CYCLE DE PROJECTION EN GEOMETRIE ELLIPTIQUE .....	170
FIGURE 5-16 : MICROGRAPHIES OPTIQUES COMPARANT LA MICROSTRUCTURE DES ECHANTILLONS OBTENUS SUR LA MAP 6 ET LA MAP 12 (SUBSTRAT EN ROTATION SUR CYLINDRE).....	170
FIGURE 5-17 : REFLECTANCES DES DEPOTS PROJETES PAR APS SUR LES MAP 6 ET MAP 12 (EPaisseur 300 MICRONS) EN GEOMETRIE CYLINDRIQUE ET ELLIPTIQUE.....	171
FIGURE 5-18 : CLICHES MO VISUALISANT L'HOMOGENEITE DE L'EPaisseur DE LA COUCHE DEPOSEE PAR SPS .....	172
FIGURE 5-19 : REFLECTANCE DE DEPOTS POSSEDANT UNE COUCHE NANOSTRUCTUREE DE 30 MICRONS ELABORES SUR LA MAP 6 ET SUR LA MAP 12.....	173
FIGURE 5-20 : CLICHES REALISES AVEC UN APPAREIL PHOTO NUMERIQUE DU PROTOTYPE ECHELLE ¼ AUTOPORTE A GEOMETRIE ELLIPTIQUE (A) VUE GLOBALE (B) DEFaUTS DE SURFACE (C) VISUALISATION DE LA FLEXIBILITE.....	174
FIGURE 5-21 : DU PROTOTYPE ECHELLE ¼ SUR SUBSTRAT A GEOMETRIE PLANE.....	175
FIGURE 5-22 : INFLUENCE DE LA NATURE DE LA SOUS-COUCHE DE DEMOULAGE SUR LA REFLECTANCE DIRECTIONNELLE HEMISPHERIQUE DE LA COUCHE PROJETEE PAR APS .....	178
FIGURE 5-23 : DIFFRACTOGRAMME DE RAYONS X DES COUCHES PROJETEES PAR APS (A) ET PAR SPS (B) .....	179
FIGURE 5-24 : INFLUENCE DE LA PHASE CRISTALLOGRAPHIQUE SUR LA REFLECTANCE DIRECTIONNELLE HEMISPHERIQUE DES COUCHES (A) APS ET (B) SPS.....	180
FIGURE 5-25 : MICROGRAPHIES MEB EN COUPE POLIE DU BICOUCHE.....	182
FIGURE 5-26 : MICROGRAPHIE MEB EN FRACTURE DE LA COUCHE PROJETEE PAR APS.....	183
FIGURE 5-27 : MICROGRAPHIES MEB EN FRACTURE DE L'INTERFACE ENTRE LES COUCHES APS ET SPS ET MICROSTRUCTURE DE LA COUCHE SPS .....	184
FIGURE 5-28 : PROCESSUS UTILISE POUR LE SEUILLAGE DES IMAGES (A) CLICHE MEB BRUT, (B) CONVERSION EN NOIR ET BLANC, (C) SUPPRESSION DE L'ASPECT GRANULEUX (D) SUPPRESSION DES ZONES D'ENLEVEMENT DE MATIERE PAR POLISSAGE .....	185
FIGURE 5-29 : RESULTATS EN NOMBRE DES ANALYSES D'IMAGES DE LA COUCHE APS (A) REPARTITION GLOBALE DES FORMES DETECTEES EN FONCTION DU FACTEUR DE FORME, (B) (C) ET (D) REPARTITION DU NOMBRE D'ELEMENTS EN FONCTION DU DIAMETRE DE FERET POUR CHAQUE CLASSE DE FACTEUR DE FORME.....	186
FIGURE 5-30 : DISTRIBUTION EN TAILLE DE PORES OBTENUE PAR POROSIMETRIE PAR INTRUSION DE MERCURE DES REVETEMENTS APS ET BICOUCHE (A) REPARTITION VOLUMIQUE (B) REPARTITION EN NOMBRE .....	187
FIGURE 5-31 : REPARTITIONS VOLUMIQUE (A) ET EN NOMBRE (B) PAR CLASSES DE LA DISTRIBUTION EN TAILLE DE LA COUCHE APS OBTENUES PAR POROSIMETRIE Hg .....	188
FIGURE 5-32 : INTENSITE DE RAYONNEMENT X DIFFUSE EN FONCTION DU VECTEUR DE DIFFUSION DES COUCHES PROJETEES APS ET SPS .....	189
FIGURE 5-33 : DISTRIBUTION EN TAILLE DE PORES OBTENUE PAR ANALYSE USAXS DE REVETEMENTS D'ALUMINE PROJETES PAR APS .....	191

FIGURE 5-34 : DISTRIBUTION EN TAILLE DE PORES OBTENUE PAR ANALYSE USAXS DE REVETEMENTS D'ALUMINE PROJETES PAR SPS .....	191
FIGURE 5-35 : REPARTITIONS VOLUMIQUES DE LA DISTRIBUTION EN TAILLE DE PORES DES DEPOTS APS ET SPS OBTENUES PAR ANALYSE USAXS .....	192
FIGURE 5-36 : DISTRIBUTION EN TAILLE DE PORES OBTENUE PAR ANALYSE USAXS EN MODELE SPHERIQUE (A) ECHELLE LOGARITHMIQUE (B) ECHELLE LINEAIRE .....	193
FIGURE 5-37 : INFLUENCE DU FACTEUR DE FORME SUR LA DISTRIBUTION EN TAILLE DE PORES DES DEPOTS APS (A) ET SPS (B).....	193
FIGURE 5-38 : ILLUSTRATION DE LA REPRESENTATION 3D D'UN REVETEMENT PROJETES PAR APS (A) VUE TRIDIMENSIONNELLE (B) VUE DE COTE.....	196
FIGURE 5-39 : ILLUSTRATION DE LA REPRESENTATION 3D D'UN REVETEMENT PROJETE PAR SPS D'UN VOLUME D'1 $\mu\text{M}^3$ (A) REPRESENTATION DU MOTIF DE LA DISTRIBUTION EN TAILLE DE PORES (B) DUPLICATION DU MOTIF POUR ATTEINDRE 15% DE POROSITE GLOBALE .....	196
TABLEAU 5-1 : RECAPITULATIF DES CONDITIONS OPERATOIRES POUR L'ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE DE LA POUDRE .....	156
TABLEAU 5-2 : RECAPITULATIF DES CONDITIONS DE PROJECTION DES REVETEMENTS MIS EN FORME PAR LE PROCEDE APS, RENDEMENTS DE DEPOTS ET POROSITES OUVERTES .....	159
TABLEAU 5-3 : SURFACES SPECIFIQUES DES REVETEMENTS $\text{Al}_2\text{O}_3$ PROJETES PAR APS SOUS DIFFERENTES CONDITIONS.....	164
TABLEAU 5-4 : RECAPITULATIF DES CONDITIONS UTILISEES POUR LA REALISATION DE LA COUCHE PROJETEE PAR SPS.....	165
TABLEAU 5-5 : RESULTATS DE L'ANALYSE QUALITATIVE DES POUDRES AMPERIT 740.0 ET GOODFELLOW PAR ANALYSE DE FLUORESCENCE X.....	177
TABLEAU 5-6 : RESULTATS DE L'ANALYSE QUALITATIVE DES POUDRES AMPERIT 740.0 ET GOODFELLOW PAR ANALYSE DE FLUORESCENCE X.....	177

## Chapitre 6

FIGURE 6-1: (A) INDICES OPTIQUES D'UN MONOCRISTAL D' $\text{Al}_2\text{O}_3$ (A) (ADAPTE DE [PALIK, 1998]) (B) REFLECTIVITE ET TRANSMITTIVITE THEORIQUES A INCIDENCE NORMALE D'UN ECHANTILLON DENSE D' $\text{Al}_2\text{O}_3$ (A) DE 600 MICRONS D'EPaisseur .....	201
FIGURE 6-2 : RELATION DE DISPERSION ET PARAMETRES DES OSCILLATEURS OBTENUS A PARTIR DE POUDRE D'ALUMINE $\Gamma$ [KOIKE, 1995].....	204
FIGURE 6-3 : INDICES OPTIQUES DE L'ALUMINE $\Gamma$ [KOIKE, 1995].....	204
FIGURE 6- 4 : COMPARAISON DES REFLECTIVITES ET TRANSMITTIVITES CALCULE POUR UN MILIEU HOMOGENE D'ALUMINE ET UN MILIEU HOMOGENEISE ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AIR}$ , $p=0.13$ ) PAR LA LOI DE MELANGE DE BRUGGEMAN .....	205
FIGURE 6-5 : $R^\cap$ , $T^\cap$ ET $R^\cap + T^\cap$ DU DEPOT APS (EPAISSEUR : 600 MICRONS) MESUREES SUR LES SPECTROMETRES VARIAN ET BRUKER .....	206
FIGURE 6-6 : INFLUENCE DE L'EPaisseur DES DEPOTS APS SUR LES SPECTRES $R^\cap$ ET $T^\cap$ MESURES AVEC LES SPECTROMETRES VARIAN ET BRUKER .....	208
FIGURE 6-7 : EVOLUTIONS DES REFLECTANCE ET TRANSMITTANCES DIRECTIONNELLES HEMISPHERIQUES DES COUCHES APS, SPS ET DU REVETEMENT BICOUCHE .....	209
FIGURE 6-8 : REPRODUCTIBILITE DE $R^\cap$ ET $T^\cap$ SUR DIVERS ECHANTILLONS ELABORES DANS LES MEMES CONDITIONS (EPAISSEUR 200, 300 ET 600 MICRONS) AVEC LE SPECTROMETRE CARY .....	210
FIGURE 6-9 : REPRODUCTIBILITE DE $R^\cap$ ET $T^\cap$ SUR 3 ECHANTILLONS ELABORES DANS LES MEMES CONDITIONS (EPAISSEUR 600 MICRONS) MESUREES AVEC LE SPECTROMETRE BRUKER .....	211
FIGURE 6-10 : DISCRETISATIONS DE $R^\cap$ DES COUCHES APS, SPS ET DU BICOUCHE .....	212
FIGURE 6-11 : SPECTRES DE $T^\cap$ ET $T_d$ DE LA COUCHE APS PRESENTES EN ECHELLE LOGARITHMIQUE .....	212
FIGURE 6-12 : DISCRETISATIONS DE $T^\cap$ ET $T_d$ DES COUCHES APS, SPS ET DU BICOUCHE .....	212
FIGURE 6-13 : SCHEMA ILLUSTRANT LA DEFINITION DE LA BRDF.....	213
FIGURE 6-14 : VALEURS DE K CALCULES A PARTIR DE MESURES EXPERIMENTALES ; A DROITE : ECHANTILLONS APS ( $\epsilon=600\mu\text{M}$ ), SPS ( $90\mu\text{M}$ ) ET BICOUCHE ( $690\mu\text{M}$ ); A GAUCHE : ECHANTILLON APS ( $\epsilon=600\mu\text{M}$ ) .....	215
FIGURE 6-15 : BRDF DISCRETISEES DES COUCHES APS, SPS ET BICOUCHE (A) EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE, MESUREES A $41^\circ$ , B) EN FONCTION DE L'ANGLE DE MESURE, A $\lambda=0.6\mu\text{M}$ .....	216
FIGURE 6-16 : EPAISSEUR OPTIQUE, ALBEDO ET FACTEUR D'ASYMETRIE OBTENUS A PARTIR D'UNE FONCTION DE PHASE D'HENYET ET GREENSTEIN DES COUCHES APS, SPS ET DU REVETEMENT BICOUCHE.....	217
FIGURE 6-17 : COMPARAISON DES EPAISSEURS OPTIQUES ET DES ALBEDOS DU REVETEMENT BICOUCHE OBTENUS AVEC LES MODELES ISOTROPE ET D'HENYET ET GREENSTEIN .....	219

FIGURE 6-18 : COMPARAISON DES RESULTATS DE L'INVERSION DE L'ETR AVEC LES MODELES DE NICOLAU D'UNE PART ET D'HENYET ET GREENSTEIN D'AUTRE PART .....	220
FIGURE 6-19 : REPRESENTATION DES FONCTIONS DE PHASE DE NICOLAU POUR LES 3 REVETEMENTS ET POUR 4 LONGUEURS D'ONDE PARTICULIERES. ....	221
FIGURE 6-20 : OPTIMISATION DES VALEURS DES PARAMETRES DE LA CPML SUR LE CHAMPS REFLECHI EN BORDURE DU DOMAINE DE CALCUL .....	223
FIGURE 6-21 : COMPARAISON DES REPARTITIONS SPATIALES DES CHAMPS DIFFUSES CALCULES D'UNE PART PAR LE CODE FDTD (LEGENDE : CROIX) ET D'AUTRE PART PAR LA THEORIE DE MIE (LEGENDE : TRAIT PLEIN) D'UNE SPHERE D'INDICE $n=1.5$ PLONGEE DANS LE VIDE POUR DIVERSES VALEURS DU PARAMETRE DE TAILLE $x$ (EN ROUGE, DANS LES PLANS PARALLELES ET EN BLEU, DANS LES PLANS PERPENDICULAIRES) .....	224
FIGURE 6-22 : INFLUENCE DE LA DIFFUSION MULTIPLE .....	225
FIGURE 6-23 : COMPARAISON DES RESULTATS MMC/FDTD POUR UNE POPULATION DE SPHERE MONODISPERSE (DIAMETRE : 450 NM) AVEC DES FRACTIONS VOLUMIQUES VARIABLES.....	226

## Annexes

FIGURE A-1 : SCHEMA ILLUSTRANT LES DISCRETISATIONS ANGULAIRES DE LA PROPAGATION DU RAYON LUMINEUX AU SEIN DU MATERIAU.....	252
FIGURE B-1: DISPOSITIF EXPERIMENTAL D'ESSAI DE TRACTION SUR UNE EPROUVETTE D'ALUMINE .....	254
FIGURE B-2 : COURBES DE TRACTION DU DEPOT PLASMA D'ALUMINE A $T_{AMB}$ .....	255
TABLEAU B-1: RECAPITULATIF DES RESULTATS OBTENUS LORS DES ESSAIS DE TRACTION SUR L'ALUMINE PROJETE PLASMA.....	255
FIGURE C-1: EVOLUTION DES PROPRIETES DE REFLECTANCE DE L'ALUMINE BICOUCHE ET DU SPECTRALON APRES IRRADIATIONS X ET NEUTRONIQUES.....	259
TABLEAU C-1: RECAPITULATIF DES INSTALLATIONS UTILISEES POUR L'IRRADIATION DES ECHANTILLONS.....	258
FIGURE D-1: SCHEMA ET PHOTO DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL UTILISE POUR LES ESSAIS DE MESURE DE DESORPTION SOUS VIDE ...	262
FIGURE D-2 : EVOLUTION DE LA PRESSION EN FONCTION DU TEMPS AVEC 10 ECHANTILLONS D'ALUMINE SUR SUPPORT ALU ET SANS ECHANTILLON.....	263
FIGURE D-3: COMPARAISON DES TAUX DE DEGAZAGE DE L'ALUMINE PROJETEE PLASMA ET DE MATERIAUX METALLIQUES .....	264
TABLEAU D-1 : RECAPITULATIF DES RESULTATS OBTENUS LORS DES ESSAIS DE TRACTION SUR L'ALUMINE PROJETE PLASMA.....	263

# Chapitre 1 : Contexte de l'étude et solution proposée

## Sommaire

<b>1.1) LE PROGRAMME SIMULATION .....</b>	<b>19</b>
<b>1.2) LE LASER MEGAJOULE .....</b>	<b>20</b>
1.2.1) SA MISSION PREMIERE .....	20
1.2.2) LA FUSION THERMONUCLEAIRE DU MELANGE DEUTERIUM-TRITIUM .....	20
1.2.3) PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU LASER MEGAJOULE.....	22
<b>1.3) CAHIER DES CHARGES DE L'APPLICATION .....</b>	<b>24</b>
1.3.1) ENERGIE RETRODIFFUSEE ET GAMME SPECTRALE DE L'ETUDE .....	24
1.3.2) NECESSITE D'UN PANNEAU REFLECHISSANT ET DIFFUSANT .....	25
1.3.3) CONFIGURATIONS D'INSTALLATION RED ET DRED .....	25
1.3.4) CRITERE DE SELECTION DU MATERIAU .....	26
1.3.5) SOLUTION ACTUELLE SUR LA LIGNE D'INTEGRATION LASER.....	27
<b>1.4) UN BI-COUCHE D'ALUMINE MIS EN FORME PAR PROJECTION PLASMA COMME SOLUTION .....</b>	<b>28</b>
1.4.1) CHOIX DE LA PROJECTION PLASMA D'ARC SOUFFLE .....	28
1.4.2) ELABORATION D'UN SYSTEME BI-COUCHE AUTOPORTE .....	28
1.4.3) CHOIX DE L'ALUMINE COMME MATERIAU .....	29
1.4.4) PROPRIETES DE L'ALUMINE .....	36
<b>CONCLUSION DU CHAPITRE 1 .....</b>	<b>39</b>

**Contenu :** Ce premier chapitre a pour objectif de présenter le contexte dans lequel s'inscrivent les travaux, à savoir le programme simulation du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives et plus particulièrement le programme du Laser MégaJoule. Après une description du fonctionnement de ce dernier, le cahier des charges imposé pour la réalisation d'un panneau réfléchissant et diffusant est détaillé. Afin d'y répondre et d'atteindre les exigences en termes de performances optiques, le choix d'élaborer un matériau bicouche d'alumine par projection thermique est justifié.

## 1.1) Le programme simulation

Avec l'arrêt définitif des essais nucléaires en janvier 1996 suite à la ratification du Traité d'Interdiction Complète des Essais (TICE), le fonctionnement des têtes nucléaires remplaçant progressivement les armes en service, est assuré sans nouvel essai nucléaire. La garantie de fonctionnement repose désormais sur le programme simulation, mission confiée au Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA), et s'appuie sur trois volets :

- le concept des charges robustes testé avec succès lors de l'ultime campagne d'essais en 1995-1996 ;
- la validation par la simulation des écarts imposés par la «militarisation» entre les formules expérimentées et les charges nucléaires de renouvellement ou susceptibles d'apparaître au cours de la vie opérationnelle de l'arme ;
- la certification de nouvelles équipes chargées de garantir le bon fonctionnement des armes.

Un des outils essentiels du programme simulation est la chaîne de logiciels (standard de garantie) permettant de reproduire le fonctionnement d'une arme nucléaire. L'exécution de ces modèles physiques prédictifs s'appuie sur le déploiement de puissants outils de calculs (supercalculateur Tera 100). La garantie de l'énergie et de la sûreté de la charge nucléaire passe par une validation du standard de garantie, obtenue en confrontant les prédictions du standard aux mesures recueillies lors des essais nucléaires passés et aux expériences de validation par partie réalisées aujourd'hui et demain sur différentes installations **[Défis du CEA, 2003]**:

- la machine radiographique Airix, installée depuis 1999 au Polygone d'expérimentation de Moronvilliers (PEM) en Champagne-Ardenne puis déplacée au CEA Valduc depuis 2013, permet de valider les modèles relatifs au début du fonctionnement de l'arme, dans sa phase hydrodynamique (non nucléaire);
- la Ligne d'Intégration Laser (LIL) **[Nicola, 2003]**, prototype du Laser MégaJoule (LMJ), indispensable pour simuler la phase de fonctionnement nucléaire de l'arme. Le LMJ est en cours de construction au CEA Cesta, près de Bordeaux, en vue de réaliser les premières expériences fin 2014;
- Epure, en cours de construction au CEA Valduc. Cette installation, dotée à terme de trois axes radiographiques de forte puissance, permettra de mesurer, avec la plus grande

précision, l'état et le comportement des matériaux qui constituent les armes, dans des conditions de température et de pression extrêmes, durant la phase hydrodynamique (sans dégagement d'énergie nucléaire).

## 1.2) Le Laser MégaJoule

### 1.2.1) Sa mission première

La chaîne des modèles numériques et de données physiques garantissant la fiabilité et la sûreté des armes nucléaires est valable dans des domaines dont le périmètre doit être parfaitement connu, et qui sont imbriqués de façon complexe entre eux (température, pression, temps). Les bases de données expérimentales obtenues pendant la période des essais nucléaires sont irremplaçables et le résultat de ces essais validait globalement la chaîne numérique. Sans essai nucléaire nouveau, il devient indispensable de disposer de mesures « en laboratoire » pour maîtriser le caractère prédictif de la simulation.

Les expérimentations au sein du LMJ doivent fournir la maîtrise dans le domaine du fonctionnement de la charge nucléaire et notamment [LMJ, 2012] :

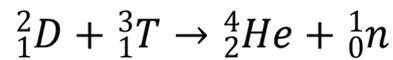
- de valider les modèles fondamentaux (équations de physique) dans le domaine physique des armes nucléaires, et de vérifier que la modélisation prend bien en compte la totalité des phénomènes mis en jeu ;
- de réaliser des expériences mettant en jeu l'enchaînement et l'interconnexion de ces modèles.

Les expériences les plus représentatives seront celles conduisant à la combustion d'une micro-cible contenant un mélange deutérium-tritium car les phénomènes rencontrés dans ces expériences sont de même nature que ceux intervenant dans les armes.

### 1.2.2) La fusion thermonucléaire du mélange Deutérium-Tritium

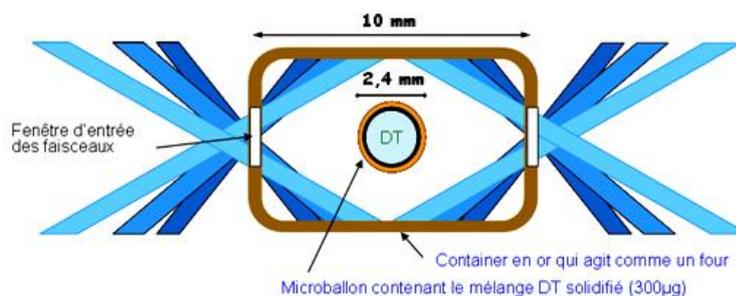
La fusion est l'association d'atomes légers donnant naissance à des atomes de taille moyenne, libérant une quantité d'énergie très importante. Pour fusionner, deux noyaux légers doivent vaincre leur tendance naturelle à se repousser afin de mettre en commun leurs nucléons pour former un élément plus lourd ; ceci est rendu possible lorsque la matière est soumise à des conditions extrêmes de pression et de température. Les atomes sont alors ionisés sous cet effet thermique et forment ainsi un mélange chaud d'ions et d'électrons : le plasma.

A l'heure actuelle, les recherches concernant la fusion contrôlée, c'est-à-dire lorsque le plasma est maintenu dans un état stationnaire, se concentrent sur les deux isotopes de l'hydrogène, le deutérium et le tritium (mélange DT). Ces deux éléments présentent sur Terre la plus grande probabilité de fusionner et la réaction de fusion associée est donc la moins difficile à réaliser. Elle donne naissance à un noyau d'Helium (particule alpha) possédant une énergie de 3.52 MeV et d'un neutron de 14.06 MeV [Gibson, 1999].



Deux voies sont étudiées pour atteindre les niveaux de température et de densité nécessaires à la fusion de deutérium et de tritium et obtenir la réaction de fusion :

- Le confinement magnétique consiste à piéger et maintenir à très haute température un plasma confiné dans une « boîte magnétique » de forme torique, créée par des champs magnétiques. C'est la voie de recherche étudiée dans le cadre d'Iter [Aymar,2002].
- Le confinement inertiel [Campbell, 2000] consiste à porter à très haute pression et température, sous l'effet de lasers intenses, un petit volume de matière pendant un temps extrêmement court. On cherche ainsi à obtenir le plus grand nombre possible de réactions de fusion avant que le plasma ne se disperse. C'est le principe utilisé par le Laser MégaJoule (Figure 1-1).



***Figure 1-1 : Principe de la fusion par confinement inertiel par attaque indirecte***

Outre la compréhension des phénomènes mis en jeu lors du fonctionnement d'une arme, la fusion contrôlée représente un défi scientifique et technologique qui permettrait de disposer, à plus ou moins long terme, d'une nouvelle ressource énergétique qui sera [Gambier, 2009]:

- sûre : il n'y a pas d'emballement de réaction possible du fait que la moindre perturbation entraîne le refroidissement rapide du plasma et l'arrêt automatique des réactions de fusion ;
- propre : absence de déchets radioactifs à vie longue et de gaz à effet de serre ;

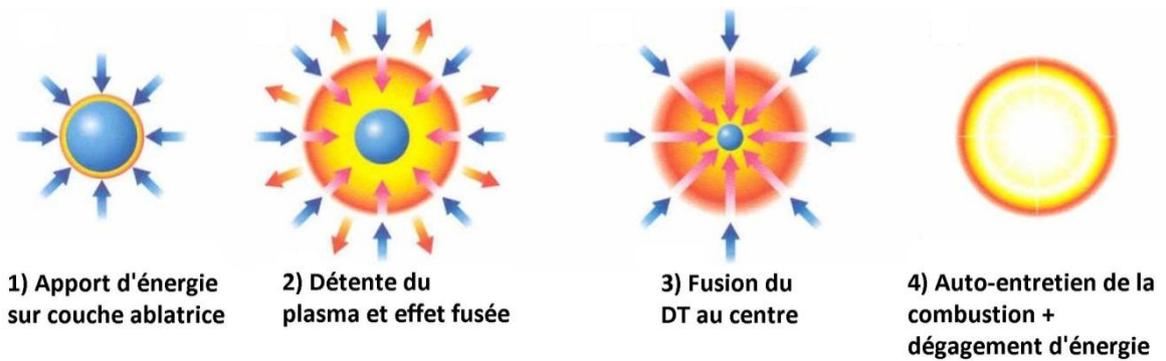
- abondante : le deutérium est extrait de l'eau et ses réserves sont infinies, le tritium est fabriqué à partir du lithium qui est très abondant dans la croûte terrestre et les océans.

### 1.2.3) Principe de fonctionnement du Laser MégaJoule

En prenant en compte le rendement massique de la réaction de fusion (340 MJ/mg), il sera possible d'obtenir 100 MJ à partir de 1 mg de DT si la densité du mélange atteint environ  $300\text{g/cm}^3$  (soit plus de 1000 fois la densité du solide) sous une énergie de 40 keV plaçant les atomes à haute température. Ces conditions extrêmes peuvent être théoriquement atteintes en implosant une coquille sphérique de combustible solide cryogénique à l'aide d'un laser délivrant une énergie de 1 à 2 MJ. Afin d'atteindre ces énergies, l'objectif de la chaîne laser du Laser MégaJoule est de générer la lumière laser (pilote), de l'amplifier (chaîne amplificatrice) puis de la focaliser (fin de chaîne) au centre de la chambre d'expérience [LMJ, 2012].

Le pilote a pour objectif de générer le faisceau en lui donnant sa forme temporelle et spatiale, ainsi que sa fréquence. A la sortie du pilote, l'impulsion lumineuse délivrée possède une section carrée de 40 mm de côté, une énergie faible (de l'ordre du Joule) et une durée brève (quelques milliardièmes de seconde). Le rôle de la chaîne amplificatrice est de démultiplier cette énergie (de l'ordre de 20 000 fois) afin d'obtenir l'énergie nécessaire aux différentes expérimentations. Le Laser MégaJoule est dimensionné pour accueillir jusqu'à de 240 faisceaux laser regroupés en 30 chaînes de 8 faisceaux [Fleurot, 2005], [André, 1999]. Compte-tenu des données obtenues sur la LIL, l'énergie nécessaire pour la réalisation des expériences prévues pourra être obtenue par 176 faisceaux groupés en 22 chaînes (configuration initiale du LMJ). Afin de limiter la taille de la chaîne amplificatrice, les différents faisceaux parcourent 4 fois cette dernière pour atteindre l'énergie souhaitée. Une fois amplifiés, les faisceaux sont transportés jusqu'à la chambre d'expérimentation. Initialement parallèles dans les halls laser, les différents faisceaux sont orientés par un jeu de 6 miroirs successifs afin de les faire converger tout autour de la chambre d'expérimentations. Les faisceaux, convertis en ultraviolet à une longueur d'onde de 351 nm, sont focalisés au milieu de la chambre d'expériences sur une micro-cible sphérique (environ 2 mm de diamètre) contenant quelques millièmes de milligrammes du mélange DT [Holstein, 1999]. Ce traitement extrême conduit le microballon à se contracter violemment et à placer le mélange de combustible à haute température (quelques millions de degré) et à

haute pression (quelques milliards de bars) pendant un temps très court ( $10^{-12}$ s) ; ceci entraîne la formation d'un plasma. Le but de cette méthode par confinement inertiel est d'obtenir le plus grand nombre de réactions de fusion avant que le plasma ne se disperse (**Figure 1-2**).



**Figure 1-2 : Processus de fusion des éléments contenus au sein du microballon**

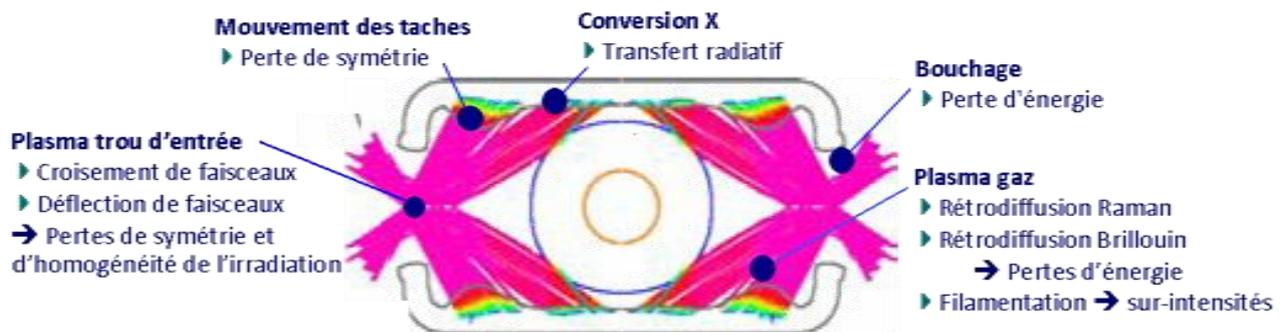
Pour obtenir ce résultat, de nombreux paramètres doivent être maîtrisés afin de réaliser la réaction de fusion. Par exemple, l'échantillon cible ainsi que l'éclairement doivent posséder une symétrie sphérique parfaite car tout écart à la sphéricité diminuerait nettement l'efficacité de la compression jusqu'à empêcher l'apparition du point d'allumage (point chaud). Les erreurs de pointages, de positionnement de l'échantillon, de sphéricité du microballon ou encore d'équilibrage de l'éclairement étant inévitables, des spécifications techniques rigoureuses permettent de limiter l'ensemble de ces erreurs à moins de 1%.

Les différents phénomènes d'instabilité peuvent également empêcher d'obtenir les conditions de fusion [Clés du CEA, 2004] [Bettinger, 1999]:

- la compression du micro-ballon décrite précédemment consiste à accélérer un milieu dense par un milieu moins dense. Cette configuration est par nature instable (instabilité de Rayleigh-Taylor [Benuzzi-Mounaix, 2001]) et toute perturbation (ou tout phénomène d'instabilité hydrodynamique dû à une non-sphéricité de la cible) serait amplifiée au cours du temps par le moindre défaut se trouvant à la surface de la cible. Pour cette raison, la rugosité externe des cibles devra être très faible (de l'ordre de 50 nanomètres).

- le plasma créé lors de la réaction de fusion va interagir avec l'onde incidente du laser causant des instabilités dites d'interaction laser/plasma (**Figure 1-3**). Ainsi, plusieurs phénomènes peuvent se produire tels que le croisement et la déflexion des faisceaux au niveau des trous d'entrée entraînant une perte d'homogénéité de l'irradiation incidente, la

conversion du rayonnement incident en rayonnement X, le bouchage des trous impliquant une perte d'une partie de l'énergie ou encore l'absorption totale de l'onde incidente. De plus, le plasma étant un milieu compressible et conducteur, il peut être le support d'ondes acoustiques ioniques et d'ondes électroniques et sous certaines conditions, ces ondes peuvent échanger de l'énergie avec l'onde laser et se coupler. Il en résulte une rétrodiffusion de l'énergie laser qu'il est indispensable de quantifier pour connaître réellement l'énergie utilisée pour initier la réaction.



**Figure 1-3 : Différentes interactions entre le plasma de fusion et le laser**

### 1.3) Cahier des charges de l'application

#### 1.3.1) Energie rétrodiffusée et gamme spectrale de l'étude

Un des principaux objectifs de cette étude est la réalisation d'un panneau réfléchissant et diffusant permettant de quantifier le phénomène précédemment décrit ; à savoir la caractérisation de la rétrodiffusion de l'énergie laser interagissant avec le plasma généré lors de la réaction de fusion.

Cette énergie rétrodiffusée peut être divisée en 3 parties :

- L'énergie réfléchi, à la longueur d'onde du laser (351 nm)
- L'énergie rétrodiffusée par conversion Raman résultant de l'interaction du laser avec les ondes électroniques du plasma et provoquant un décalage en longueur d'onde de 360 à 700 nm (SRS « Stimulated Raman Scattering » [Drake, 1974])
- L'énergie rétrodiffusée par conversion Brillouin due à l'interaction du laser avec les ondes ioniques du plasma impliquant un décalage en longueur d'onde de 349 à 351 nm (SBS « Stimulated Brillouin Scattering » [Loiseau, 2006])

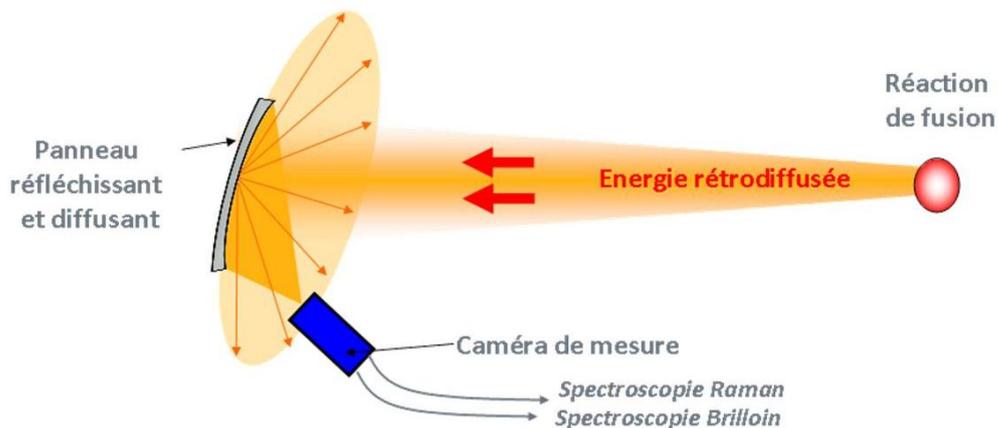
En considérant ces 3 phénomènes, la rétrodiffusion de l'énergie laser à quantifier s'étend sur une gamme de longueur d'onde relativement restreinte (349-700 nm) par rapport à

l'ensemble du domaine spectral avec une longueur d'intérêt à 351 nm correspondant à la longueur d'onde de l'énergie réfléchi et qui représente la majorité du rayonnement.

### 1.3.2) Nécessité d'un panneau réfléchissant et diffusant

Lors de la réaction de fusion, les densités d'énergie qui régneront au sein de la chambre d'expérimentations du Laser MégaJoule seront telles qu'il est impossible de placer les caméras de mesures en visée directe permettant la quantification en ligne des différentes fractions de l'énergie rétrodiffusée avec ce flux énergétique au risque de les détériorer.

L'idée est alors d'utiliser un panneau réfléchissant le rayonnement dans la direction des optiques de mesure et diffusant afin de diminuer la densité de flux au niveau de la détection. Le rayonnement étant ainsi réfléchi dans les 3 dimensions de l'espace, il est possible par un étalonnage précis des propriétés optiques du panneau de connaître l'énergie incidente rétrodiffusée par mesure de l'énergie réfléchi dans la direction des caméras de mesure (**Figure 1-4**).



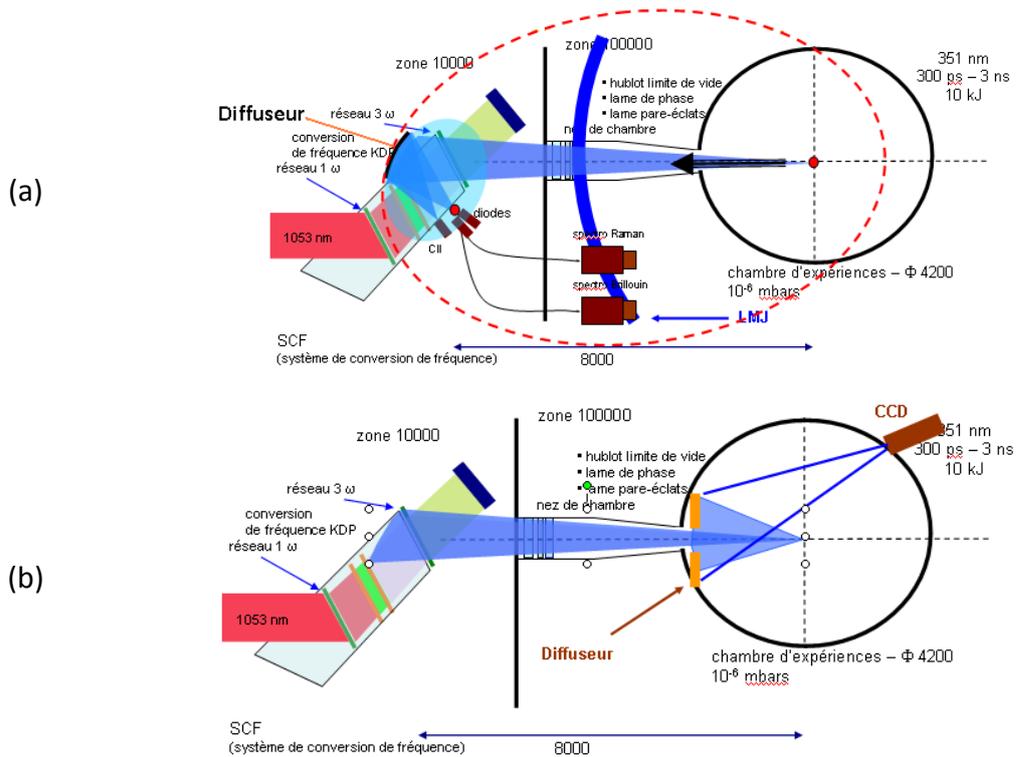
**Figure 1-4 : Principe de fonctionnement d'un panneau diffusant**

### 1.3.3) Configurations d'installation RED et DRED

La mesure de la rétrodiffusion au sein du LMJ sera effectuée dans 2 configurations différentes :

- la première, dite DRED, se fera dans le champ de focalisation de l'installation afin de respecter la résolution temporelle du rayonnement. Cette configuration implique une forme ellipsoïdale du panneau.
- la seconde, dite RED, se fera en dehors du champ de focalisation et une géométrie plane est suffisante pour réaliser ce diagnostic. Les panneaux sont installés sur la surface interne de la chambre d'expérimentation.

Dans cette étude, nous nous attacherons à montrer la faisabilité de ces deux géométries.



**Figure 1-5 : Configurations DRED (a) et RED (b) du Laser MégaJoule**

Outre la forme du panneau définie et imposée par la configuration d’installation, ce dernier devra être élaboré à partir d’un matériau susceptible de répondre au cahier des charges ci-dessous.

### 1.3.4) Critère de sélection du matériau

Le panneau à élaborer a pour objectif de capter les flux diffusés sur une grande surface (environ  $1 \text{ m}^2$ ) afin de casser la densité de flux au niveau détection. Il est donc nécessaire de sélectionner un matériau possédant d’une part d’excellentes propriétés de réflectance et d’autre part que le rayonnement soit réfléchi de manière diffuse ; c’est-à-dire dans la totalité du demi-espace contenant le flux incident. Effectivement, si le rayon est réfléchi dans sa totalité selon la direction spéculaire, le panneau perd tout son intérêt puisque les caméras de mesure seront détériorées de la même manière que si elles étaient placées en visée directe du flux énergétique.

La gamme spectrale de l’étude est légèrement étendue par rapport à la gamme spectrale de l’application. L’optimisation du matériau sera ainsi effectuée entre 300 et 800 nm.

Comme explicité précédemment, le panneau à installer en configuration DRED possède une forme ellipsoïdale. La contrainte de masse est imposée aux alentours de 20 kilogrammes.

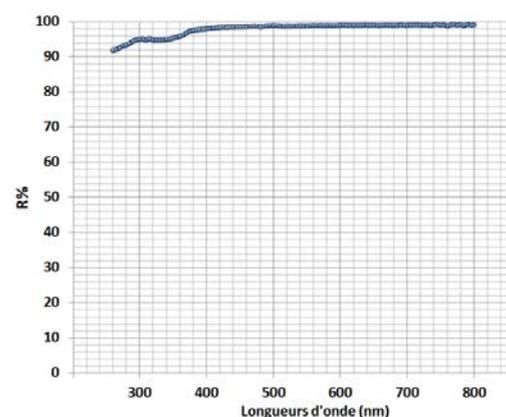
Une fois implémenté au sein du Laser MégaJoule, le matériau développé sera soumis à de sévères agressions. Il devra donc posséder une bonne tenue au flux laser (quelques  $J/cm^2$ ), une résistance vis-à-vis des rayonnements X, gamma, électromagnétiques et des émissions d'ions, d'électrons, de neutrons ou de débris éventuels.

La chambre d'expérimentation du laser MégaJoule étant répertorié en classe ISO 7, des exigences de propretés drastiques s'y appliquent. Des critères de désorption sous vide poussé seront à respecter et l'utilisation de tout composé halogéné y est proscrite.

Cette étude s'articule particulièrement autour de l'optimisation de la performance optique recherchée et l'ensemble des autres critères a été pris en compte autant que cela a été possible.

### 1.3.5) Solution actuelle sur la Ligne d'Intégration Laser

Le panneau permettant les diagnostics d'énergies rétrodiffusées sur la LIL est élaboré en Spectralon (PolyTétrFluoroEthylène ou téflon pressé par un procédé propriétaire), et est commercialisé par l'entreprise LabSphère (**Figure 1-6**). De par ses excellentes propriétés de réflectance, ce matériau est principalement utilisé en tant que référence dans le domaine de l'optique et plus particulièrement pour les mesures dans l'ultraviolet et le visible. Il recouvre entre autre les sphères intégrant des spectrophotomètres UV-visible.



**Figure 1-6 : Photo spectre de réflectivité sur la gamme 300-800nm du panneau diffusant en Spectralon utilisé au sein de la LIL**

Il est nécessaire de trouver une alternative à son utilisation pour deux raisons :

- Les propriétés optiques du matériau sont détériorées par différents types d'agression (rayonnement X et émission de neutrons).

- Les contraintes environnementales interdisent l'insertion du Spectralon (composé fluoré) au sein de la chambre d'expérimentation du LMJ

Pour ces raisons, il a été choisi d'explorer la réalisation d'un panneau réfléchissant et diffusant par voie céramique.

## **1.4) Un bi-couche d'alumine mis en forme par projection plasma comme solution**

### *1.4.1) Choix de la projection plasma d'arc soufflé*

Très peu d'études associent le procédé de projection plasma à des matériaux à propriétés optiques [Tului, 2003], [Debout, 2007]. En effet, les revêtements à haut pouvoir réflecteur sont classiquement élaborés par des procédés de type sol-gel [Cecchetto, 2008] ou évaporation sous vide [Haas, 1995]. Ces techniques permettent d'obtenir des films de très haute pureté avec un excellent contrôle de l'épaisseur, généralement de l'ordre du micron.

Afin de réduire au maximum la masse du panneau à élaborer, la pièce réalisée sera dite plasma-formée (ou encore autoportée) ; c'est-à-dire que le dépôt est désolidarisé de son substrat pour former une pièce qui se tient d'elle-même. Ainsi, l'épaisseur de la pièce doit être de l'ordre du millimètre pour disposer d'une rigidité satisfaisante et la projection thermique, et en particulier la projection plasma d'arc soufflé, permet d'atteindre ces épaisseurs relativement rapidement et de manière industrielle, ce qui n'est pas le cas avec les moyens de traitement de surface cités précédemment.

De plus, il sera démontré par la suite que les hétérogénéités caractéristiques de la construction d'un dépôt par projection plasma (porosité) permettent d'obtenir le caractère diffusant recherché pour les propriétés de réflectance alors que les techniques précédentes conduisent à la formation de revêtements denses dont le comportement en réflectance est plutôt spéculaire.

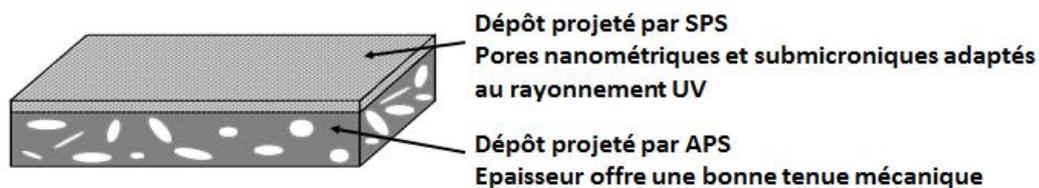
Le chapitre 2 présente la réalisation de dépôt par le procédé de projection plasma d'arc soufflé.

### *1.4.2) Elaboration d'un système bi-couche autoporté*

Les pores présents au sein des dépôts mis en forme par projection plasma interagissent avec le rayonnement incident et sont donc en partie responsables du comportement optique du matériau. Comme précisé précédemment, il est nécessaire de réaliser un dépôt relativement épais (environ 1 mm) pour que la pièce possède une bonne tenue mécanique une fois

désolidarisée de son substrat. Ce dépôt est réalisé par projection en voie poudre ou encore Atmospheric Plasma Spraying (APS), procédé qui permet d'obtenir des épaisseurs importantes relativement rapidement [Fauchais, 2008]. Toutefois, les tailles caractéristiques (microniques) de la porosité des dépôts obtenus par ce procédé ne permettent pas une interaction optimale avec le rayonnement dans la gamme spectrale d'étude (submicronique). En effet, la diffusion est favorisée lorsque l'hétérogénéité possède une taille de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde. L'idée est alors de réaliser une seconde couche déposée sur la première par voie suspension ou encore Suspension Plasma Spraying (SPS) qui permet d'obtenir des dépôts finement structurés (porosité submicronique voire nanométrique). Le bi-couche ainsi réalisé possède à la fois une bonne tenue mécanique grâce à la couche projetée par APS et une taille de pores adaptée à l'interaction avec un rayonnement dans le proche UV grâce à la couche projetée par SPS (**Figure 1-7**).

Les procédés APS et SPS seront décrits dans le chapitre 2.



***Figure 1-7 : Description du bi-couche autoporté performant mécaniquement et optiquement***

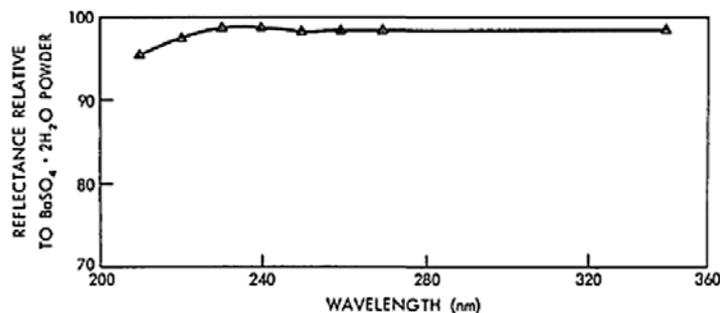
### **1.4.3) Choix de l'alumine comme matériau**

Le premier critère retenu pour le choix du matériau à mettre en forme est son comportement optique et notamment ses propriétés en terme de réflectivité sur la gamme spectrale 300-800 nm, qui doit être la plus importante possible afin de satisfaire aux exigences de fonctionnement du déflecteur. De plus, l'objectif de ce travail étant d'explorer la faisabilité de dépôts élaborés par projection plasma et possédant des propriétés optiques maîtrisées, le matériau retenu devra pouvoir être mis en forme par ce procédé. Enfin, le matériau devant fonctionner dans un environnement sévère, une attention toute particulière s'est portée sur les matériaux de type oxyde céramique.

#### ***1.4.3.1) Matériaux de référence pour les mesures de réflectivité sur la gamme 300-800 nm***

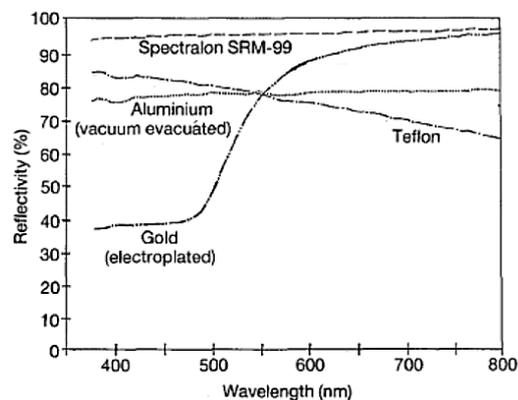
En 1931, la CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) propose l'utilisation de l'oxyde de magnésium MgO comme matériau de référence pour les mesures colorimétriques [CIE,

1931]. Le rayonnement réfléchi par la surface d'un matériau est alors exprimé par rapport au rayonnement qui serait réfléchi par une surface identique de MgO éclairée dans les mêmes conditions. [Budde, 1959] oppose à l'oxyde de magnésium un autre matériau : le sulfate de baryum ( $BaSO_4$ ), dont l'état de surface est plus facilement reproductible d'un échantillon à l'autre, disposant d'une meilleure stabilité dans le temps et d'une excellente réflectivité (95 à 98% en fonction du mode d'élaboration). [Schutt, 1974] souligne que le sulfate de potassium  $K_2SO_4$  constitue une bonne alternative à  $BaSO_4$  (Figure 1-8).



**Figure 1-8 : Spectre de réflectance relative  $R\%(K_2SO_4)/R\%(BaSO_4)$  [SCHUTT et al., 1994]**

Comme mentionné précédemment, le Spectralon fait référence pour les mesures optiques dans le domaine UV-visible et possède une réflectivité de plus de 95% (Figure 1-9, [Krajowski, 1994]).



**Figure 1-9 : Spectre de réflectance de quelques matériaux utilisés dans la production de miroirs réfléchissants [KRAJOWSKI et al, 1994]**

[Springsteen, 1998] effectue le bilan des matériaux utilisés comme standards pour les mesures de réflectivité. Une nouvelle fois, le téflon s'y retrouve décliné suivant plusieurs modes d'élaboration et géométries. La poudre d'oxyde de magnésium MgO apparaît

également dans ce recueil comme un matériau de référence pour les mesures de réflectivité dans l'UV-visible.

#### 1.4.3.2) Critère de mise en forme par projection plasma

Le procédé de mise en forme des matériaux retenus pour cette étude étant la projection plasma, il est bon de vérifier que les solutions envisagées peuvent être mises en forme par ce procédé. Outre les contraintes liées à la sécurité, une différence de 300°C entre la température de fusion et la température de décomposition d'un matériau est nécessaire pour que ce dernier puisse être projeté par projection plasma [Fauchais, 2008].

Les matériaux possédant potentiellement une réflectivité importante dans le visible sont de couleur blanche. Ainsi, afin de sélectionner des matériaux susceptibles d'être à la fois réflecteurs et pouvant être mis en forme par projection plasma, un référencement a été réalisé à partir de [Samsonov, 1973] des différents oxydes de couleur blanche et possédant une différence de température entre les températures de fusion  $T_f$  et de décomposition  $T_{déc}$  supérieure à 300°C.

Les matériaux trop exotiques, trop légers, trop lourds ou ceux dont l'utilisation était clairement dangereuse (oxyde d'arsenic...) ont directement été écartés. De même, face à l'exigence environnementale du Laser Mégajoule, les matériaux comportant des matériaux halogénés ont été exclus.

Outre le critère de projetabilité  $|T_{déc} - T_f|$ , il est nécessaire d'introduire la notion de Degré de Difficulté de Fusion (DDF) [Debout, 2007]. Ce dernier quantifie le rapport entre la quantité de chaleur nécessaire à la fusion d'une particule et son temps de séjour au sein du plasma en fonction de la masse volumique du matériau. Il est défini par :

$$DDF = \frac{m \cdot c_p \cdot (T_f - T_0) + m \cdot \Delta r H_{fus}^0}{\sqrt{\rho}}$$

où  $m$  est la masse de la particule considérée en kg,  $T_f$  la température de fusion en K,  $c_p$  la chaleur spécifique à  $T_f$  ( $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ ),  $T_0$  la température ambiante (K),  $\Delta r H_{fus}^0$  l'enthalpie massique de fusion ( $J \cdot kg^{-1}$ ) et  $\rho$  la masse volumique du matériau ( $kg \cdot m^{-3}$ ).

Cet indice permet de déterminer de manière comparative quels sont les matériaux les plus faciles à fondre et donc théoriquement plus faciles à mettre en forme par projection thermique. Les matériaux retenus sont listés dans le **Tableau 1-1**.

**Tableau 1-1** : Liste d'oxydes céramiques blancs associés à leur DDF

Oxydes blancs	Tf (°C)	Tdec (°C)	Tf-Tdec	DDF
<b>MgO</b>	2800	3600	800	72083
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2047	2980	933	41618
<b>SiO<sub>2</sub></b>	1650	2230	580	34419
<b>MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	2130	/	/	42872
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	2690	4300	1610	33313
<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2300	4200	1900	/
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2400	4300	1875	21479

L'oxyde de magnésium MgO, malgré ses performances optiques intéressantes, possède un DDF élevé ce qui le rend plus difficile à mettre en forme par projection plasma. Les autres oxydes cités peuvent être mis en forme de façon plus aisée par ce procédé.

Il est à noter que le sulfate de baryum BaSO<sub>4</sub> ne peut être mis en forme par projection plasma car la différence entre ses températures de décomposition et de fusion est seulement de 20°C [Samsonov, 1973]. En revanche, la température de fusion de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est de 1342K et sa température de décomposition est de 1962K, ce qui en fait un matériau qui peut être élaboré par projection thermique ( $\Delta T=620K$ ). En revanche, sa solubilité dans l'eau élevée (111 g/L à 25°C) [Seidell, 1917] implique une dégradation rapide de ce matériau à l'air ambiant ce qui constitue un frein à son utilisation.

#### 1.4.3.3) Indices optiques et optimisation de la réflectivité de FRESNEL

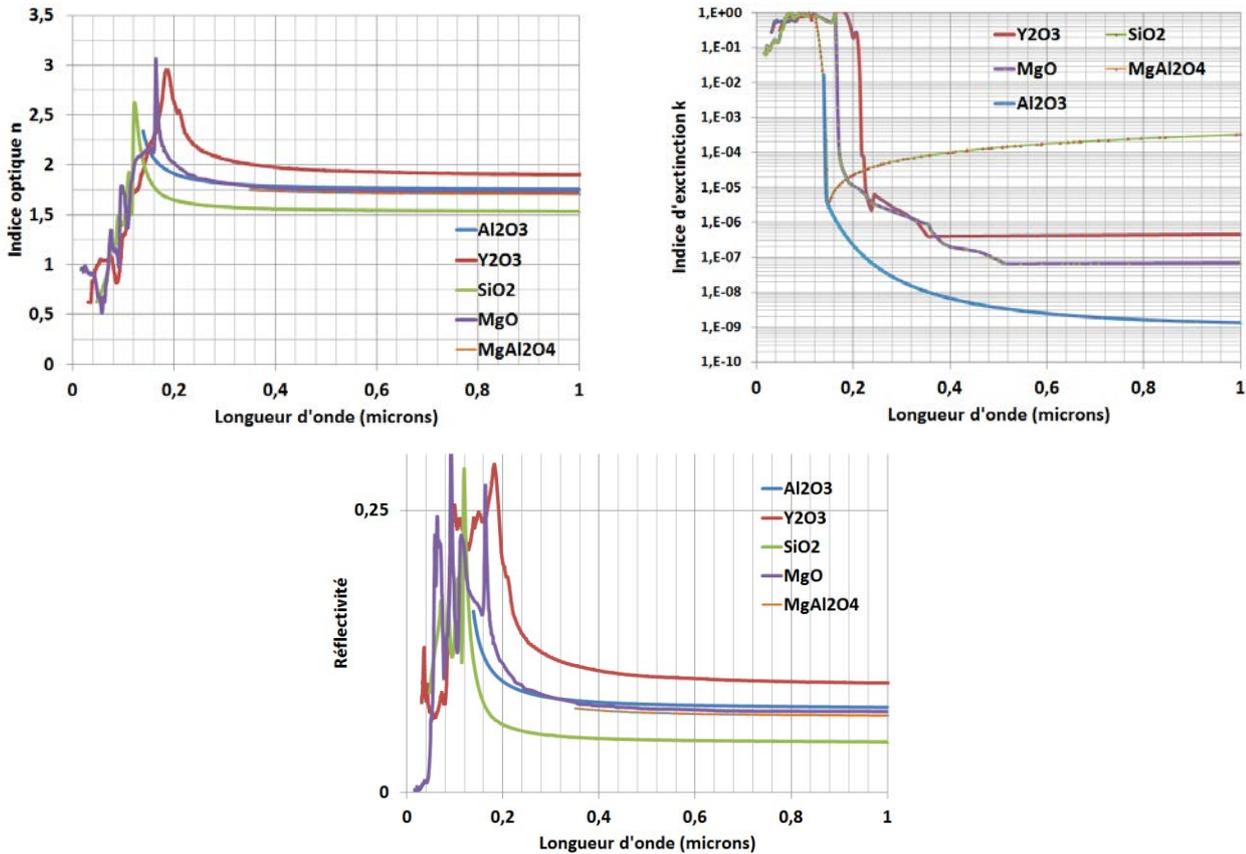
Le chapitre 3 de cette étude aura pour objectif de décrire le comportement optique de matériaux poreux semi-transparents. Nous considérons ici la matrice comme étant un matériau dense et homogène d'indice optique complexe  $\bar{n} = n - ik$  avec  $n$  l'indice de réfraction du matériau et  $k$  l'indice d'extinction.

En écrivant les relations de continuité du champ électromagnétique à l'interface air/matériau interface {air ( $\bar{n} = 1$ )/diélectrique ( $\bar{n} = n - jk$ )}, les lois de Fresnel et Descartes donnent accès, sous incidence normale, à la réflectivité  $R$  :

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}$$

Afin d'optimiser ce coefficient, il convient de choisir un matériau possédant un indice d'extinction  $k$  très faible, pour limiter l'absorption du matériau, et un indice de réfraction  $n$  élevé.

La **Figure 1-10** présente les indices de réfraction et d'extinction des oxydes listés précédemment [Palik, 1998]. Il est bon de préciser que les indices d'extinction  $k$  étant extrêmement faible dans le visible, ces derniers sont généralement extrapolés par les valeurs bornant ce domaine.

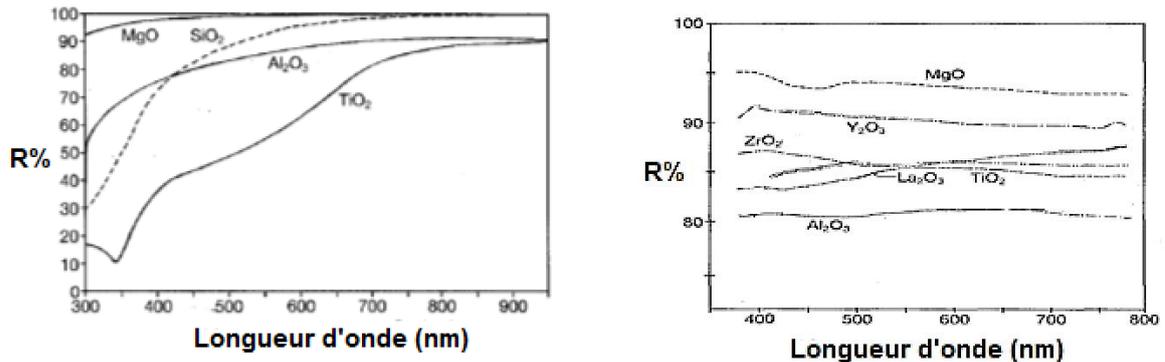


**Figure 1-11 : Indices optiques et réflectivité d'oxydes céramiques [Palik, 1998]**

L'oxyde d'yttrium possède l'indice de réfraction le plus élevé sur la gamme considérée. Il en résulte une meilleure réflectivité. Toutefois, même si ce matériau possède une meilleure réflectivité en face avant, il possède un indice d'extinction plus élevé que les autres matériaux étudiés. Lors de sa propagation au sein de la matrice d'oxyde d'yttrium, le rayonnement sera donc en théorie plus absorbé que pour les autres matériaux, et en particulier l'alumine qui possède l'indice d'extinction le plus faible. De plus, on remarque que l'indice de réfraction de l'alumine est dans la moyenne haute par rapport aux autres oxydes présentés. L'alumine apparaît donc comme un matériau intéressant pour l'élaboration d'un matériau réfléchissant par projection plasma car la matrice des dépôts élaborés sera très peu absorbante (favorable à la diffusion de volume) et il existera un contraste d'indice intéressant entre la matrice et les pores, ce qui favorisera la réflectance.

#### 1.4.3.4) Réflectances des oxydes céramiques

Nous verrons par la suite que la réflectance de la surface d'un matériau hétérogène semi-transparent est intimement liée à sa microstructure. A titre d'exemple et pour illustrer la bonne réflectivité des matériaux listés ci-dessus, [Krajewski, 1994] présente les spectres de réflectance de ces matériaux sous forme de poudres et sous forme de matériaux massifs (mode d'élaboration non précisé et granulométrie des poudres utilisées) (**Figure 1-12**).



**Figure 1-12 : Spectre de réflectance de poudres commerciales pures (à gauche) et de produits massifs d'oxyde céramique [KRAJEWSKI, 1994]**

Tout d'abord, on remarque une réflectance bien plus élevée pour les matériaux sous formes de poudre et de massif que pour les mesures théoriques obtenus sur un monocristal (**Figure 1-11**). En effet, il existe de nombreuses hétérogénéités (interstices entre les poudres, grains, joints de grains, impuretés...) pouvant diffuser le rayonnement et augmenter la réflectance. Outre MgO cité précédemment comme référence en terme de réflectivité,  $Y_2O_3$  présente une nouvelle fois des caractéristiques intéressantes et pourrait également constituer un matériau à retenir. Mais [SEOK, 2011] montre qu'en fonction des conditions d'élaboration utilisées, la mise en forme de  $Y_2O_3$  par projection plasma conduit à des revêtements présentant une sous-stœchiométrie en oxygène qui donne une teinte sombre aux dépôts élaborés et diminue fortement leurs réflectivités. Il est nécessaire de réaliser un recuit pour rétablir la stœchiométrie initiale et récupérer de bonnes propriétés de réflectance. Ce recuit est un problème pour la réalisation de pièce sur substrat en aluminium par exemple. Avec des pouvoirs réfléchissants légèrement moins élevés,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $La_2O_3$  et  $TiO_2$  sont également envisageables.

Il existe sur le marché des produits commerciaux élaborés à partir de mélanges d'oxydes céramiques, dont le matériau de base est l'alumine, et qui possèdent d'excellentes propriétés optiques. Bien qu'il soit souvent difficile d'obtenir des informations sur la

constitution et le mode d'élaboration de ces produits, quelques-uns sont listés ci-dessous avec les caractéristiques disponibles:

- ACCUFLECT [**Accuflect, 2010**] est une céramique à base d'alumine possédant une excellente réflectivité (quasiment 100% dans le domaine visible, légère baisse dans le proche UV). Elle est composée de grains céramiques de taille de l'ordre de 10 à 15 microns avec une porosité de 15%. Ce produit est un mélange d'oxydes choisis pour leurs faibles absorptions dans le visible et le proche IR. De plus, les indices de réfraction des différents matériaux utilisés étant relativement élevés, l'intensité lumineuse qui pénètre ACCUFLECT est limitée et la réflectance diffuse de la lumière est favorisée.
- DOCERAM est une céramique à base d'alumine  $Al_2O_3$  (95-99%) avec ajout de  $Ti_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Si_3N_4$  en proportions non explicitées
- CERFLEX est un composé d'aluminosilicate, d'oxyde d'aluminium, de silice, de kaolin, de borate qui possède une très haute réflectance sur la gamme spectrale visée (97-99%).
- MACOR est un matériau très performant mécaniquement, facilement usinable et proposant une réflectance de l'ordre de 85% (constitution en masse :  $SiO_2$  (46%),  $MgO$  (17%),  $Al_2O_3$  (16%),  $K_2O$  (10%),  $B_2O_3$  7%, Fluorine (4%).
- Alumine à porosité contrôlée de la société Microcertec (99.7%  $Al_2O_3$ ). Avec 20% de porosité, ce matériau possède une meilleure réflectance (95% sur la gamme de l'étude) que l'alumine massive présentée sur la **Figure 1-12**.

Quel que soit le matériau considéré, une diminution de la réflectivité est observée dans le domaine du proche UV. Ce phénomène, s'il s'avère être important, peut constituer un frein à l'utilisation du matériau pour le laser MégaJoule dont la longueur d'onde du laser est de 351 nm.

Le **Tableau 1-2** récapitule les différentes informations obtenues sur les matériaux susceptibles de répondre au cahier des charges du point de vue des performances optiques.

**Tableau 1-2 : Récapitulatif des informations sur les matériaux susceptibles de répondre au cahier des charges**

Matériaux	Réflectivité du monocrystal à 351 nm	Difficultés recensées liées à la mise en forme par projection plasma	Présence dans des matériaux céramiques commerciaux à haut pouvoir réflecteur
<b>MgO</b>	0.08	DDF élevé, difficile à projeter	+
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.08	Aucune	++
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.11	Problème de sous-stœchiométrie, implique un recuit [SEOK, 2011]	-
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0.05	Aucune	++
<b>MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	0.07	Aucune	-
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	0.11	Problème de sous-stœchiométrie, implique un recuit [Debout, 2007]	+

Suite à cette étude bibliographique, il ressort que l'alumine constitue un matériau de choix pour l'élaboration d'un matériau réfléchissant et diffusant. Du fait de la transparence de ce matériau d'une part, et en contrôlant au mieux la microstructure des revêtements élaborés par projection plasma d'autre part, il semble théoriquement possible d'obtenir un dépôt poreux de ce matériau possédant une haute réflectance diffuse.

Il existe toutefois d'autres matériaux intéressants tels que MgO, ZrO<sub>2</sub> ou Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais qui impliquent des contraintes sur la mise en forme par projection plasma.

#### **1.4.4) Propriétés de l'alumine**

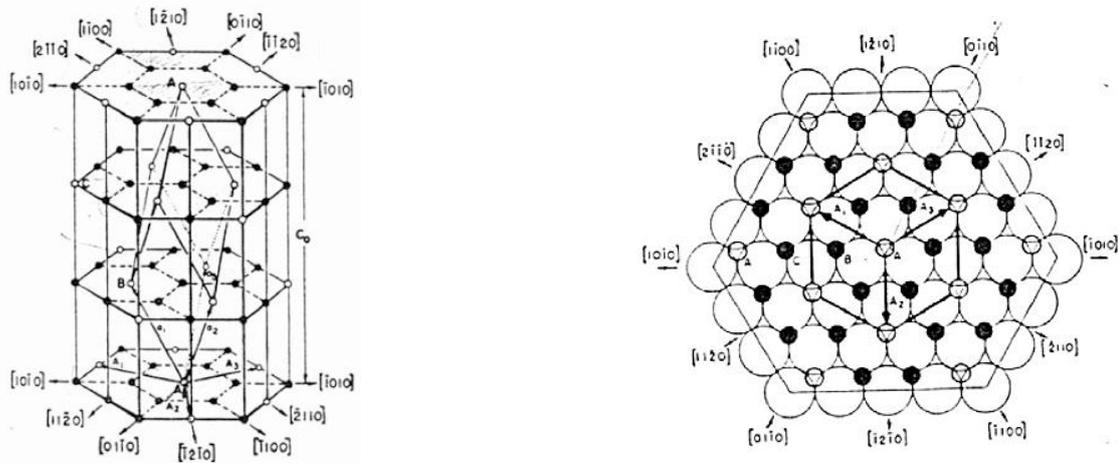
Extraite à partir de la bauxite via le procédé Bayer [Habashi, 1995], l'alumine est un matériau réfractaire utilisé dans de nombreux domaines d'application. Cette partie s'attache à en présenter quelques caractéristiques nécessaires à la compréhension de cette étude. La mise en forme par projection plasma de ce matériau et ses caractéristiques optiques seront traitées respectivement dans les chapitres 2 et 3. Pour des informations complémentaires sur ce matériau, le lecteur peut se retourner vers le recueil de publications [Gitzen, 1970].

##### **1.4.4.2) Cristallographie de l'alumine**

Le terme « alumine » est un terme générique désignant les oxydes de l'aluminium de formule chimique Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il existe ainsi 7 structures cristallographiques différentes de l'alumine notées  $\alpha$ ,  $\kappa$ ,  $\chi$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$  et  $\eta$ .

La phase  $\alpha$  (dite corindon), qui est la phase la plus stable thermiquement, est logiquement la plus répandue dans le monde industriel. [Boch, 01] décrit le cristal comme un empilement

hexagonal compact d'ions  $O^{2-}$  dont les deux tiers des interstices sont occupés par les cations  $Al^{3+}$  (structure rhomboédrique).



**Figure 1-13 Représentation de la structure cristallographique de la phase  $\alpha$  de l'alumine [Poulon 2002]**

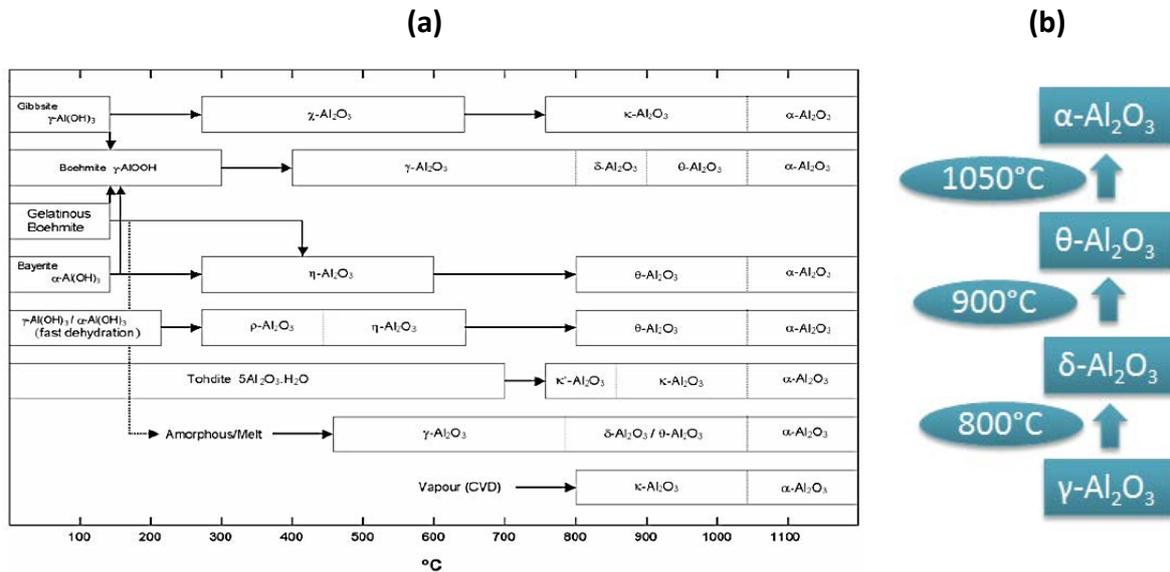
Les phases  $\kappa$ ,  $\chi$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$  et  $\eta$  sont instables thermiquement et elles se transforment toutes en phase  $\alpha$  pour une température supérieure à  $1100^\circ C$ . La nature de ces dernières est précisée dans le **Tableau 1-3 [Gitzen, 1970]**.

**Tableau 1-3 : Phases cristallographiques et paramètres de maille de l'alumine**

Phase	Système	Paramètres de maille (en Angstroms)		
		a	b	c
$\chi$	Cubique	7.95	7.95	7.95
$\eta$	Cubique	7.9	7.9	7.9
$\gamma$	Tétraгонаle	7.95	7.95	7.79
$\delta$	Tétraгонаle	7.967	7.967	23.47
$\theta$	Monoclinique	5.63	2.95	11.86
$\kappa$	Orthorhombique	8.49	12.73	13.39
$\alpha$	Rhomboédrique	4.758	4.758	12.991

Sous certaines conditions extrêmes de refroidissement, comme par traitement laser de surface [Decup, 2010] ou encore dans notre cas par projection plasma, il est possible d'obtenir ces phases à température ambiante. On parle alors de phases métastables. Les températures de transition de chacune des phases en fonction du matériau d'origine sont présentées **Figure 1-14a**. On retient généralement la chaîne de transition de la **Figure 1-14b** issue de la calcination de la boehmite. Ainsi, la phase  $\gamma-Al_2O_3$  se transforme en un mélange de phases  $\theta-Al_2O_3$  et  $\delta-Al_2O_3$  entre  $800$  et  $1050^\circ C$ . Entre  $1050^\circ C$  et  $1180^\circ C$ , l'alumine est entièrement convertie en  $\gamma-Al_2O_3$ . Au-delà de  $1180^\circ C$ , le frittage de l'alumine a lieu [Caruso,

2007]. Il est à noter que cette suite de transformations n'est pas réversible, c'est-à-dire que lors du refroidissement, la phase  $\alpha$  est conservée.



**Figure 1-14 : Température de transition des différentes phases de l'alumine en fonction du matériau d'origine (a) et la chaîne de transformation généralement retenue (b)**

Lors du changement de phase imposé par un traitement thermique, une dilatation thermique des échantillons d'alumine est observée. En effet, les paramètres de mailles de chacune des phases cristallographiques étant différents, un recuit a pour effet de modifier la microstructure du matériau (modification de la distribution en tailles des pores et de la taille des grains) et la géométrie d'un point de vue macroscopique (dimensions des échantillons). D'après ces remarques, il serait bon d'éviter un traitement thermique à des températures supérieures aux températures des transitions de phases lors de l'optimisation à suivre du matériau afin de conserver à la fois la forme de la microstructure après élaboration et également la géométrie de la pièce pour laquelle des spécificités précises sont imposées et qu'il sera difficile de maîtriser en réalisant des recuits. De plus, la présence éventuelle d'un substrat en aluminium ( $T_f = 650^\circ\text{C}$ ) empêche ces recuits.

De même, nous verrons que la nature cristallographique de l'alumine en présence joue un rôle important sur les propriétés optiques.

#### 1.4.4.2) Propriétés physiques, thermiques et mécaniques

Le **Tableau 1-4** présente les principales grandeurs issues de la littérature [Samsonov, 1973] utilisées dans la suite de ce mémoire concernant l'alumine dense de phase  $\alpha$ . Lorsque la température de mesure n'est pas précisée, elle est réalisée à 25°C.

**Tableau 1-4 : Propriétés physiques, thermiques et mécaniques de l'alumine  $\alpha$  massive**

<b>Propriétés physiques et thermiques</b>	<b>Densité</b>	3.97
	<b>Point de fusion</b>	2047 °C
	<b>Point d'ébullition</b>	2980 °C
	<b>Coefficient d'expansion thermique</b>	$8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (de 20 à 1400 °C)
	<b>Enthalpie de Fusion</b>	109 KJ/mole
	<b>Chaleur spécifique</b>	753 J/(kg.K)
<b>Propriétés mécaniques</b>	<b>Module d'Young</b>	380 GPa (à 25°C)
	<b>Coefficient de Poisson</b>	0.32 (à 20°C)
	<b>Limite élastique en traction</b>	136 MPa (à 25 °C)
	<b>Dureté</b>	20,1 GPa

Il est à noter que la solubilité de l'alumine dans l'eau ou les solvants organiques (éthanol) est proche de zéro. Un nettoyage du matériau une fois mis en forme peut alors être envisagé avec ces produits.

## Conclusion du chapitre 1

Ce chapitre a permis d'introduire le cadre dans lequel s'inscrivent ces travaux de thèse et de définir les exigences imposées pour la réalisation de panneaux réfléchissants et diffusants. Le choix de l'alumine a été réalisé car ce matériau possède un indice optique relativement élevé et un indice d'extinction faible sur le domaine spectral d'intérêt. La mise en forme par projection plasma d'arc soufflé permet de réaliser des revêtements caractérisés par une microstructure poreuse. Lors de l'interaction avec un rayonnement incident, ces hétérogénéités sont responsables de la diffusion volumique. En contrôlant la forme des pores, il sera possible d'obtenir les propriétés de réflectance souhaitées. Les Chapitres 2 et 3 présentent respectivement les revues bibliographiques, d'une part de la mise en forme d'un matériau céramique par projection plasma d'arc soufflé, et d'autre de l'interaction entre un rayonnement et un matériau poreux semi-transparent. Ces résultats théoriques et expérimentaux sont en effet nécessaires à l'optimisation des propriétés optiques du

matériau à élaborer et à la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu. Ils permettent de faire le lien entre les caractéristiques de la porosité des revêtements projeté plasma et les propriétés optiques résultantes des revêtements.

# Chapitre 2 : Mise en forme de matériaux céramiques par projection plasma d'arc soufflé – Revue bibliographique

## Sommaire

<b>2.1) PRESENTATION GENERALE DES PROCEDES DE PROJECTION PLASMA</b>	
2.1.1) EN VOIE CONVENTIONNELLE .....	42
2.1.2) EN VOIE SUSPENSION .....	43
<b>2.2) PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE TORCHE PLASMA D'ARC SOUFFLE</b>	
2.2.1) GENERATION DE L'ARC ELECTRIQUE .....	45
2.2.2) MODES DE FONCTIONNEMENT DE LA TORCHE PLASMA ET EXTINCTION DU JET .....	47
2.2.3) ENGOUFFREMENT D'AIR AU SEIN DU JET DE PLASMA .....	48
2.2.4) INFLUENCE DES PARAMETRES DE PROJECTION SUR LES CARACTERISTIQUES DU JET DE PLASMA .....	49
2.2.5) GRANDEURS CARACTERISTIQUES DU JET PLASMA.....	52
<b>2.3) TRAITEMENT DES PARTICULES PAR LE JET PLASMA</b>	
2.3.1) INJECTION DES PARTICULES AU SEIN DU JET PLASMA.....	53
2.3.2) TRANSFERTS DE QUANTITE DE MOUVEMENT .....	58
2.3.3) TRANSFERTS THERMIQUES.....	60
2.3.4) TRAITEMENT THERMOCHIMIQUE .....	61
2.3.5) DIAGNOSTICS EN VOL .....	62
<b>2.4) CONSTRUCTION DU DEPOT</b>	
2.4.1) PROCEDES DE PREPARATION DE SURFACE DU SUBSTRAT.....	63
2.4.2) PHENOMENOLOGIE DE L'IMPACT SUBSTRAT/PARTICULE .....	65
2.4.3) ETALEMENT DE LA PARTICULE APRES IMPACT.....	66
2.4.4) REFROIDISSEMENT ET SOLIDIFICATION D'UNE LAMELLE .....	68
2.4.4). CONTRAINTES RESIDUELLES .....	69
2.4.5) MICROSTRUCTURE DES REVETEMENTS .....	71
2.4.6) REPRESENTATION NUMERIQUE DE LA MICROSTRUCTURE DES DEPOTS PLASMA .....	76
<b>2.5) APPLICATION A LA REALISATION D'UN SYSTEME BICOUCHE APS/SPS A PROPRIETES OPTIQUES</b>	
2.5.1) REALISATION DE MULTICOUCHES EN PROJECTION THERMIQUE .....	79
2.5.2) COMPLEMENTARITE DES PROCEDES DANS LE CADRE DE L'APPLICATION .....	85

**Contenu :** Ce second chapitre a pour objectif de présenter et de faire un état de l'art des différentes étapes de l'élaboration d'un revêtement par projection plasma par voie poudre et voie suspension. Les différents mécanismes et phénomènes mis en jeu pour aboutir à un matériau hétérogène et poreux sont détaillés. La complémentarité des 2 procédés de mise en forme est abordée dans le cadre de la réalisation d'un matériau bicouche.

## Introduction

Comme présenté lors du chapitre 1, le choix du procédé pour la réalisation du panneau réflecteur s'est porté sur la projection thermique par plasma d'arc soufflé ; en voie conventionnelle pour la réalisation d'une première couche à partir de poudre micrométrique et en voie suspension pour la mise en forme de la seconde couche à partir de poudre nanométrique.

Nous allons expliciter succinctement dans un premier temps le principe général de ces procédés. Dans un second temps, nous analyserons en détail les 3 étapes principales de la génération de revêtement par ces moyens de mise en forme : la génération de l'écoulement plasma, le traitement des particules par ce dernier et la construction du dépôt. Enfin, nous conclurons ce chapitre par l'application de ces procédés à notre problématique en analysant notamment les différents mécanismes d'adhérence entre couches projetées.

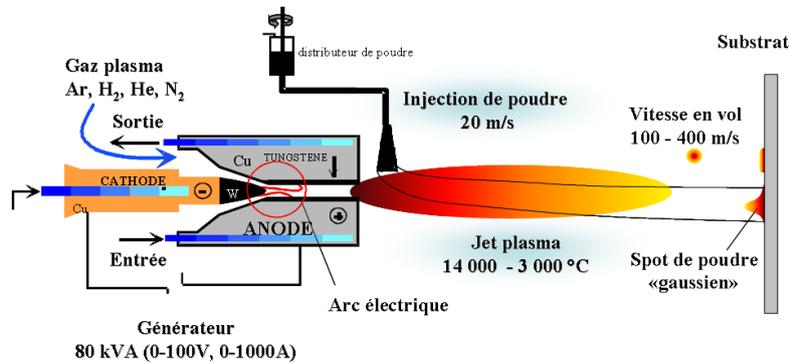
## 2.1) Présentation générale des procédés de projection plasma

### 2.1.1) En voie conventionnelle

La projection plasma d'arc soufflé à l'air libre, ou conventionnellement nommée procédé APS (Atmospheric Plasma Spraying), représente environ la moitié du chiffre d'affaire global réalisé dans le monde par l'ensemble des procédés de projection thermique auxquels appartient par exemple le procédé HVOF (High Velocity Oxifuel Flame) ou le canon à détonation. La projection par plasma couvre aujourd'hui une large gamme de matériaux (céramiques, métaux et cermets) et trouve des applications d'élaboration et de rechargement dans des domaines aussi variés que l'aéronautique, le spatial, la pétrochimie, le biomédical, la mécanique... En effet, en fonction de l'application visée, les dépôts élaborés par ce procédé peuvent posséder des propriétés très intéressantes telles que mécaniques, thermiques [Markocsan, 2007] [Beele, 1999], résistance à l'usure [Berghaus, 2008], au frottement [Jia, 1997], à la corrosion [Celik, 2005] [Schmidt, 2006],....

Le procédé APS consiste à introduire sous air des poudres de natures diverses, de granulométrie comprise entre 10 et 100  $\mu\text{m}$ , au sein du jet de plasma par l'intermédiaire d'un gaz porteur (**Figure 2-1**). Au sein de cet écoulement plasma, les particules subissent un traitement thermocinétique (accélération et fusion) puis s'écrasent sur la pièce à revêtir. Lors de l'impact sur le substrat « froid », les particules fondues s'étalent et se refroidissent brutalement (phénomène de trempe) pour former des splats. L'accumulation et la

superposition de ces lamelles conduit à la construction du dépôt. Ces lamelles ont un diamètre généralement compris entre 60 et 200  $\mu\text{m}$  pour quelques microns d'épaisseur. Les dimensions des différentes lamelles ainsi que leurs recouvrements non parfaits créent de la porosité et forment un matériau hétérogène.



**Figure 2-1 : Schéma de principe de la projection par plasma d'arc soufflé sous air (Adapté de FAUCHAIS [2004])**

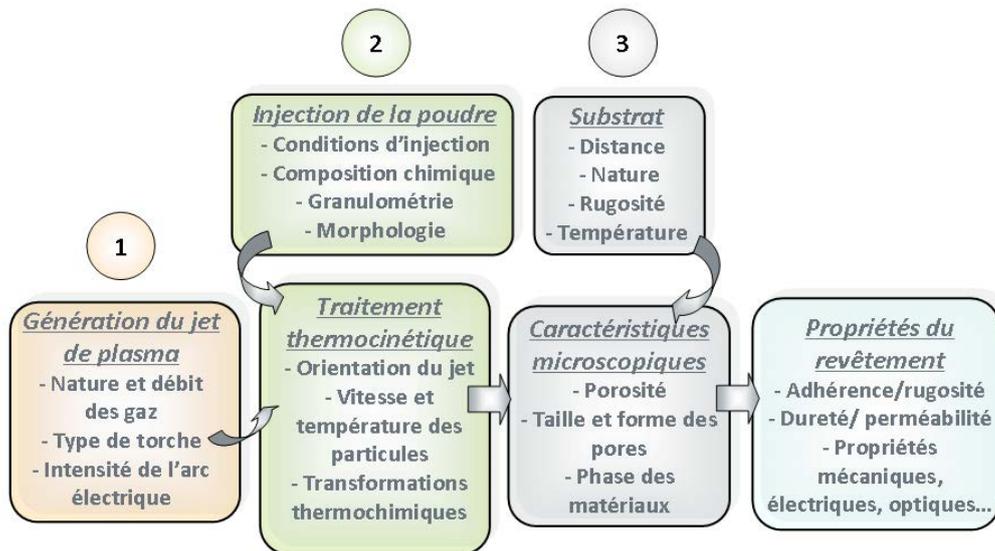
### 2.1.2) En voie suspension

Le procédé SPS (Suspension Plasma Spraying) permet d'injecter au sein du plasma des poudres possédant une granulométrie plus fine qu'en APS, de l'ordre de la centaine de nanomètres. En effet, ces dernières ne peuvent être utilisées en projection conventionnelle car leurs surfaces spécifiques importantes et les champs électrostatiques qu'elles génèrent leur confèrent une très mauvaise coulabilité au sein des systèmes d'injection classiques. De plus, leur faible masse et donc leur quantité de mouvement limitée ne leur permettent pas de pénétrer au sein du jet plasma [Fauchais, 2008]. Il serait alors nécessaire d'utiliser un débit de gaz porteur élevé pour les faire pénétrer ce qui perturberait le jet plasma. L'idée est alors de mettre ces poudres en suspension pour les injecter au sein du plasma. Le liquide porteur est fractionné puis évaporé sous l'effet thermique du plasma et la poudre se retrouve accélérée et fondue de la même manière qu'en APS. Il est à noter que les distances relatives torche/substrat sont plus faibles en voie suspension que pour le procédé en voie conventionnelle. En effet, l'évaporation du liquide porteur consomme une partie importante de l'énergie du plasma et les particules de plus petites tailles sont solidifiées plus rapidement. Ainsi, si la distance en APS est comprise entre 80 et 150 mm, celle-ci est ramenée à un intervalle entre 30 et 60 mm pour les nanomatériaux.

Malgré les propriétés intéressantes des revêtements obtenus par cette voie, apportées par la nanostructuration des revêtements élaborés, ce procédé n'est, à l'heure

actuelle, utilisé qu'en laboratoires et n'est pas encore industrialisé. Les principaux freins à son développement dans l'industrie seront abordés par la suite.

La difficulté à maîtriser les procédés de projection plasma (APS ou SPS) réside dans le nombre important de paramètres d'entrée. Généralement, le procédé est divisé en 3 grandes parties : une première partie qui regroupe les paramètres liés à la génération du jet de plasma, une seconde qui associe les paramètres d'injection de la poudre au sein du plasma et le traitement thermocinétique de ces particules et enfin une dernière partie qui s'intéresse aux paramètres liés au substrat et à la construction du dépôt (**Figure 2-2**). Cette revue bibliographique a pour objectif de détailler ces 3 grandes étapes de l'élaboration d'un dépôt par projection plasma et les phénomènes mis en jeu.



**Figure 2-2 : Principaux paramètres gouvernant les propriétés d'un revêtement élaboré par projection plasma regroupés en 3 parties (adaptée de [Montavon, 2005])**

## 2.2) Principe de fonctionnement d'une torche plasma d'arc soufflé

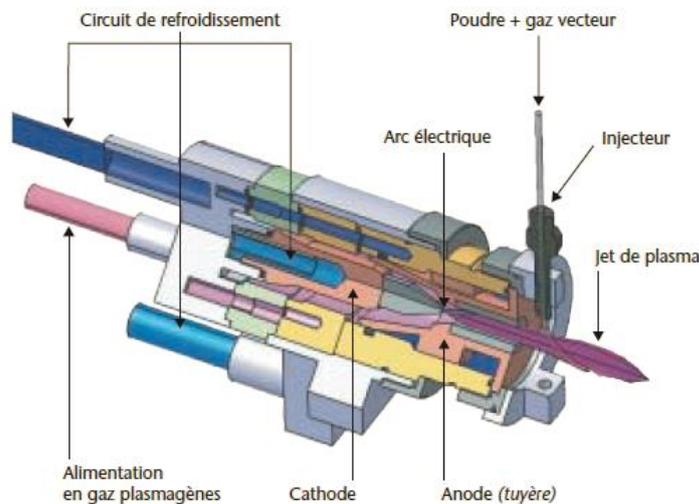
Au cours de cette étude, la description des torches plasma sera limitée à l'utilisation de torches monocathodes conventionnelles (type F4-VB de Sulzer-Metco) ; mais il est bon de mentionner qu'il existe des torches polycathodes (comme la torche Triplex<sup>TM</sup> de Sulzer-Metco) permettant d'accéder à des puissances électriques plus importantes. Une torche plasma est composée de 2 éléments principaux :

- une cathode en tungstène, matériau utilisé pour son point de fusion élevé (3400°C) afin de résister aux hautes températures induites par les densités de courant élevées ( $>10^7$  A/m<sup>2</sup>)

de l'arc électrique. Le tungstène est thorié (2% massique en thorine) afin de diminuer le potentiel d'extraction électronique de l'électrode et donc son érosion.

- une anode concentrique en cuivre qui capte les électrons et dont la paroi interne soumise à des flux thermiques très élevés ( $10^{11}$  W/m<sup>2</sup>) est protégée par un insert en tungstène. Cette dernière possède des ailettes pour améliorer le refroidissement.

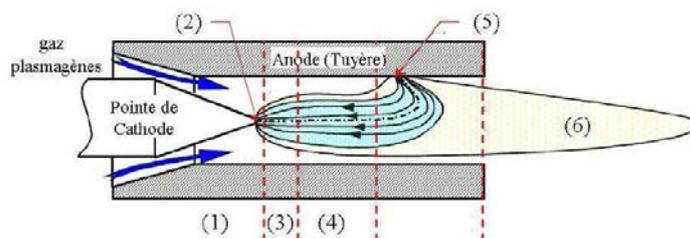
L'ensemble est refroidi par une circulation d'eau sous pression de 0.1 à 0.2 MPa et environ 40 à 50% de l'énergie électrique convertie en énergie thermique est évacuée par ce refroidissement (**Figure 2-3**).



**Figure 2-3 : Schéma de principe d'une torche par plasma d'arc soufflé [Bianchi, 2007]**

### 2.2.1) Génération de l'arc électrique

En fonctionnement, un générateur haute fréquence (quelques MHz) et haute tension (5 à 10 kV) initie un arc électrique entre la pointe de la cathode et la surface cylindrique interne de l'anode. Cet amorçage est rendu possible par la circulation entre les 2 électrodes d'un gaz facilement ionisable et devenu conducteur, l'argon. L'arc électrique se développe et est maintenu à faible tension (<100V) et à intensité élevée (300 à 900 A) comme décrit par [Planche, 1995]. Il est possible de définir 6 zones différentes lors du développement de l'arc électrique (**Figure 2-4**) :



**Figure 2-4 : Représentation des différentes zones de développement de l'arc électrique [Planche, 1995]**

- La zone (1) est le lieu d'injection des gaz plasmagènes froids. Leur mode d'injection (axial, vortex ou radial) influe grandement sur les propriétés et le comportement du pied d'arc [Coudert, 1993].

- La zone (2), appelée tache cathodique, située à la pointe de la cathode, de l'ordre du  $\text{mm}^2$ , est la surface où sont émis les électrons nécessaires au fonctionnement de l'arc électrique.

- La zone (3) correspond à la naissance de l'écoulement plasma (mélange d'ions, d'électrons, d'atomes et de molécules de gaz). Les différents gaz plasmagènes (argon, dihydrogène, diazote, hélium...) sont ionisés par arrachement d'électrons de leurs couches électroniques périphériques. La température dans cette zone est supérieure à 14000K [Aubretton, 1986] et l'écoulement est laminaire car stabilisé par l'enveloppe de gaz froids s'écoulant autour des gaz chauds.

- La zone (4) correspond à la colonne d'arc développée. Dans cette zone, des turbulences prennent progressivement naissance en périphérie de la colonne, ce qui favorise le mélange entre cette dernière et les gaz froids plasmagènes.

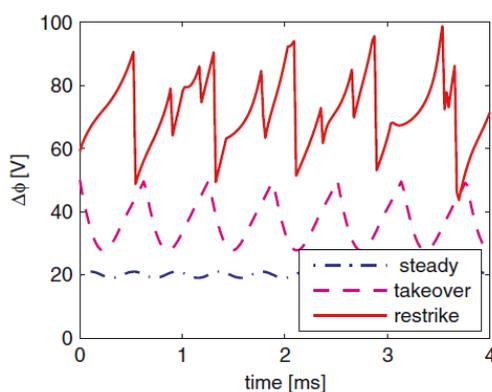
- La zone (5) est appelée zone d'accrochage anodique ou pied d'arc. Cette dernière permet de fermer la boucle électrique. Cet accrochage est observé lorsque la couche froide entourant la colonne d'arc s'est suffisamment réchauffée par le développement des turbulences décrites en zone 4. La traversée de l'écoulement de gaz plus froids en périphérie de la tuyère provoque un effet de constriction de la colonne d'arc. La surface de la tache anodique étant faible, il se produit un échauffement intense (flux supérieur à  $10^9 \text{ W.m}^{-2}$ ). Un refroidissement d'eau sous pression ne pouvant pas évacuer de tels flux, il est nécessaire que le point d'accrochage se déplace continuellement afin de conserver l'intégrité de l'anode (éviter la fusion, voire l'évaporation). Ce déplacement est assuré par les forces de trainée dues à l'écoulement, aux forces électromagnétiques de Lorentz dues à l'interaction entre le courant d'arc et son champ magnétique et aux effets thermiques [Planche, 1995].

- La zone (6) ne correspond plus à l'arc électrique mais à l'écoulement du jet plasma en extinction. Ce dernier est visuellement très lumineux du fait de l'énergie libérée par les réactions de recombinaison (ion/électron et atome/atome) très exothermiques.

### 2.2.2) Modes de fonctionnement de la torche plasma et extinction du jet

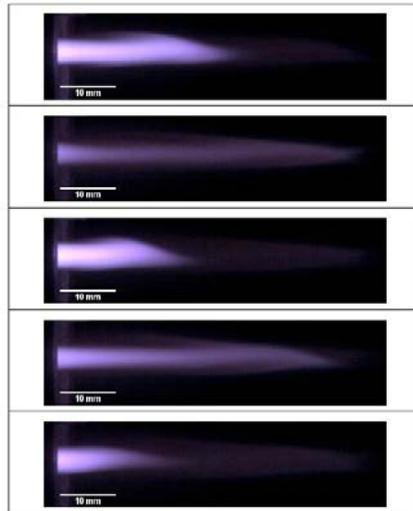
Comme explicité dans le paragraphe précédent, l'arc électrique se déplace le long de la paroi anodique sous l'effet des forces électromagnétiques et de l'écoulement plasma. Si la colonne d'arc est entraînée par ces phénomènes, un claquage se produit lorsque la tension dépasse une valeur seuil. L'arc se réamorçe alors à un autre endroit de l'anode et implique l'usure des 2 électrodes. Ces oscillations entraînent des variations de la tension dont l'ampleur et la fréquence sont fonctions des courants d'utilisation et des mélanges plasma. Ainsi, 3 modes de fonctionnement sont identifiés [Janisson, 1999], [Duan, 1999], [Trelles, 2006] (Figure 2-5):

- le mode stable ou « steady », mode obtenu avec de l'argon pur et à forte intensité. Ce mode conduit à de très faibles fluctuations de tension.
- le mode intermédiaire ou « takeover » caractéristique des mélanges plasma constitués à partir de gaz monoatomiques. Dans ce cas, les fluctuations de tensions sont quasiment périodiques.
- le mode claquage-réamorçage ou « restrike » caractéristique d'un mélange de gaz diatomiques ( $H_2$ ,  $N_2$ ) et générant des fluctuations en tension importantes et aléatoires. Ce mode d'utilisation favorise l'érosion des électrodes et limite leurs durées de vie.



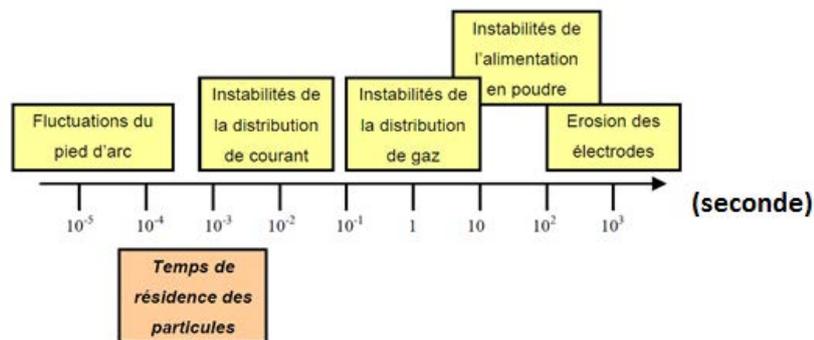
**Figure 2-5 : Représentation schématique des modes de fonctionnement d'une torche plasma [Trelles, 2006]**

Malgré la perception visuelle relativement stable du jet de plasma, ce dernier s'allonge et se raccourcit au rythme de ces fluctuations de tension, allant dans certains cas jusqu'à l'extinction totale. [Damiani, 2012] établit expérimentalement un lien direct entre les fluctuations de tension de l'arc électrique et les fluctuations temporelles et spatiales du plasma à l'aide d'une caméra rapide (14000 images/s) (Figure 2-6).



**Figure 2-6 : Images d'un jet plasma filmé à 14000 images/s avec un temps d'exposition de 1 $\mu$ s (Ar :8, He : 12, H<sub>2</sub>: 1.5 NL/min, I=600A)**

Ces phénomènes possèdent des temps caractéristiques de l'ordre de 10<sup>-4</sup> s. [Dussoubs, 2000] compare ces temps aux temps de séjour des particules au sein du jet de plasma (Figure 2-7). Il en déduit que selon les conditions opératoires les particules voient de 2 à 10 bouffées chaudes du plasma, ce qui constitue une des raisons de la présence de particules mal ou non fondues au sein des revêtements projetés plasma.



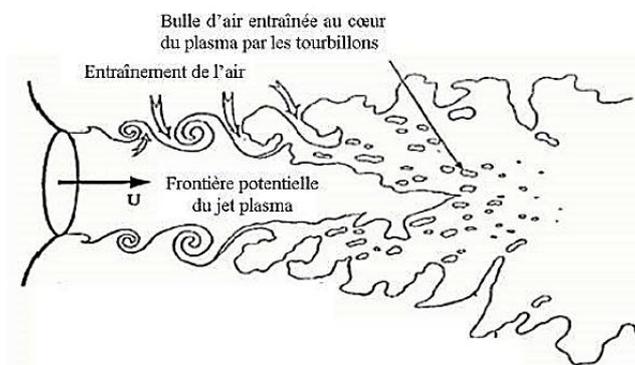
**Figure 2-7 : Echelles de temps des instabilités du plasma par rapport à la durée de traitement thermocinétique des particules [Dussoubs 2000]**

### 2.2.3) Engouffrement d'air au sein du jet de plasma

Lors de son écoulement à l'extérieur de la tuyère, le plasma qui possède une grande vitesse, une température élevée et une faible viscosité entre en contact avec l'air ambiant au repos, froid et visqueux. Cette rencontre se traduit par des contraintes de cisaillement en périphérie où des anneaux de vortex se forment [Lagnoux, 2001]. Ce phénomène est renforcé par le caractère instationnaire du comportement du pied d'arc dans la torche. Ce

dernier envoi des bouffées asymétriques de gaz chauds de façon aléatoire. Ces anneaux coalescent et se désintègrent pour former des zones tourbillonnaires de grandes amplitudes. L'apparition de ces écoulements turbulents se traduit par le piégeage de poches d'air au sein du jet de plasma (phénomène d'engouffrement), ce qui entraîne son refroidissement et son ralentissement progressifs [Tricoire, 2003]. Il est à noter que l'écoulement reste laminaire au cœur du jet de plasma.

[Pfender, 1991] propose une représentation de cet engouffrement d'air au sein du jet de plasma (Figure 2-8).



**Figure 2-8 : Représentation schématique de l'engouffrement d'air dans un jet plasma [Pfender, 1991]**

#### 2.2.4) Influence des paramètres de projection sur les caractéristiques du jet de plasma

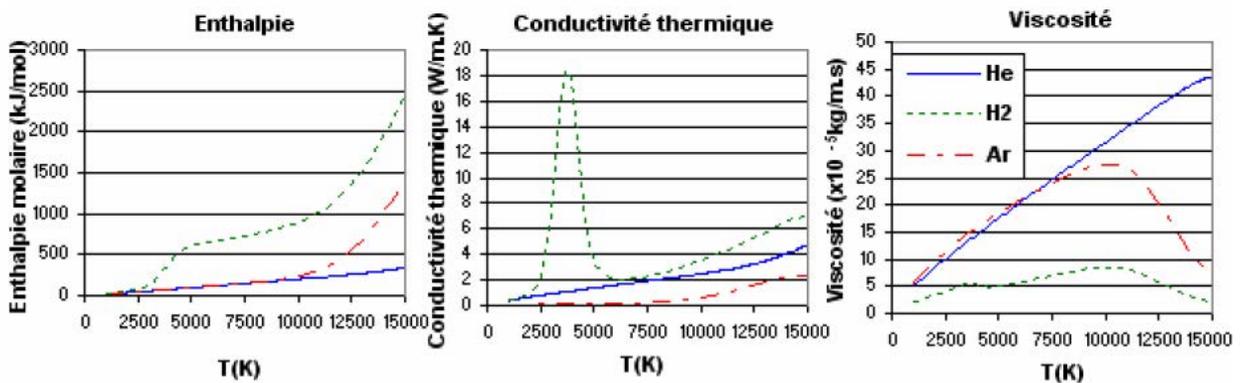
L'écoulement plasma en sortie de tuyère a été caractérisé par [Fauchais, 2000] et [Planche, 1998a] comme suit:

- une température à cœur élevée : de 5000 à 14000K avec une densité de flux thermique pouvant atteindre  $10^{10} \text{ W.m}^{-2}$ ,
- une vitesse d'écoulement élevée : de 500 à 2500  $\text{m.s}^{-1}$ ,
- des gradients radiaux importants : jusqu'à  $5.10^5 \text{ m.s}^{-1}$  par mètre pour la vitesse et  $10^7 \text{ K}$  par mètre pour la température,
- un mélange gazeux de faible densité : 1/30 à 1/40 de la densité du mélange gazeux à froid.

Ces caractéristiques sont dépendantes des différents paramètres intervenant dans la génération du jet de plasma, à savoir la nature et le débit des gaz plasmagènes, l'intensité de l'arc électrique et le diamètre en sortie de tuyère.

### 2.2.4.1) Nature et débit des gaz plasmagènes

La nature ainsi que le débit des gaz plasmagènes introduits au sein de la torche conditionnent les propriétés thermodynamiques (enthalpie et chaleur spécifique) et de transport (viscosité, conductivités thermique et électrique) du mélange plasmagène. En effet, chacun des gaz plasmagènes couramment utilisés (Ar, H<sub>2</sub>, He) présente des caractéristiques différentes en fonction de la température (**Figure 2-9**). En associant les propriétés de ces différents gaz, il est possible d'obtenir un mélange plasmagène avec des propriétés différentes.



**Figure 2-9 : Propriétés des principaux gaz utilisés lors de ces travaux**

Ces comportements permettent d'identifier le rôle de chacun des gaz au sein du mélange de l'écoulement plasma.

- L'augmentation du débit de dihydrogène permet l'augmentation de l'enthalpie molaire et de la conductivité thermique du mélange. En effet, l'enthalpie molaire du dihydrogène présente une première augmentation vers 3500K puis une seconde vers 14500K et est nettement supérieure à celle des autres gaz. Il en est de même pour la conductivité thermique. Son utilisation permet donc d'améliorer le transfert thermique entre le plasma et les particules [Bisson, 2005], [Boulos, 1994], [Vardelle M, 1993] mais la diminution de la viscosité impliquée par la proportion en dihydrogène importante favorise l'engouffrement d'air au sein de l'écoulement plasmagène.
- Avec sa masse molaire relativement importante, l'augmentation du débit d'argon permet d'améliorer la quantité de mouvement du jet plasma.
- L'augmentation du débit d'hélium limite l'engouffrement d'air au sein de l'écoulement plasma. En effet, ce dernier possède une viscosité supérieure à celle

des autres gaz et permet ainsi d'obtenir un jet laminaire sur une plus longue distance en sortie de tuyère [Duan, 1999].

Les mélanges les plus couramment utilisés sont les mélanges binaires de type Ar-H<sub>2</sub> ou Ar-He et les mélanges ternaires Ar-He-H<sub>2</sub>. Les mélanges avec présence de dihydrogène sont caractéristiques du mode restrike, plus fluctuant, mais ces derniers possèdent une enthalpie spécifique plus importante ainsi qu'une meilleure conductivité thermique. Les mélanges contenant une proportion importante en hélium sont plus laminaires et caractéristiques du mode take over.

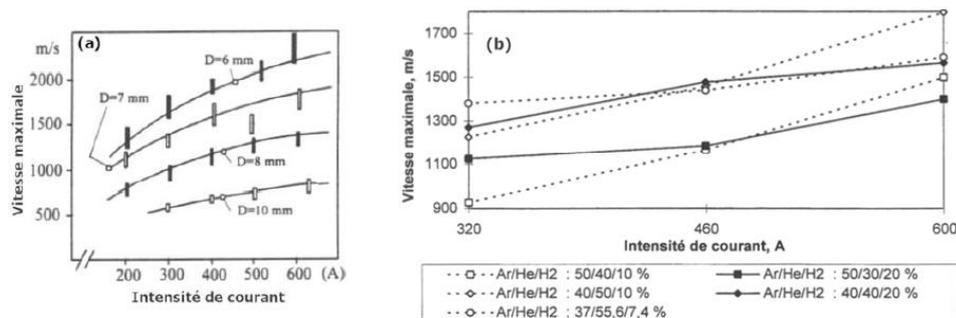
Par des calculs de minimisation de l'enthalpie libre, le logiciel Alex<sup>®</sup> permet de calculer les propriétés d'un mélange de gaz aux proportions définies.

#### 2.2.4.2) Intensité de l'arc électrique et sortie de tuyère

[Planche, 98] et [Janisson, 1997] montrent que la vitesse d'écoulement plasma de mélanges binaires Ar/H<sub>2</sub> et ternaires Ar/He/H<sub>2</sub> augmente en fonction de l'intensité en suivant une loi racine carrée. En revanche, aucune modification de la valeur de la température n'est observée.

[Planche, 98] observe également que l'augmentation du diamètre en sortie de tuyère implique une diminution de la vitesse de l'écoulement. Il existe une relation de proportionnalité entre le rapport des vitesses ( $v_1$  et  $v_2$ ) de 2 tuyères de diamètres différents ( $d_1$  et  $d_2$ ) et l'inverse du rapport de ces diamètres (Figure 2-10).

$$\left(\frac{v_1}{v_2}\right) \propto \left(\frac{d_2}{d_1}\right)$$



**Figure 2-10 : Influence du diamètre de tuyère et de l'intensité sur la vitesse maximale de l'écoulement plasma mesurée à 4 cm en sortie de tuyère a) Mélange binaire (Ar/H<sub>2</sub> : 45/15 NL/min) [Planche, 98] et b) Mélange ternaire (Débit total = 27 NL/min et diamètre de tuyère = 6mm) [Janisson, 1997]**

### 2.2.5) Grandeurs caractéristiques du jet plasma

En fonctionnement, l'opérateur contrôle en continu à l'aide de capteurs la tension moyenne aux bornes des électrodes  $U$  (en V), le débit d'eau utilisée pour refroidir la torche  $d_{H2O}$  (en L/min) ainsi que l'élévation de température entre l'entrée et la sortie de cette eau de refroidissement  $\Delta T_{H2O}$ .

La puissance utile du jet plasma  $P_{utile}$  est égale à la différence entre la puissance totale fournie par le générateur et la puissance dissipée par le refroidissement de la torche. Elle correspond à la puissance maximale disponible en sortie de torche dans les gaz pour fondre les particules.

$$P_{utile} = U \cdot I - d_{H2O} \cdot c_{p(H2O)} \cdot \Delta T \quad (\text{Eq. 2 - 1})$$

$c_{p(H2O)} = 4180 \text{ J.Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$  la capacité thermique massique (ou chaleur massique) de l'eau

Le rendement thermique  $\eta$  du plasma est défini comme le rapport entre la puissance utile et la puissance électrique fournie par le générateur.

$$\eta = \frac{P_{utile}}{P_{elec}} \quad (\text{Eq. 2 - 2})$$

En considérant l'écoulement plasma comme isentropique, [Fazilleau, 2003] propose dans ses travaux une relation pour relier la vitesse axiale  $v$  en sortie de tuyère aux conditions expérimentales.

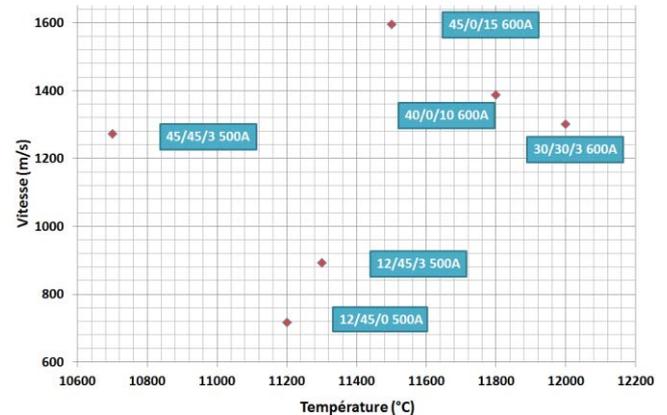
$$v = \eta \frac{U \cdot I}{P_{atm} \cdot S} \left( \frac{\gamma - 1}{\gamma} \right) \quad (\text{Eq. 2 - 3})$$

$P_{atm}$  la pression du plasma en sortie de tuyère approximée à la pression atmosphérique (en Pascal),  $S$  la section en sortie de tuyère (en  $\text{m}^2$ ) et  $\gamma = 1.2$  la constante de l'adiabatique de Poisson.

Le **Tableau 2-1** ci-dessous référence les grandeurs caractéristiques de quelques écoulements plasma obtenus avec une torche Sulzer-Metco F4-VB et un diamètre en sortie de tuyère de 6 mm utilisé au cours de cette étude. Leurs vitesses sont déterminées par la relation précédente.

**Tableau 2-1 : Grandeurs caractéristiques (à gauche) et cartographie théorique vitesse/température (à droite) de quelques écoulements plasma obtenus avec une torche F4-VB  $\varphi=6$  mm**

Plasma						
Ar (slpm)	12	45	30	45	40	12
He (slpm)	45	0	30	45	0	45
H2 (slpm)	3	15	3	3	10	0
Intensité (A)	500	600	600	500	600	500
Pélec (kW)	26,5	46,2	35,4	32	40,8	22
Puñile (kW)	15,3	27,4	22,4	21,9	23,8	12,3
Rendemt Th (%)	57,8	59,3	63,2	68,3	58,4	56,0
Enthalpie (kJ/g)	30,9	20,1	22,7	14,8	19,8	25,1
Température moyenne (°C) (via Alex)	11300	11500	12000	10700	11800	11200
Vmoyenne (m.s <sup>-1</sup> ) (cf J.Fazilleau)	892	1595	1302	1272	1387	717



Après avoir détaillé la génération du jet plasma, la partie suivante s'attache à la problématique de l'interaction du jet de plasma avec les particules injectées.

## 2.3) Traitement des particules par le jet plasma

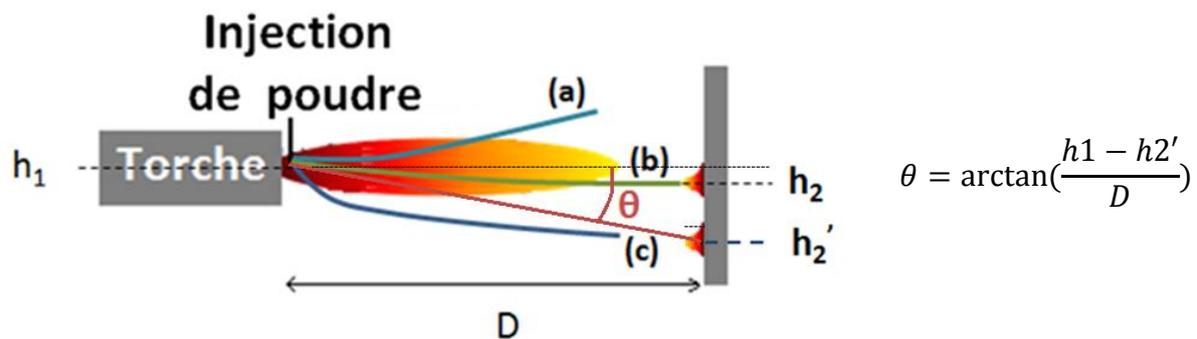
Les propriétés d'un revêtement obtenu par projection plasma sont intimement liées à l'état thermocinétique (vitesse et température) dans lequel les particules fondues ou infondues viennent impacter le substrat. Le jet de plasma présentant des gradients en vitesse et température importants, il est primordial de contrôler la trajectoire des particules au sein de l'écoulement pour qu'elles soient suffisamment accélérées et fondues. Cette trajectoire est fonction des caractéristiques du plasma (enthalpie spécifique et quantité de mouvement), de la nature de la poudre injectée (masse volumique et distribution en taille) et des conditions d'injection (taille et position de l'injecteur, débit du gaz porteur ou pression d'injection). Ces différents paramètres vont influencer sur les échanges de chaleur et de quantité de mouvement entre l'écoulement plasma et les particules injectées mais aussi sur les propriétés physico-chimiques des poudres. Les cas de la projection conventionnelle (APS) et en voie suspension (SPS) sont distingués.

### 2.3.1) Injection des particules au sein du jet plasma

#### *2.3.1.1) Injection en voie poudre – cas du procédé APS*

Les matériaux céramiques possèdent de manière générale une faible conductivité thermique (inférieure à  $10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et un point de fusion relativement élevé (supérieur à  $2000^\circ\text{C}$ ). Afin de leur fournir suffisamment d'énergie pendant un temps relativement court pour les fondre, il est nécessaire de les injecter dans les zones les plus chaudes de l'écoulement

plasma et que leur temps de séjour y soit le plus élevé possible. L'injection de la poudre se fait donc soit au plus proche de la sortie de tuyère (injection externe) à l'aide d'un injecteur métallique dont le diamètre est classiquement compris entre 1 et 2 mm afin de réduire les dispersions de poudre en sortie, soit à l'intérieur de la torche (injection interne). Pour pénétrer au sein de l'écoulement plasma et en atteindre le cœur où les températures sont les plus élevées, les poudres doivent être injectées avec une vitesse suffisamment importante pour vaincre l'effet de cisaillement imposé perpendiculairement à la direction d'injection par l'écoulement plasma. Le débit de gaz porteur (gaz lourd type Ar ou N<sub>2</sub>) est ajusté pour conférer aux particules une quantité de mouvement identique ou supérieure à celle de l'écoulement plasma au point d'injection [Fauchais, 2004]. Le débit massique de ce dernier ne doit pas dépasser 10% de celui de l'écoulement plasma pour éviter tout risque de le perturber et de diminuer le rendement de projection. [Fauchais, 2001] considère que le traitement thermocinétique des particules est optimal lorsqu'une déviation de jet de l'ordre de  $\theta=3-4^\circ$  par rapport à l'axe de la torche est observée (Figure 2-11).

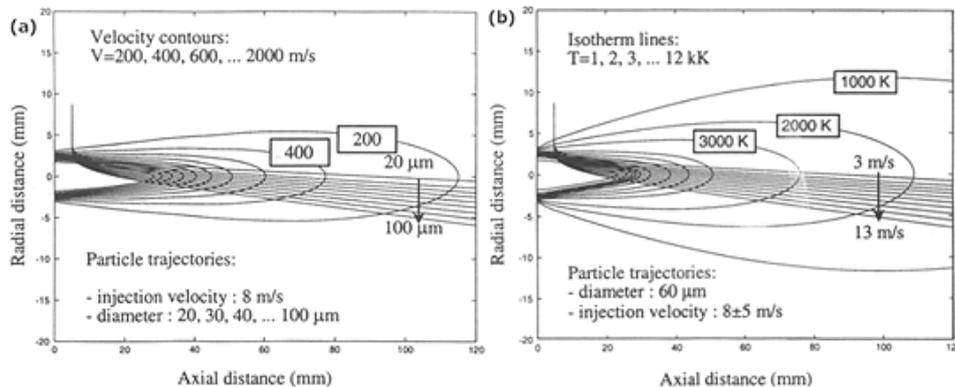


**Figure 2-11 : Influence du débit de gaz porteur sur la trajectoire moyenne des particules au sein de l'écoulement plasma (a) trop faible, (b) optimal, (c) trop élevé. Adapté de [FAUCHAIS, 2004]**

Les conditions précédemment décrites sont réalisées en prenant en compte une trajectoire moyenne. Il existe toutefois des dispersions et [Vardelle, 2008] montre que la distribution radiale du flux de particules dans l'écoulement plasma suit une loi de type gaussienne.

Cette répartition est directement liée à la distribution en taille des poudres injectées (et donc de leurs masses). En effet, le débit de gaz porteur étant ajusté pour une masse moyenne de particules, les plus lourdes vont traverser le jet plasma et les plus légères ne vont pas y pénétrer. Afin d'avoir un traitement thermocinétique homogène des particules, il est préconisé d'avoir une distribution en taille de poudre la plus resserrée possible et le critère retenu est un rapport de 2 entre les diamètres minimal et maximal des particules.

[Planche, 2003] calcule la dispersion de trajectoire de particules d'alumine en fonction de leurs diamètres pour un même débit de gaz porteur et les effets de l'ajustement du débit massique de gaz porteur sur les particules de taille médiane 60 microns (**Figure 2-12**).



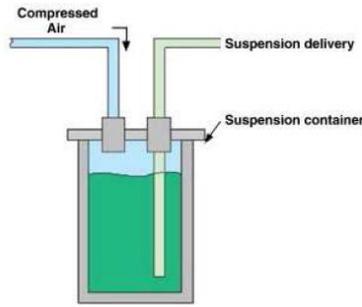
**Figure 2-12 : Ajustement du débit de gaz porteur : a) effet de distribution granulométrique des poudres d'alumine à débit constant b) effet du débit de gaz porteur à taille de particules constante [Planche, 2003]**

Une autre source de perturbation est la nature turbulente de l'écoulement à l'intérieur de l'injecteur ( $3000 < Re < 8000$ ), ce qui implique de nombreuses collisions entre les poudres et les parois internes de l'injecteur avec pour conséquence une divergence de jet en sortie d'injecteur de l'ordre de  $30^\circ$  [Vardelle, 2001]. Les particules les plus légères se retrouvent ainsi en périphérie de l'écoulement plasma et peuvent conduire à la création de défauts (particules non fondues) au sein du revêtement.

Les fluctuations du pied d'arc conduisent également à des dispersions de trajectoires pour une même taille de poudres (cf 2.2.2).

### 2.3.1.2) Injection et fragmentation de la suspension – cas du procédé SPS

D'une manière générale, l'injection de suspension est réalisée à l'aide d'une injection mécanique afin d'obtenir un jet cylindrique directionnel. Le réservoir contenant la suspension est mis sous pression et l'ajustement de cette pression du ciel permet de contrôler la vitesse de l'écoulement de la suspension en sortie d'injecteur (diamètre généralement compris entre 100 et 300 μm) (**Figure 2-13**) [Pawlowski, 2009].

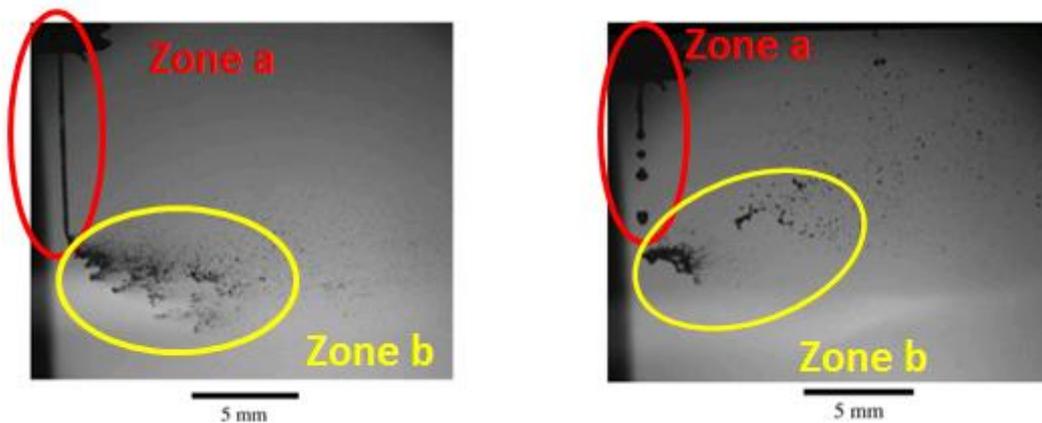


**Figure 2-13 : Système de distribution pneumatique de suspension [Pawlowski, 2009]**

En fonction de la longueur de l'écoulement, le jet peut être fragmenté à partir d'une certaine distance d'écoulement par la propagation d'onde de surface. Lorsque que l'amplitude de cette onde devient trop importante, il y a rupture du jet continu sous forme de gouttelettes. Ce phénomène, décrit pour la première fois par [Rayleigh, 1878] et repris en détail par [Etchart-Salas, 2007], est appelé « instabilité de Rayleigh-Taylor ». Le diamètre de l'écoulement continu  $D$  est considéré égal au diamètre de sortie de l'injecteur et le diamètre des gouttelettes obtenues par fragmentation  $d$  est calculé par la relation suivante :

$$d = 1,88 \times D \quad (\text{Eq. 2 - 4})$$

Il est donc possible en contrôlant la distance entre la sortie d'injecteur et le jet plasma de laisser ou non s'établir la fragmentation primaire du jet de suspension et d'injecter un jet continu de liquide ou des gouttelettes dans l'écoulement plasma (**Figure 2-14, zone a**).



**Figure 2-14 : Injection d'un liquide dans un plasma. Cas d'un jet continu (à gauche) et de goutte (à droite) après fragmentation de Rayleigh-Taylor**

**Les zones a correspondent à l'injection de la suspension au sein du jet de plasma et les zones b aux zones de fragmentation du liquide par cisaillement du jet plasma [Damiani, 2012]**

Dans la littérature, il existe également une technique d'injection différente par atomisation du jet sous forme de gouttelettes. Cette dernière est réalisée grâce à un injecteur à 2 fluides au sein duquel l'écoulement de suspension est fragmenté par un gaz (argon). En travaillant

sur les différents paramètres liés à l'écoulement de ces fluides, il est possible d'obtenir un jet de gouttelettes de taille contrôlée [Rampon, 2008].

Une fois le liquide injecté au sein du plasma, sous forme de jet continu ou de gouttes, il est soumis à d'importantes forces de cisaillement de la part de l'écoulement plasma. Le cisaillement est suffisamment important pour conduire à la fragmentation primaire du liquide. Cette dernière a lieu tant que la force de tension de surface est différente de la force de traînée (**Figure 2-14, zones b**). En égalisant l'expression de ces 2 forces, il est possible de calculer la taille minimale des gouttes obtenues par fragmentation :

$$d_{min,g} = \frac{8 \cdot \sigma_l}{C_d \cdot \rho \cdot v^2} \quad (\text{Eq. 2 - 5})$$

où  $\sigma_l$  la tension superficielle du liquide ( $N.m^{-1}$ ),  $C_d$  le coefficient de traînée,  $\rho$  la masse volumique de la particule ( $kg.m^{-3}$ ) et  $v$  la vitesse relative plasma/particule ( $m/s^{-1}$ ).

Suite à cette première fragmentation, les gouttelettes obtenues sont soumises aux forces exercées par les gaz environnants conduisant à leurs éclatements.

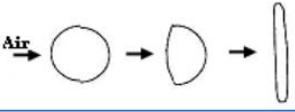
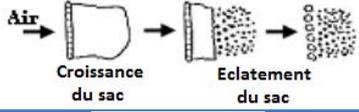
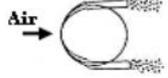
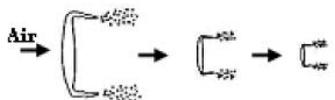
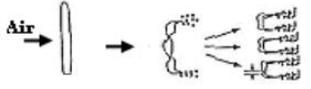
Les différents modes de fragmentation primaire et secondaire d'un jet liquide soumis à un écoulement de gaz transverse ont fait l'objet de nombreuses études depuis 1970. [Caruyer, 2011] dresse une synthèse complète de ces différents travaux. Nous retiendrons que le mode de fragmentation est lié à la valeur du nombre de Weber  $We$  qui compare la force d'inertie aux forces de tension de surface.

$$We = \frac{\rho \cdot \Delta v^2}{d_g} \quad (\text{Eq. 2 - 6})$$

où  $\rho$  la masse volumique de la particule ( $kg.m^{-3}$ ) et  $v$  la vitesse relative plasma/particule ( $m/s^{-1}$ ),  $d_g$  le diamètre de la goutte (en m).

[Lee, 2001] dresse les différents modes de fragmentation liquide/gaz obtenus dans le cadre du développement des moteurs Diesel en fonction du nombre de Weber (**Tableau 2-2**).

**Tableau 2-2 : Fragmentations liquide/gaz obtenus dans le cadre du développement des moteurs Diesel en fonction du nombre de Weber [Lee, 2001]**

Etape de fragmentation	Nombre de Weber	Déformation ou mode de fragmentation	Mécanisme de fragmentation
Première fragmentation	$We < 12$	Déformation et ... flattening	
Seconde fragmentation	$12 < We < 80$	Fragmentation en sac	
	$We > 80$	Fragmentation multi-mode	
	$80 < We < 350$	Fragmentation par arrachement	
	$We > 350$	Fragmentation catastrophique	

Après l'évaporation des gouttes, les poudres sont traitées par le plasma.

### 2.3.2) Transferts de quantité de mouvement

L'étude de la cinétique d'une particule au sein d'un écoulement plasma est un problème relativement complexe puisque le déplacement de la particule génère des modifications de l'écoulement plasma. De plus, les fluctuations du pied d'arc compliquent encore ces phénomènes. Le solide en mouvement est soumis à diverses forces telles que la force de traînée, la force de gravité, les forces dues aux gradients de température et de pression ou encore la force de Coriolis due à la rotation de la particule sur elle-même [Dussoubs, 1998], [Branland, 2002], [Pfender, 1989].

Au sein de l'écoulement plasma de faible densité (environ 1/30 de celle du gaz à froid) et compte-tenu des temps de séjour des particules (environ 1 ms), il est souvent considéré que les différentes forces appliquées à une particule sont négligeables devant la force de traînée. Cette dernière s'exprime de la manière suivante :

$$F_D = \frac{1}{2} \rho_g v^2 C_D S \quad (\text{Eq. 2 - 7})$$

où  $\rho_g$  la masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) du plasma,  $v$  la vitesse relative entre le plasma et la particule ( $\text{m.s}^{-1}$ ),  $S$  la surface de la particule vue par l'écoulement ( $\text{m}^2$ ) et  $C_D$  le coefficient de traînée.

Le coefficient de traînée, dans le régime de Stokes, s'exprime en fonction du nombre de Reynolds  $Re$  ( $Re < 25$ ) comme suit :

$$C_{D,th} = \frac{24}{Re} \text{ et } Re = \frac{\rho_g \times d_p \times (v_g - v_p)}{\mu_g} \quad (\text{Eq. 2 - 8})$$

où  $\rho_g$  la masse volumique du plasma ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),  $d_p$  le diamètre de la particule (m),  $v_g$  la vitesse de l'écoulement plasma,  $v_p$  la vitesse de la particule ( $\text{m.s}^{-1}$ ) et  $\mu_g$  la viscosité du plasma (Pa.s).

L'expression du coefficient de trainée précédente considère un cas idéal et des propriétés homogènes dans l'ensemble du plasma. Toutefois, certains effets spécifiques de l'écoulement plasma doivent être pris en compte et il est nécessaire d'en modifier l'expression.

- Les propriétés du plasma dans la couche limite à proximité de la surface de la particule ne sont pas uniformes. Par exemple, [Lewis, 1973] propose de corriger l'expression du coefficient de trainée pour tenir compte de la variation de viscosité du plasma à proximité de la particule. Cet effet est noté  $f_{CL}$ .
- Les températures très élevées peuvent induire un phénomène d'évaporation de la particule, noté  $f_{ev}$ .
- L'effet de raréfaction ou effet Knudsen, noté  $f_{Kn}$ , réduit le transfert de quantité de mouvement plasma-particule. Ce phénomène intervient lorsque le libre parcours moyen d'une particule n'est plus négligeable devant son diamètre et apparait notamment pour les particules dont le diamètre est inférieur à  $10 \mu\text{m}$  [Pfender, 1989].
- Dans cette situation, le plasma ne peut plus être considéré comme un milieu continu. Le nombre de Knudsen  $Kn$  quantifie ce phénomène :

$$Kn = \frac{\lambda}{d_p} \quad (\text{Eq. 2 - 9})$$

$\lambda$  est le libre parcours moyen (m) et  $d_p$  le diamètre de la particule (m).

Ainsi, si  $Kn < 10^{-2}$ , le régime est considéré continu et si  $Kn > 1$ , l'écoulement est dit raréfié.

[Chen, 1983] corrige l'expression du coefficient de trainée pour prendre en compte cet effet de raréfaction.

Afin de tenir compte de ces différents effets, le coefficient de trainée  $C_D$  peut-être réécrit comme suit :

$$C_D = C_{D,th} \times f_{CL} \times f_{ev} \times f_{Kn} \quad (\text{Eq. 2 - 10})$$

### 2.3.3) Transferts thermiques

L'optimisation de l'ensemble des paramètres plasma a pour objectif d'obtenir des particules suffisamment bien fondues lors de leurs impacts avec le substrat. Au sein de l'écoulement plasma, il apparaît autour de chaque particule une couche limite caractérisée par un important gradient de température. L'échauffement de la particule se produit grâce aux phénomènes de convection et de conduction [Chen, 1998]. Le nombre de Nusselt  $Nu$  permet de quantifier l'importance relative de ces 2 phénomènes :

$$Nu = \frac{h \times d_p}{k} \quad (\text{Eq. 2 - 11})$$

où  $h$  est le coefficient de transfert thermique plasma-particules ( $W.m^{-2}.K^{-1}$ ),  $d_p$  le diamètre de la particule (m) et  $k$  la conductivité thermique du plasma ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ ).

Ce dernier s'exprime également à l'aide de corrélations et pour des gouttelettes qui s'évaporent dans un gaz, l'expression la plus utilisée est celle établie par [Ranz et Marshall, 1952] :

$$Nu = 2 + 0.66.Re^{0.5}Pr^{0.33} \quad (\text{Eq. 2 - 12})$$

où  $Re$  le nombre de Reynolds décrit précédemment ( $<200$ ),  $Pr$  le nombre de Prandtl avec  $Pr = \frac{\mu.C_p}{k}$ ,  $\mu$  la viscosité dynamique du plasma ( $kg.m^{-1}.s^{-1}$ ),  $C_p$  la chaleur spécifique du plasma ( $J.kg^{-1}.K^{-1}$ ).

La conduction thermique du matériau conditionne la propagation de la chaleur au cœur de la particule et le nombre de Biot  $Bi$  permet de quantifier ce phénomène :

$$Bi = \frac{\bar{\kappa}}{\kappa_p} \quad (\text{Eq. 2 - 13})$$

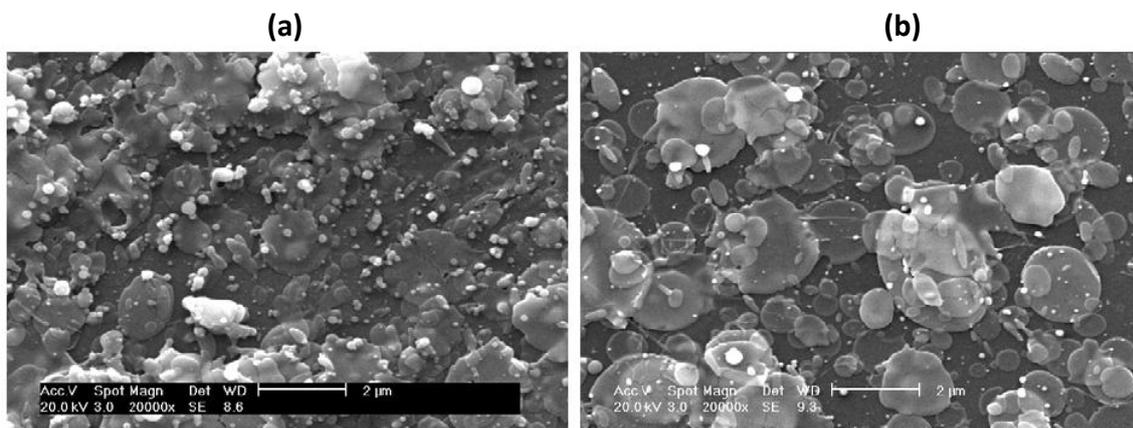
où  $\bar{\kappa}$  la conductivité thermique moyenne intégrée du plasma ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ ) et  $\kappa_p$  la conductivité thermique de la particule ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ ).

Si  $Bi < 0.01$ , la particule ne présente pas de gradient thermique dans son volume et le chauffage est uniforme. En revanche, si  $Bi > 0.01$ , des gradients thermiques apparaissent et la chaleur s'accumule en surface provoquant la vaporisation des couches superficielles de la particule. Ce phénomène apparaît préférentiellement dans le cas de projection de matériau possédant une faible conductivité thermique dans des plasmas très énergétiques type Ar/H<sub>2</sub>. [Fauchais, 1997] estime que le nuage de vapeur peut atteindre un diamètre dix fois supérieur à celui de la particule.

De la même manière que pour l'expression du transfert de la quantité de mouvement, de nombreux facteurs correctifs peuvent être introduits pour décrire les transferts thermiques et tenir compte des nombreux effets survenant au sein du plasma (conditions instables de

l'écoulement plasma, vaporisation des particules, effet de raréfaction, forme et chimie de la particule, effet de rayonnement...) [Pfender, 1989].

Dans le cas de la projection de suspension, une part importante de l'énergie du plasma est consommée par l'évaporation du liquide porteur après fragmentation, ce qui a pour effet de modifier les caractéristiques (vitesse, température, composition) de l'écoulement plasma. L'énergie restante doit être suffisante pour traiter l'ensemble des particules injectées. [Fazilleau, 2003] montre ainsi que le taux de charge ne doit pas être trop important pour que le transfert thermique entre le plasma et les particules soit optimal. En effet, il réalise l'observation qualitatif de l'étalement de particules en suspension chargées à 7% et 27 % en masse et observe un meilleur étalement des particules pour la suspension la moins chargée (Figure 2-15).



**Figure 2-15 : Influence du taux de charge d'une suspension ((a) 27% wtet (b) 7 % wt) sur l'étalement des particules traités par un plasma Ar/H2 : 45/15, I=500 A, d=4 cm**

Le taux de charge de la suspension est généralement compris entre 5 et 20 % et adapté afin d'obtenir le meilleur compromis entre faible viscosité, rendement de dépôt et traitement thermocinétiques des particules [Fauchais, 2010].

#### 2.3.4) Traitement thermochimique

Lors de leur séjour au sein du plasma, les matériaux injectés peuvent y subir des transformations chimiques sous l'effet de la température. En effet, en sortie de tuyère et en fonction de sa composition, le plasma peut être un milieu fortement réducteur par la présence d'ions  $H^+$  à haute réactivité. Dans le cas d'un mélange plasmagène possédant du diazote, les matériaux métalliques peuvent être nitrurés. De plus, l'engouffrement d'air dans le plasma introduit de nouvelles espèces au sein de ce dernier ( $N_2$  et  $O_2$  principalement) et

peut conduire à des réactions de nitruration ou d'oxydation [Vlenik, 1999], [Syed, 2002], [Espie, 2005].

Concernant les oxydes céramiques, un phénomène de sous-stœchiométrie en oxygène induite par la réduction par l'hydrogène peut survenir. [Ohmori, 1991] propose un mécanisme pour expliciter cette perte en oxygène lors de la mise en forme de  $TiO_2$  par projection plasma. Cette sous-stœchiométrie en oxygène observée également pour la zircone yttrée ( $ZrO_2-Y_2O_3$ ) [Moya, 1988], [Guo, 1996] et l'oxyde d'yttrium ( $Y_2O_3$ ) [SEOK, 2011]. La perte d'oxygène se caractérise visuellement par un assombrissement (teinte grise ou noire) ou un jaunissement des dépôts. Cet effet est d'autant plus marqué que le temps de séjour au sein du plasma est long et que l'engouffrement d'air est limité ; c'est le cas de la projection plasma sous vide [Ingo, 1991].

[Brandt, 1981] affirme que pour  $ZrO_2-Y_2O_3$ , cette modification physico-chimique des particules par le jet de plasma génère des modifications des propriétés optiques des dépôts. Afin de limiter ces effets, [Debout, 2007] propose de réaliser des recuits à 600 °C des revêtements d'YSZ afin de diminuer l'écart à la stœchiométrie en oxygène et d'augmenter significativement les niveaux de réflectances et transmittances des matériaux.

### 2.3.5) Diagnostics en vol

Les caractéristiques d'un revêtement élaboré par projection plasma étant directement liées à la manière dont les particules sont accélérées et fondues par l'écoulement plasma, certains développements ont permis d'obtenir des informations sur ces conditions appelés paramètres d'impact tel que la vitesse et la température des particules.

Les conditions extrêmes de la projection thermique (haute température, vitesse et luminosité élevées) rendent complexes ces observations. De plus, les valeurs à mesurer s'étendent sur des gammes relativement larges ( $1000^\circ C < T_{particule} < 4000^\circ C$  et  $0 < v_{particule} < 300 \text{ m.s}^{-1}$ ). L'observation des particules ne peut être réalisée que sur des plages de longueur d'onde où les intensités des raies d'émission atomique des gaz plasmagènes sont faibles. Suite aux travaux de [Moreau, 1994], la société TECNAR AUTOMATION commercialise le DPV 2000, appareil basé sur la pyrométrie bi-chromatique. Le principe de cette méthode est décrit par [Ferdinand, 2003].

Sur le même principe de fonctionnement, d'autres appareils de mesure ont vu le jour, tel que l'ACCURASPRAY-G3 [Mauer, 2007] de TECNAR AUTOMATION. Basé sur un principe

d'analyse d'image et de comparaison d'intensité lumineuse, la société OSEIR commercialise le SPRAYWATCH [Vuttulainen, 2001] et la société SNECMA, le SDC (Spray and Deposit Control) [Fauchais, 2006].

Dans le cas du procédé SPS, l'observation des particules est encore plus difficile. En effet, la faible distance de projection implique une intensité lumineuse plus importante du plasma au point d'observation. De plus, la faible taille des particules entraîne un refroidissement rapide de ces dernières en sortie de jet et implique une intensité lumineuse très faible. Il existe très peu d'alternative à celles présentées ci-dessus, exceptée l'observation directe par caméra rapide en ombroscopie. Ces techniques donnent seulement accès à des informations moyennées et en aucun cas des valeurs de vitesse et de température pour une particule unique. A l'heure actuelle, une technique prometteuse est l'ombroscopie qui consiste à éclairer l'écoulement en face arrière par un laser de type ND:YAG (éclairage plus intense que le plasma) afin d'observer l'ombre résultante des particules par une caméra rapide [Oberste-Berghaus, 2005], [Marchand, 2008], [Damiani, 2012].

## 2.4) Construction du dépôt

### 2.4.1) Procédés de préparation de surface du substrat

Afin d'obtenir une bonne adhésion entre le matériau projeté et le substrat, il est nécessaire de réaliser une préparation de surface de la pièce à revêtir. [Vert, 2010] présente une étude bibliographique complète des différents moyens de préparation de surface appliqués au domaine de la projection thermique. Nous en reprenons ici les grandes lignes. Les mécanismes régissant l'adhérence entre 2 matériaux seront explicités en détails dans le paragraphe 2.5.1. Nous précisons seulement que l'adhérence nécessite une surface possédant une rugosité adaptée à la taille des particules projetées et doit être exempt de toute pollution.

Les procédés permettant d'améliorer l'adhésion entre le revêtement et le substrat peuvent être classés en 2 catégories :

- La surface est préparée par des traitements de surfaces de type mécanique. La rugosité d'une surface peut être augmentée par des procédés de type sablage ou grenailage, qui consistent à envoyer un jet de particule possédant une dureté supérieure à celle de la surface à préparer. Les particules sont généralement du corindon de diamètre compris entre 400 et 1400  $\mu\text{m}$  et ont pour effet d'une part d'éliminer les impuretés de surface et la couche

d'oxyde éventuellement présente et d'autre part d'atteindre des rugosités de surface Ra de supérieures à 10 µm en fonction du diamètre, de la distance et de la pression de sablage utilisées [Wigren, 1988],[Griffiths, 1996]. En adaptant la rugosité de surface à la taille des particules à l'impact, il est possible d'obtenir une adhérence supérieure à 50 MPa [Iwamoto, 1983], [Baxter, 1978]. Certains travaux montrent que ce type de traitements à haute pression peut induire l'inclusion de particules au sein de substrats tendres néfastes à l'adhésion du matériau projeté [Bardi, 2004] [Mellali, 1996]. Une étape de nettoyage par ultrasons est alors inévitable pour supprimer ces pollutions. Enfin, nous verrons que les préparations de type mécanique induisent des contraintes au sein des dépôts entraînant leurs déformations (cf paragraphe 2.4.4).

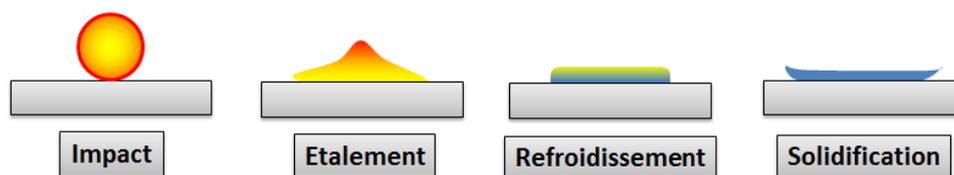
- La surface peut également être préparée à partir de traitements de type chimique. Ces derniers consistent à contrôler la composition de surface de la pièce à revêtir par une réaction chimique. L'objectif, tout comme pour la préparation de surface mécanique, est de retirer les pollutions présentes (principalement dues à la manipulation lors de l'usinage) ainsi que les oxydes de surfaces. En effet, ces éléments limitent grandement les forces d'adhésion de type Van der Waals [Mellali, 1996]. Plusieurs méthodes existent telles que le traitement par solvant [Wery, 1998], par évaporation, par interaction rayonnement-matière ou par arc électrique-matière [Kumar, 2009], [Abbas, 2007]. Outre la décontamination réalisée, certains de ces procédés (par arc électrique-matière notamment) permettent également d'obtenir une rugosité de surface contrôlée [Zhang, 2006]. Une autre méthode, dite méthode cristallographique, a pour objectif de contrôler la croissance d'une couche d'oxyde à la surface d'un métal par un traitement thermique dont le but est d'assurer une continuité cristallographique entre le substrat et le matériau déposé (type oxyde céramique). [Valette, 2005] montre qu'il est ainsi possible de réaliser un revêtement d'alumine sur un substrat C40E en réalisant une pré-oxydation de ce dernier sous atmosphère contrôlée afin d'assurer la croissance d'une couche de Wurstite  $Fe_{1-x}O$  de même structure cristallographique que l'alumine  $\gamma$  projetée plasma. Un revêtement avec une adhérence de plus de 70 MPa est obtenu par cette technique.

Ces différents modes de traitements rendent la surface du substrat plus réactive et plus sensible à l'oxydation. Il convient alors de limiter le temps entre le moment de la préparation de surface et la projection du revêtement. Afin de limiter ce temps au

maximum, certains procédés ont été développés de manière à réaliser le traitement de surface *in situ*, juste avant l'impact des particules fondues. Nous citerons les techniques par arc transféré [Muehlberger, 1982] et [Gastro, 1997], le procédé Protal [Coddet, 1999] ou le bombardement ionique [Jonnard, 2001] [Cranstoun, 1973]. Le lecteur peut se retourner vers ces références pour plus d'informations ou la bibliographie de [Vert, 2010].

#### 2.4.2) Phénoménologie de l'impact substrat/particule

Une fois les particules accélérées et fondues par le jet de plasma, ces dernières viennent impacter et s'étaler sur le substrat. Après refroidissement et solidification, une lamelle ou « splat », élément constitutif d'un dépôt plasma, est obtenue (Figure 2-16). Les temps caractéristiques de ces phénomènes sont relativement courts, de l'ordre de 1 à 2  $\mu\text{s}$  pour l'étalement et de 0.5 à 10  $\mu\text{s}$  pour la solidification [Vardelle, 2000]. Par la suite, d'autres particules viennent recouvrir les premières lamelles et un dépôt est obtenu par empilement successifs de lamelles. De nombreuses études ont été réalisées pour déterminer les modes d'impact, d'étalement et de refroidissement des particules à l'impact afin d'établir des corrélations entre les paramètres d'élaboration et la morphologie des dépôts obtenus [Madjeski, 1976], [Kundinov, 1989], [Sampath, 1999].



**Figure 2-16 : Mécanisme schématique de l'étalement d'une lamelle**

Lors de l'impact avec le substrat (considéré indéformable), la particule est décélérée de façon brutale. Pour évacuer cette accumulation d'énergie à l'interface, le système mécanique ainsi créé, de type collision, peut réagir en fonction des conditions de plusieurs manières [Mundo, 1995]:

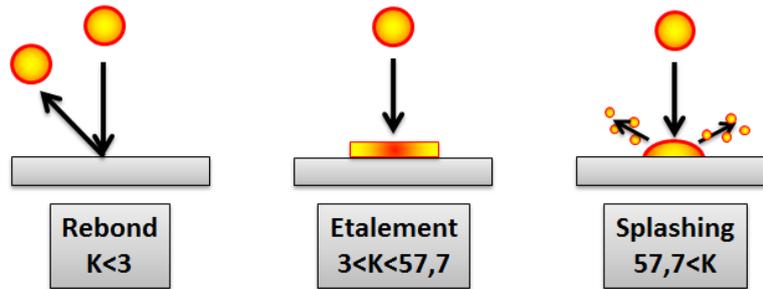
- la particule rebondit,
- la particule se déforme et s'étale sans éclaboussure,
- la particule se déforme avec éclaboussure (phénomène de « splashing »).

Le phénomène qui se produit préférentiellement est caractérisé par le critère de Sommerfeld K défini par :

$$K = \sqrt{We\sqrt{Re}} \quad (\text{Eq. 2 - 14})$$

avec  $We$  le nombre de Weber et  $Re$  le nombre de Reynolds appliqués à la particule liquide.

Ainsi lorsque le critère de Sommerfeld est inférieur à 3, la particule rebondit ; pour  $K$  compris entre 3 et 57.7, la particule se déforme et s'étale sans éclaboussure et enfin si  $K$  est supérieur à 57.7, le phénomène de « splashing » est observé (Figure 2-17).



**Figure 2-17 : Illustration des 3 modes d'impact définis par le critère de Sommerfeld**

Il est bon de préciser que ce critère est strictement théorique et donne uniquement des tendances en ce qui concerne le phénomène ayant lieu préférentiellement. En effet, [Escure, 2001] montre que des particules d'alumine projetées par plasma d'arc possèdent un nombre de Sommerfeld compris entre 10 et 1800 et observe que le phénomène d'éclaboussure est systématique pour  $K > 70$  mais pouvait également intervenir pour  $20 < K < 70$ . Le diamètre des éclaboussures estimé est de l'ordre du micron et elles sont projetées à des distances supérieures à 3 mm du point d'impact de la particule. Ces éclaboussures apparaissent quelques nanosecondes après l'impact et sont causées par la propagation de l'onde de pression [Cedelle, 2004].

#### 2.4.3) Etalement de la particule après impact

Après impact et dans le cas où  $K > 3$ , une augmentation importante de la pression à l'interface particule/substrat est observée, ce qui force le matériau liquide à s'étaler latéralement. Ainsi, l'étalement se poursuit tant que toute l'énergie cinétique de la particule  $E_C$  n'est pas transformée en énergie de déformation visqueuse  $E_V$  et en énergie de surface  $E_S$ .

En supposant le substrat parfaitement lisse et en ne considérant pas les phénomènes thermiques éventuels, [Jones, 1971] décrit la théorie de l'étalement des particules et notamment la conservation de l'énergie à l'impact :

$$E_C = E_V + E_S \quad (\text{Eq. 2 - 15})$$

[Madjeski, 1976] définit le degré d'étalement  $\xi$  comme le rapport entre le diamètre  $D$  de la lamelle après étalement particule et le diamètre de la particule avant impact  $d$ :

$$\xi = \frac{D}{d} \quad (\text{Eq. 2 - 16})$$

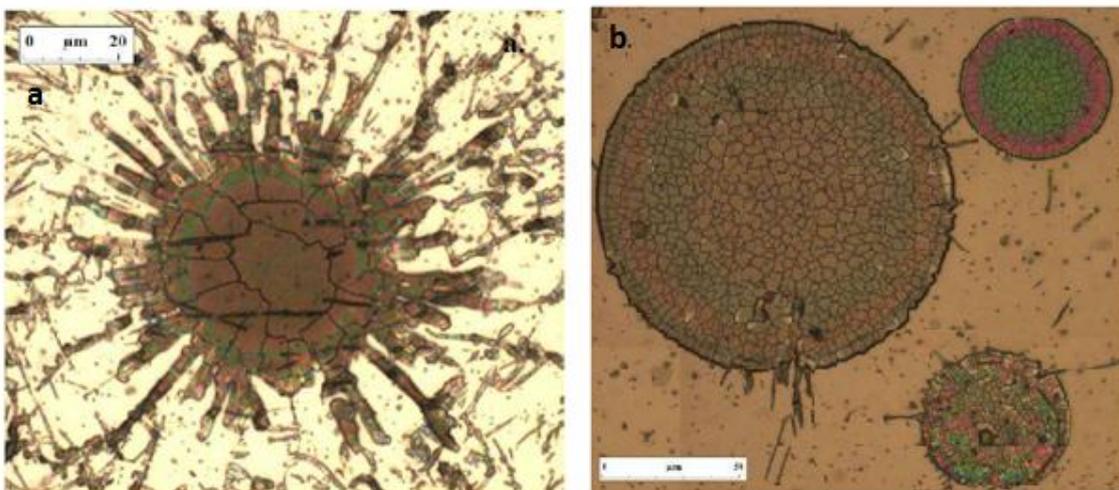
En considérant l'écoulement isotherme et sans solidification, ce dernier montre dans le cas de la projection thermique (vitesse de particule élevée et nombre de Weber compris entre 1000 et 10000) que le degré d'étalement vérifie la relation suivante :

$$\xi = 1.2941 Re^{0.2} \quad (\text{Eq. 2 - 17})$$

Cette relation reste valable tant que la vitesse des particules est élevée et que leurs tailles sont importantes. Dans le cas de la projection de suspension, le nombre de Weber diminue et les forces de surface ne peuvent plus être négligées et l'approximation du modèle précédent n'est plus valable.

Typiquement, l'épaisseur des lamelles obtenues en APS est de quelques microns et le degré d'étalement est compris entre 3 et 5.

[Bianchi, 1997] montre que la température du substrat joue un rôle prépondérant sur la manière dont s'étaile une particule à l'impact. En effet, il met en évidence l'existence d'une température de transition  $T_t$ , propre à chaque couple substrat/poudre, à partir de laquelle des disques parfaits sont obtenus lors de l'étalement. En dessous de cette température de transition, les splats ont une allure déchiquetée. Par exemple, cette température est estimée à 150-200°C pour de la zircone yttrée sur un substrat en inox alors qu'elle est proche de 350-400°C pour la même poudre sur un substrat Haynes 230 (base Ni/Cr) [Vert, 2010] (Figure 2-18).



**Figure 2-18 : Influence de la température de préchauffage sur l'étalement de particule de zircone yttré sur un substrat Haynes 230 a) T=200°C et b) T=400°C [Vert, 2010]**

La rugosité du substrat joue également un rôle important sur les conditions d'étalement. [Moreau, 1994] montre que le facteur d'étalement est doublé lorsque le substrat est lisse ( $Ra=0.02 \mu\text{m}$ ) par rapport à une surface rugueuse ( $Ra=9.2 \mu\text{m}$ ).

#### 2.4.4) Refroidissement et solidification d'une lamelle

Lors de leur impact sur le substrat « froid » (quelques centaines de degrés au maximum), les particules sont brutalement refroidies par conduction thermique à l'interface. Ainsi, la vitesse de refroidissement est directement liée à la qualité du contact entre le liquide étalé et le substrat (ou les lamelles précédemment déposées). La résolution de ce problème de transfert thermique amène [Ruhl, 1967] et [Wang, 1991] à considérer trois modes de refroidissement définis par le nombre de Biot  $Bi$  :

$$Bi = \frac{h \times e}{\kappa} \quad (\text{Eq. 2 - 18})$$

Où  $h$  est le coefficient d'échange thermique ( $\text{W.m}^{-2}\text{K}^{-1}$ ),  $e$  l'épaisseur de la lamelle ( $m$ ) et  $\kappa$  la conductivité thermique du substrat ou de la couche déjà déposée ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).

L'efficacité du transfert thermique peut également s'exprimer en fonction de la résistance thermique  $R_{th}$ , qui est égale à l'inverse du coefficient de transfert  $h$ . Plus cette résistance est faible, meilleur est le refroidissement.

Lorsque  $Bi > 30$ , le contact thermique est considéré comme parfait, la résistance thermique est dans ce cas très faible ( $R_{th} < 10^{-8} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$ ) et le refroidissement de la partie inférieure de la lamelle est plus rapide que celui observé sur la partie supérieure. La lamelle est donc refroidie très rapidement.

Lorsque  $Bi < 0.01$ , la résistance thermique de contact est élevée ( $R_{th} > 10^{-6} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$ ) et le transfert thermique à l'interface est limitant. Un refroidissement isotherme de la lamelle et relativement lent est observé [Fauchais, 2001].

Lorsque  $0.01 < Bi < 30$ , le refroidissement est qualifié d'intermédiaire.

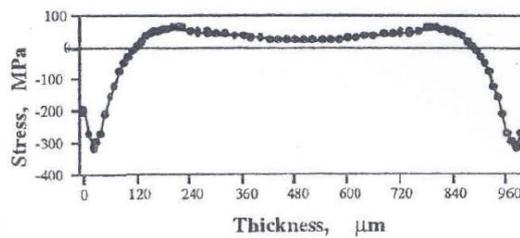
Le type de refroidissement conditionne la croissance cristalline au sein de la lamelle. Lors d'un refroidissement rapide, la croissance colonnaire perpendiculaire au substrat est favorisée. En revanche, dans le cas d'un refroidissement plus lent, cette direction préférentielle de croissance est moins marquée. [Pawlowski, 1995].

La vitesse de refroidissement conditionne également l'épaisseur des lamelles déposées et est directement liée aux contraintes résiduelles au sein du revêtement final.

#### 2.4.4). Contraintes résiduelles

La connaissance et la maîtrise des contraintes résiduelles régnant au sein d'un dépôt projeté plasma sont très importantes. Les origines des contraintes sont diverses et sont générées tout au long de l'élaboration du matériau. On les recense comme suit [Patru, 2005]:

- Les contraintes de sablage générées lors de la préparation de surface du matériau à revêtir afin d'en augmenter la rugosité peuvent conduire à la déformation du substrat. Malgré un sablage sur les 2 faces d'un substrat plan, ce dernier est tout de même contraint [Liao, 1997] (Figure 2-19).



**Figure 2-19 : Profil de contraintes dans un substrat AISI 304L sablé des deux côtés [LIAO, 1997]**

Ces contraintes peuvent être limitées par un recuit du substrat [De Smet, 1963] :

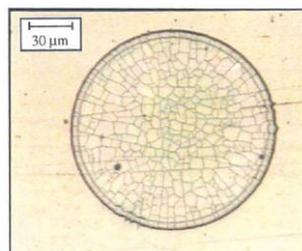
- Les contraintes de trempe des particules à l'impact s'additionnent avec l'empilement des lamelles et sont dépendantes de la température de la surface impactée et de l'état thermocinétique des particules. Ces dernières s'expriment par la relation suivante :

$$\sigma_{trempe} = E \cdot \Delta T \cdot \alpha_d \quad (\text{Eq. 2 - 19})$$

où  $E$  est le module d'Young du matériau projeté,  $\Delta T$  la différence de température entre le substrat et la particule et  $\alpha_d$  le coefficient de dilatation thermique du dépôt.

Cette expression montre que le facteur influant pour limiter ces contraintes est l'écart de température entre les particules impactant et le substrat. Un préchauffage du substrat est ainsi inévitable pour limiter ces contraintes.

Une microfissuration des lamelles permet de relaxer ces contraintes (Figure 2-20) [Bianchi, 1995].



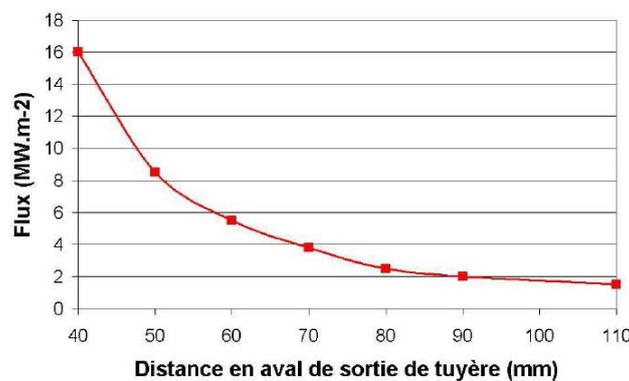
**Figure 2-20 : Mise en évidence de la relaxation des contraintes par microfissuration d'une lamelle d'YSZ [Bianchi, 1995]**

- Les contraintes thermiques dues à la dilatation différente du substrat et du dépôt sous l'effet d'une variation de température s'expriment par :

$$\sigma_{dilatation} = E \cdot \Delta T \cdot (\alpha_s - \alpha_d) \quad (\text{Eq. 2 - 20})$$

où  $\alpha_s$  est le coefficient de dilatation thermique du substrat

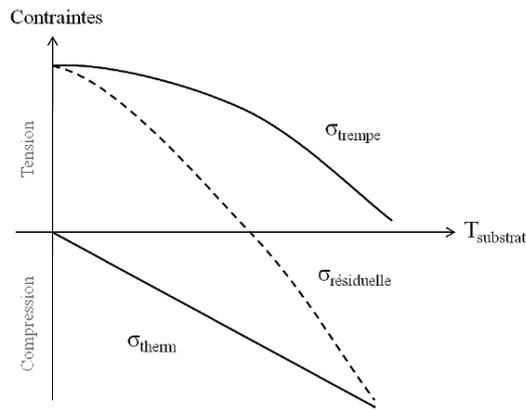
- Les contraintes de cyclage thermique dues au passage répété de la torche plasma sont d'autant plus grandes que la distance de projection est faible (**Figure 2-21**). Ces contraintes sont donc plus importantes lors de la réalisation de dépôts par SPS. La cinématique de projection et le refroidissement du substrat doivent être adaptés afin de ne pas dégrader le dépôt.



**Figure 2-21 : Flux imposé au substrat en fonction de la distance de projection pour une torche PT-F4 de diamètre interne de tuyère 7 mm et de puissance 27 kW, avec un mélange Ar-H2 (25% vol.) [Noques-Delbos, 2007]**

- Les contraintes cristallographiques dues au changement de phase du matériau lors de son refroidissement (cf paragraphe 1.4.4.2)

Dans le cas d'un revêtement céramique sur un substrat métallique, [Kuroda, 1991] affirme qu'il existe une température du substrat pour laquelle la somme des contraintes de trempe (en traction) et les contraintes thermiques (en compression) s'annulent (**Figure 2-22**). Cette température dépend de la nature des deux matériaux en présence.



**Figure 2-22 : Evolution des contraintes de trempe, thermiques et résiduelles en cours de projection en fonction de la température du substrat (cas des céramiques sur métaux) [Kuroda, 1991]**

L'ensemble de ces contraintes régnant au sein du matériau une fois refroidi est appelé contraintes résiduelles. Elles impliquent des forces de traction ou de compression au niveau de l'interface substrat/dépôt et dans le matériau. Afin de relâcher ces contraintes, une fissuration au sein du dépôt ou une perte d'adhérence du revêtement sur son substrat peuvent être observées. Si les contraintes ne sont pas relâchées, un matériau géométriquement déformé est obtenu ce qui est problématique pour l'élaboration de pièces à géométrie maîtrisée.

#### **2.4.5) Microstructure des revêtements**

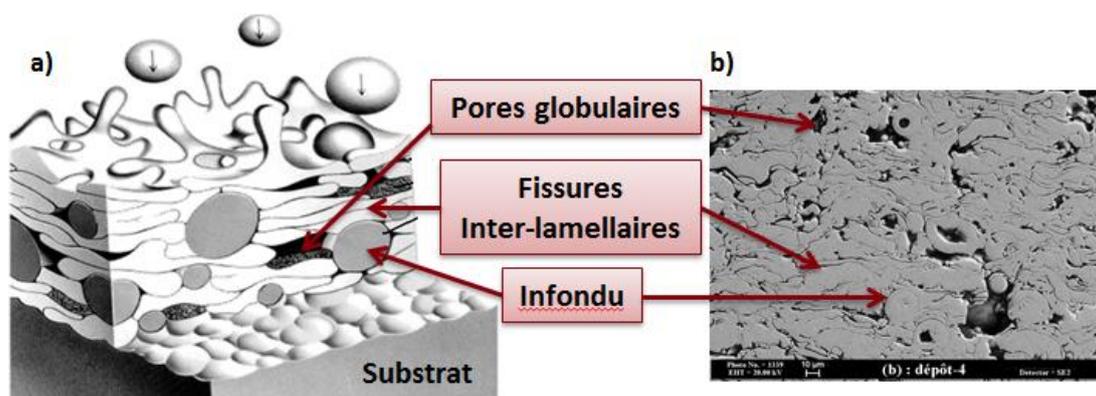
##### **2.4.5.1) Cas de la projection par voie poudre**

Un revêtement projeté plasma est obtenu par l'empilement d'un nombre très important de lamelles comme décrit précédemment. Au sein du jet plasma, les différentes caractéristiques des particules (diamètre, vitesse et température) suivent une distribution gaussienne. Ainsi, lors d'un passage de la torche de projection devant la pièce à revêtir, le cordon de projection obtenu présente également un profil gaussien en épaisseur. Afin d'obtenir au final un dépôt homogène, il convient de décaler la position relative torche/substrat lorsque la torche se retrouve de nouveau devant le substrat revêtu d'un premier cordon. Ce décalage entre deux passages consécutifs de la pièce à revêtir devant la torche est appelé pas de projection et permet de réaliser le recouvrement des cordons. Afin de limiter le flux thermique sur les particules précédemment déposées et donc leurs endommagements, [Bernard, 1990] préconise un taux de recouvrement de l'ordre de 50% et une épaisseur maximale par passe de 10  $\mu\text{m}$ .

L'ensemble des disparités impliquées par le procédé et les contraintes générées lors de la formation des lamelles conduit à la formation de revêtements hétérogènes et anisotropes, présentant de nombreux défauts dus aux recouvrements non parfaits lors de l'étalement, de la solidification des particules fondues et de la fissuration du revêtement (**Figure 2-23**).

La porosité résiduelle ainsi obtenue peut varier entre 5 et 20% en fonction des conditions d'élaboration en projection plasma et 3 catégories de défauts sont généralement identifiées en fonction de leurs mécanismes de formation : [Li, 1998], [Allen, 2001], [Antou, 2006].

- Les pores dits globulaires principalement dues à des défauts de remplissage ou des particules infondues. Il présente généralement un facteur de forme proche de 1 avec des tailles variant de quelques centaines de nanomètres à la dizaine de microns.
- Les fissures inter-lamellaires résultant du faible contact entre les lamelles et générées par les contraintes de trempe. Elles sont orientées parallèlement à la surface du substrat et possèdent une épaisseur de quelques centaines de nanomètres.
- Les fissures intra-lamellaires causées principalement par les contraintes thermiques régnant au sein du matériau. Elles sont généralement orientées perpendiculairement à la surface du substrat et possèdent des épaisseurs inférieures à la centaine de nanomètre.

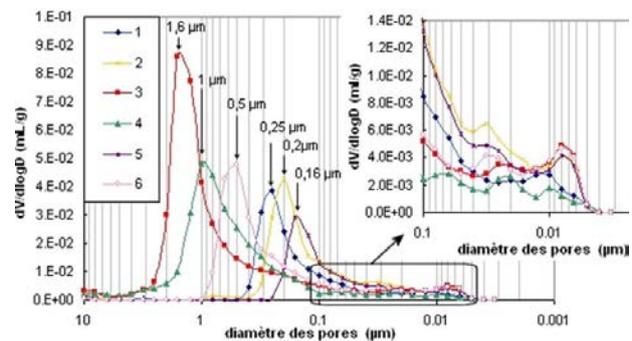


**Figure 2-23 : a) Représentation schématique de la microstructure d'un revêtement élaboré par projection plasma b) Cliché optique en coupe polie d'un dépôt de  $ZrO_2-Y_2O_3$  [Debout 2007]**

[Debout, 2007] explore la microstructure de dépôts de  $ZrO_2-Y_2O_3$  (granulométrie 22-45  $\mu m$ ) élaborés à partir de différentes conditions expérimentales. Il relie les distributions en taille de pores aux traitements thermocinétiques des particules et à l'état qu'elles possèdent lors de leurs étalements. Il observe expérimentalement que les particules arrivant sur le substrat avec une température plus faible, potentiellement non fondues, s'étaient moins bien et

conduisent à l'obtention de pores de plus grandes tailles au sein des revêtements. A l'inverse, les particules possédant un nombre de Reynolds plus faible permettent un meilleur remplissage des défauts de surface et engendrent des dépôts avec une porosité plus fine. Il est ainsi possible d'obtenir des distributions en taille de pores relativement différentes comme le montre la **Figure 2-24** en fonction des conditions opératoires.

Ref	Mélange plasmagène (NL/min)	Intensité (A)	Diamètre de tuyère (mm)
1	45/0/15	600	6
2	65/30/5	550	6
3	12/45/3	450	6
4	6/12/1,5	450	8
5	40/20/12	600	8
6	8/15/1,5	600	8



**Figure 2-24 : Distributions en taille de pores de dépôts de zircone yttrés élaborés à partir de différentes conditions expérimentales [Debout, 2007]**

Ces résultats sont obtenus par mesure de porosimétrie par intrusion de mercure et ce type de mesure ne permet pas d'estimer la taille réelle des pores mais la dimension par laquelle pénètre le mercure. Cette analyse ne permet donc pas de différencier clairement les fissures des pores globulaires. [Debout, 2007] entreprend ainsi de quantifier la proportion relative des pores globulaires et des fissures par analyses d'images statistiques et démontre que ces dernières varient en fonction des conditions expérimentales (**Tableau 2-3**).

**Tableau 2-3 : Détermination quantitative des caractéristiques microstructurales des dépôts d'YSZ élaborés à partir de différentes conditions - Répartition relative des pores et des fissures [Debout, 2007]**

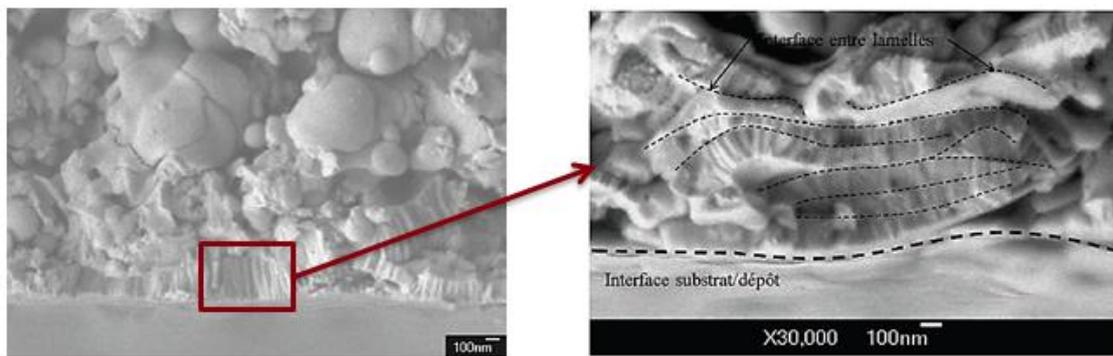
Ref	Porosité totale des dépôts (%)	Pourcentage relatif en pores suivant leur morphologie		
		Pores sphériques (%)	Fissures (%)	Autres (%)
1	11.0	11,5	29	59,5
2	12.5	8,5	36,5	55
3	23.4	3,5	11,5	85
4	18.3	2,0	44	54
5	11.3	13	49,9	37,2
6	14.7	7,8	27,9	64,3

Cette méthode par analyse d'image peut également être discutée car la nature des objets observés est intimement liée au grossissement utilisé.

#### 2.4.5.2) Cas de la projection par voie suspension

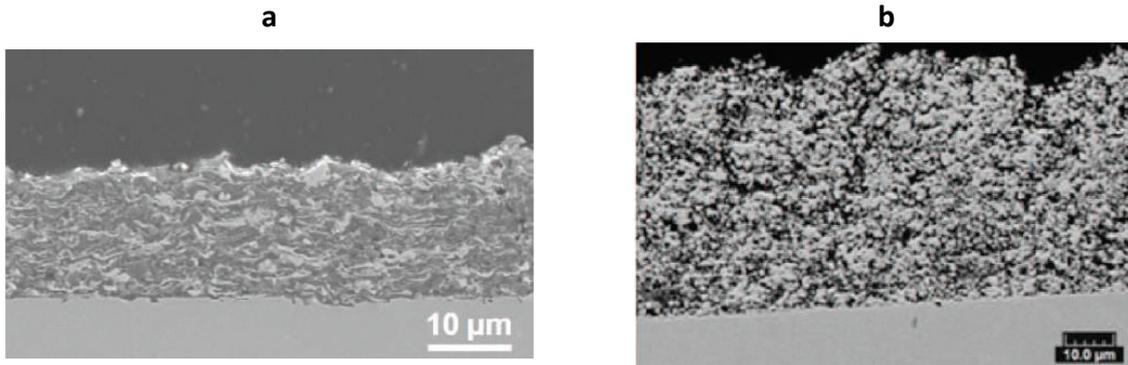
Le principe de construction d'un dépôt élaboré par le procédé SPS est similaire à celui expliqué précédemment en projection par voie poudre, excepté l'échelle de la structure.

[Bacciochini, 2010] décrit la construction d'un revêtement de zircone yttrée par SPS. Il observe la présence d'une couche colonnaire à l'interface substrat/dépôt d'une centaine de nanomètres. Les colonnes de taille nanométrique présentent une croissance continue à travers plusieurs lamelles. Ce type de croissance est caractéristique d'un contact parfait entre les différentes particules étalées et les conditions optimales avec lesquelles elles ont été refroidies. Pour les couches suivantes, la résistance thermique de contact est modifiée par la présence des premières lamelles et le refroidissement est nettement moins efficace. Les particules ont ainsi le temps de retrouver une forme globulaire avant solidification (Figure 2-25).



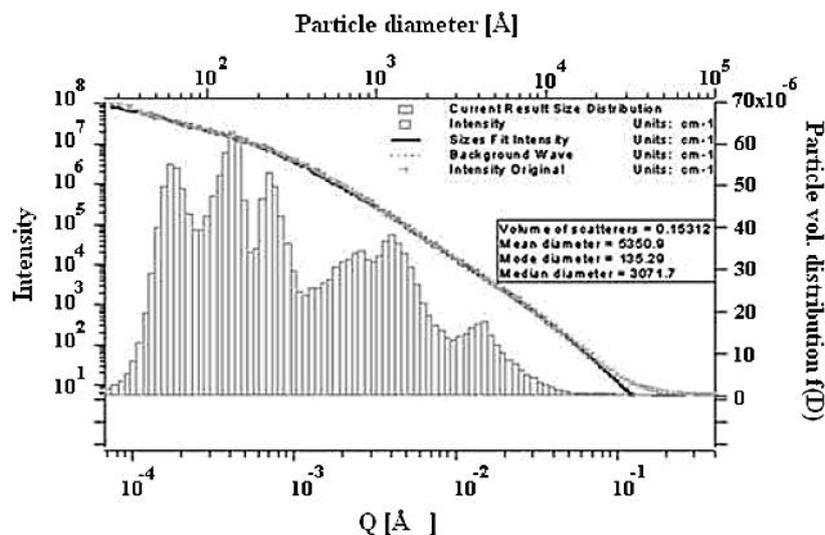
**Figure 2-25 : Clichés MEB-FEG en fracture d'un dépôt d'YSZ (Ar-He 33% vol.) à l'interface substrat/dépôt**

De plus, en fonction de la nature de la suspension injectée (matériaux, liquide porteur, taux de charge) et des conditions opératoires (pression d'injection, conditions plasma...), il est possible d'obtenir des structures relativement différentes (Figure 2-26) comme par exemple un matériau biphasique  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  très dense [Tingaud, 2010] ou un matériau très poreux et finement structuré [Rampon, 2008].



**Figure 2-26 : Clichés optiques de revêtement projeté plasma par SPS**  
***Matériau biphasé  $Al_2O_3-ZrO_2$  très dense [Tingaud, 2010] b) Matériau poreux [Rampon, 2008]***

La projection plasma par voie suspension conduit à la mise en forme de revêtements plus finement structurés que ceux obtenus par APS. En effet, les particules étant de plus petites tailles, les défauts créés le sont également. Toutefois, il existe peu de moyens à l'heure actuelle pour observer et quantifier précisément cette nanostructure. [Bacciochini -2, 2010] observe que la porosité est majoritairement globulaire par fractographie à haute résolution et détermine la distribution en taille de pore d'un revêtement de  $ZrO_2-Y_2O_3$  par analyse USAXS, comprise entre quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres. L'auteur affirme que cette méthode d'analyse est la plus fiable pour détecter l'ensemble de la porosité (ouverte et fermée) au sein d'un dépôt nanostructuré (**Figure 2-27**).



**Figure 2-27 : Distribution en taille de pores au sein d'un revêtement YSZ nanostructuré [Bacciochini-2, 2010]**

Le chapitre 3 est consacré à l'influence des caractéristiques de la microstructure sur les propriétés optiques des matériaux.

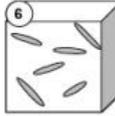
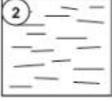
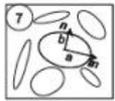
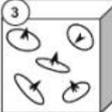
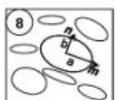
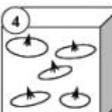
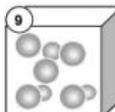
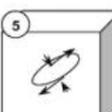
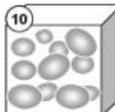
#### 2.4.6) Représentation numérique de la microstructure des dépôts plasma

La structure poreuse et anisotrope des revêtements élaborés par projection plasma est à l'origine d'une diminution de certaines propriétés (propriétés mécaniques, propriétés électriques, perméabilité aux gaz...) du matériau obtenu par rapport au matériau dense. Afin d'améliorer les performances de ces dépôts, des simulations et des modélisations ont été réalisées afin de comprendre les relations entre la microstructure et les propriétés recherchées et de les optimiser. Une des difficultés de la prédiction des propriétés des dépôts projetés plasma par simulation numérique est de décrire fidèlement leurs microstructures. En effet, la précision des résultats obtenus par le calcul est directement liée à la finesse avec laquelle le matériau est décrit. On peut distinguer les modélisations analytiques basées sur l'étude statistique des microstructures, les simulations numériques de microstructure et les simulations de la construction de microstructure fondée sur une étude morphologique des revêtements.

Afin de prédire les propriétés radiatives de dépôts d'YSZ, [Debout, 2007] décrit dans un premier temps la porosité comme une population d'inclusions sphériques d'air dans une matrice homogène. Pour prendre en compte le caractère lamellaire des revêtements, il propose dans un second temps de considérer un empilement de lame d'air et de zircone yttrié. [Robin, 2007] propose de modéliser les fissures intra et inter lamellaire par des pores elliptiques.

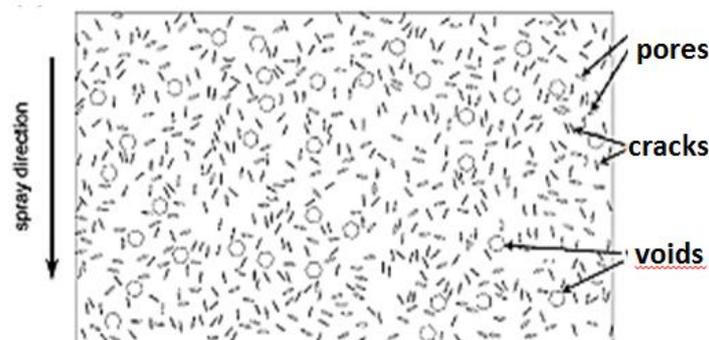
[Nakamura, 2000] propose un maillage 2D d'une microstructure de zircone en considérant une distribution aléatoire de pores afin de déterminer le module d'Young du matériau dans les directions de projection et transversales.

[Sevostianov, 2004] modélise la porosité par une distribution statistique de pores et de fissures orientées. Ce modèle, considéré comme le modèle 2D le plus complet, permet de décrire l'influence de la dispersion des défauts sur les propriétés mécaniques et thermiques d'un revêtement céramique (**Figure 2-28**).

MICROSTRUCTURE	PARAMETERS FOR ELASTICITY	PARAMETERS FOR CONDUCTIVITY	MICROSTRUCTURE	PARAMETERS FOR ELASTICITY	PARAMETERS FOR CONDUCTIVITY
 2-D isotropic matrix with cracks. <b>Random</b> orientations.	Scalar crack density $\rho = (\eta/V) \sum (a^2)^i$	Same	 3-D isotropic matrix with crack-like pores of diverse aspect ratios filled with compressible fluid. <b>Non-random</b> orientations.	Two parameters: Second rank crack density tensor $\alpha = (\eta/V) \sum (a^3 nn)^i$ Fourth rank tensor $(\eta/V) \sum \left( \frac{2+\nu\delta}{2(1+\delta)} a^3 nnnn \right)^i$ (cannot be neglected)	See line 10
 2-D isotropic matrix with cracks. <b>Non-random</b> orientations.	Second rank symmetric crack density tensor $\alpha = (\eta/V) \sum (a^2 nn)^i$	Same	 2-D isotropic matrix with elliptical holes of diverse eccentricities. <b>Random</b> orientations.	Two scalar parameters: Porosity $p = (\eta/V) \sum (ab)^i$ Average eccentricity $q = (\eta/V) \sum (a^2 - b^2)^i$	One scalar parameter: $r = \text{tr}\beta$ $= (\pi/V) \sum (a^2 + b^2)$ $= 2p + q$
 3-D isotropic matrix with circular cracks. <b>Random</b> orientations.	Scalar crack density $\rho = (\eta/V) \sum (a^3)^i$	Same	 2-D isotropic matrix with elliptical holes of diverse eccentricities. <b>Non-random</b> orientations.	Second rank hole concentration tensor $\beta = (\eta/V) \sum (a^2 nn + b^2 nnn)^i$	Same
 3-D isotropic matrix with circular cracks. <b>Non-random</b> orientations.	Two parameters: Second rank crack density tensor $\alpha = (\eta/V) \sum (a^3 nn)^i$ Fourth rank tensor $(\eta/V) \sum (a^3 nnnn)^i$ (can be neglected in the first approximation)	$\alpha = (\eta/V) \sum (a^3 nn)^i$	 3-D isotropic matrix with spherical inhomogeneities.	Volume fraction of inhomogeneities $c = (\eta/V) \sum V^i$	Same
 3-D isotropic matrix with sliding (closed) circular cracks. <b>Non-random</b> orientations.	Two parameters: Second rank crack density tensor $\alpha = (\eta/V) \sum (a^3 nn)^i$ Fourth rank tensor $(\eta/V) \sum (a^3 nnnn)^i$ (cannot be neglected)	Closed cracks do not affect conductivity.	 3-D isotropic matrix with spheroidal inhomogeneities of diverse aspect ratios. General case of <b>non-random</b> orientations.	Fourth rank compliance (or stiffness) contribution tensor $H_{ijkl}$ (or $N_{ijkl}$ ) In certain cases may be expressed with good accuracy in terms of symmetric second rank tensor $\omega = \frac{1}{V} \sum (V_n nn)^i$	Second rank resistivity (or conductivity) contribution tensor. Expressed in terms of tensor $\omega = \frac{1}{V} \sum (V_n nn)^i$

**Figure 2-28 : Paramètres de microstructure pour les modélisations analytiques [Kachanov, 2005]**

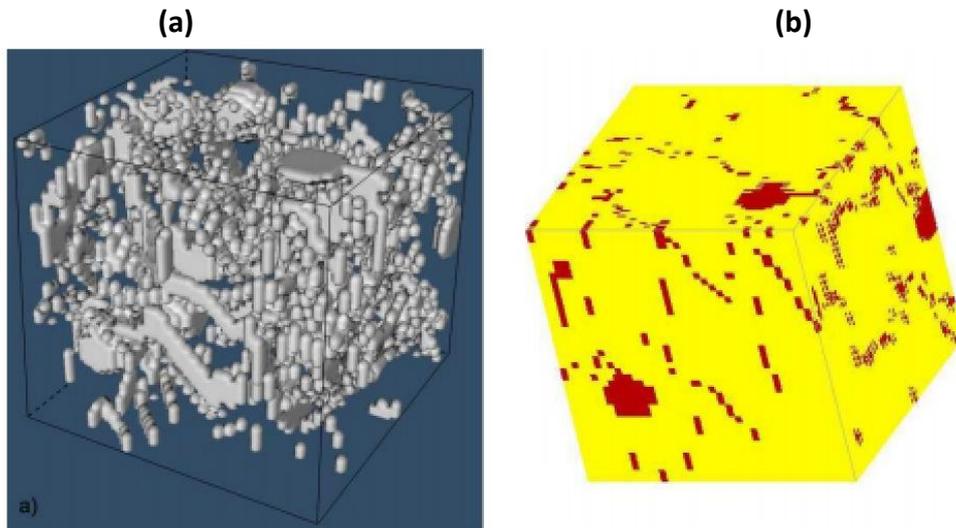
[Wang, 2003] détermine la microstructure d'un dépôt par la diffusion neutronique aux faibles angles (Figure 2-29). En comparant les résultats obtenus à ceux donnés à partir d'un maillage d'une microstructure réelle (cliché MEB), l'auteur montre que le maillage de microstructure réelle apportait des informations supplémentaires sur le comportement local du matériau. Ainsi, il conclut sur l'importance de rendre la microstructure le plus fidèle possible.



**Figure 2-29 : Microstructure obtenue par analyse SANS [Wang, 2003]**

Le développement perpétuel des moyens de calculs informatiques permet aujourd'hui d'envisager de simuler la microstructure des matériaux en 3 dimensions. Ainsi, [Beauvais,

**2003]** réalise une simulation 3D de la microstructure du matériau par l'empilement successif de lamelles d'alumine en y incorporant des défauts (**Figure 2-30**). Cette structure 3D a ainsi permis de générer un maillage 3D de la microstructure pour déterminer la permittivité diélectrique du matériau dans les 3 directions principales de dépôts d'alumine.



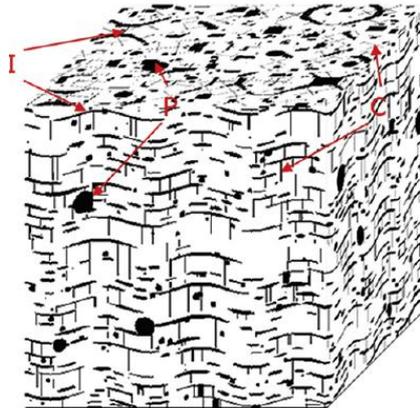
**Figure 2-30 : Simulation de la porosité d'un dépôt par empilement de lamelles (a) et maillage 3D de la microstructure (b) [Beauvais, 2003]**

La micro-tomographie est une technique d'analyse qui permet par enlèvements successifs de fines couches de matière d'explorer la structure d'un matériau en 3D. [Amsellem, 2008] utilise cette technique pour tenter de prédire les comportements mécanique et électrique de dépôts d'alumine projetés plasma (**Figure 2-31**). Toutefois, la résolution actuelle de cette analyse ne permet pas de détecter correctement l'ensemble des fissures, ceci étant d'autant plus vrai sur un dépôt réalisé par SPS.



**Figure 2-31 : Images issues de microtomographie de la porosité 3D d'un volume de  $70 \times 70 \times 70 \mu\text{m}^3$  d'un revêtement projeté plasma [Amsellem, 2008]**

Une autre approche consiste à réaliser une reconstruction en 3 dimensions de la microstructure du matériau à partir d'observations micrographiques en 2 dimensions. [Qiao, 2013] détermine par analyse d'image le pourcentage relatif de pores globulaires, de fissures intra- et interlamellaires. Ces défauts sont respectivement représentés par des sphères et des parallélépipèdes de faible épaisseur. Enfin, l'auteur applique une déformation sinusoidale au motif pour s'approcher au plus près de la forme des lamelles (**Figure 2-32**).



**Figure 2-32 : Représentation 3D de la microstructure d'un dépôt projetés plasma par [Qiao, 2013]**

## 2.5) Application à la réalisation d'un système bicouche APS/SPS à propriétés optiques

### 2.5.1) Réalisation de multicouches en projection thermique

#### 2.5.1.1) Types d'application

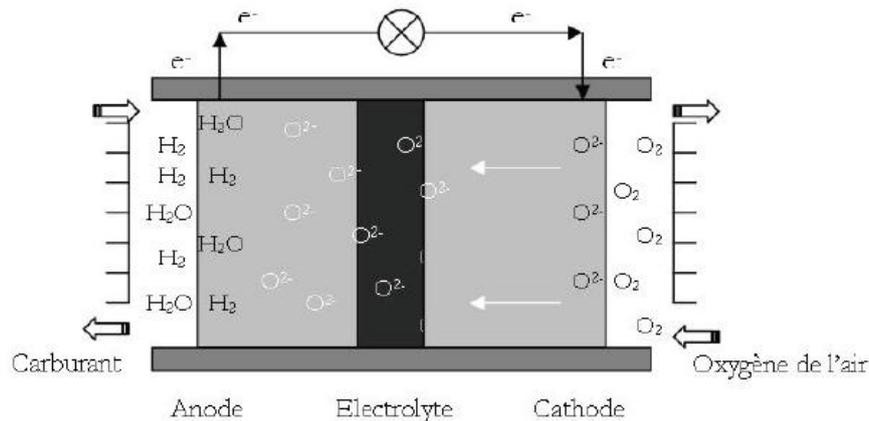
Dans la littérature, la majorité des travaux portant sur la réalisation de multicouches par projection plasma se répartissent en deux grands domaines d'applications : les piles SOFC et les barrières thermiques.

#### - Les piles à combustible solide (SOFC)

Les systèmes à oxyde solide convertissent l'énergie chimique résultant de l'électrolyse de l'eau en énergie électrique. Une pile SOFC est composée de 3 couches céramiques empilées [Marchand, 2010] (**Figure 2-33**):

- L'électrode à hydrogène, qui doit être suffisamment poreuse pour permettre l'acheminement du combustible jusqu'à l'électrolyte. Cette dernière, constituée d'YSZ/Ni, doit posséder de bonnes propriétés en terme de conductivités ionique et électrique.

- L'électrolyte, classiquement en  $ZrO_2$  dopée  $Y_2O_3$ , doit être dense pour être étanche au gaz et conduire des ions  $O^{2-}$ . Afin de limiter la résistance à ce transport ionique, cette couche doit être de faible épaisseur (quelques dizaines de microns au maximum).
- L'électrode à oxygène, généralement en  $LaMnO_3$ , doit être suffisamment poreuse pour permettre l'acheminement des gaz oxydants jusqu'à l'électrolyte.



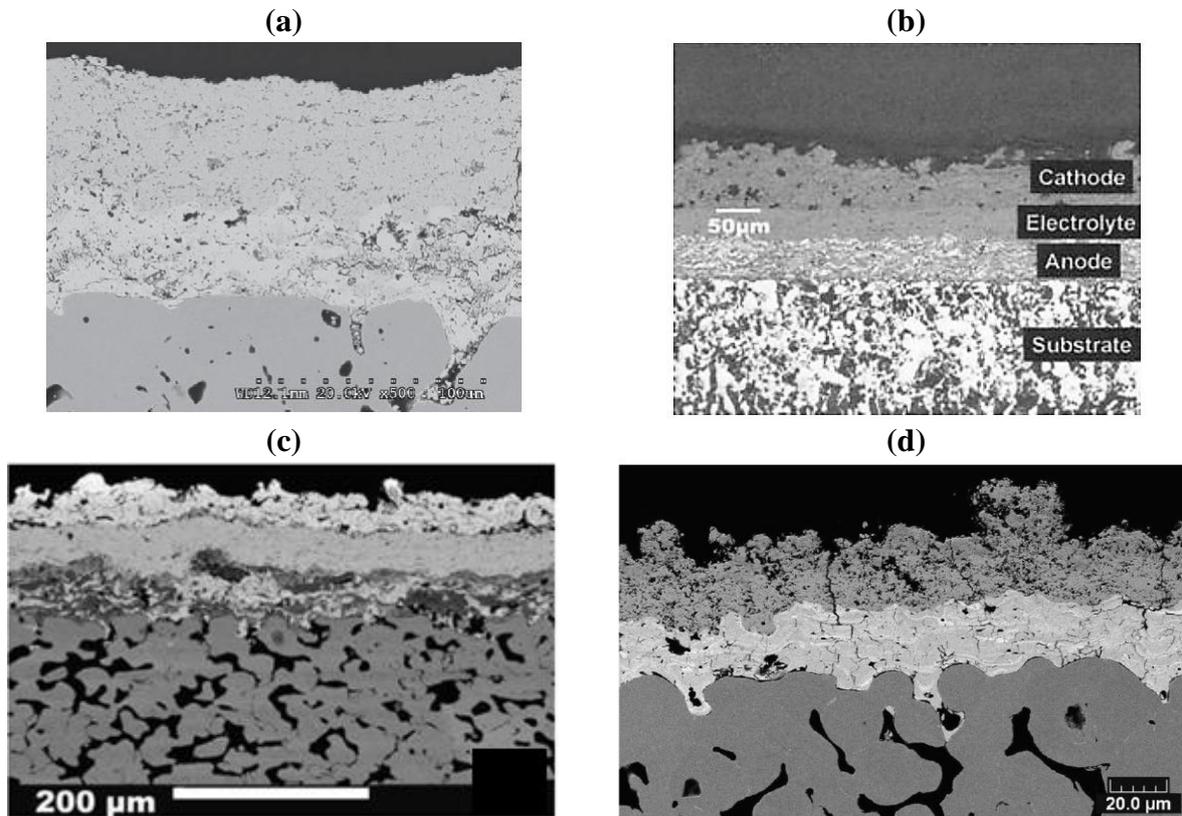
**Figure 2-33 : Schéma de principe d'une cellule SOFC avec électrolyte conducteur d'anion [Marchand, 2010]**

Le procédé de projection plasma est largement étudié depuis le début des années 1990 pour la fabrication des cellules SOFC [Nicoll, 1992]. En effet, ce procédé permet d'obtenir des rendements élevés d'élaboration, de réaliser la cellule complète sur une même machine et est relativement peu onéreux en comparaison avec d'autres moyens d'élaboration [Inabs, 1997].

Toutefois, la structure lamellaire des dépôts projetés plasma constitue un frein aux performances des piles obtenues via ce procédé [Zhang, 2008]. Ces problèmes ont amené les chercheurs à développer d'autres solutions comme utiliser des matériaux moins conventionnels pour l'électrolyte (cérine, matériaux à base de lanthane, oxy-apatites) [Georges, 2006] [Laffez, 2006], travailler sur des géométries de pile plus innovantes comme les piles micro-tubulaires [Zhou, 2008], [Nakajima, 2009] ou encore utiliser des moyens de projections moins conventionnels que l'APS comme les procédés de projection basse pression (VPS) [Lang, 2002] ou le procédé SPS [Marchand, 2010].

La **Figure 2-34** présente quelques réalisations de piles SOFC par projection thermique. [Waldbillig, 2009] réalise une demi-cellule anode/électrolyte en YSZ dont l'électrolyte est projeté par SPS. [Pederson, 2009] réalise une cellule complète avec un électrolyte élaboré

par VPS. [Szabo, 2009] élabore une cellule complète mise en forme uniquement par APS. [Marchand, 2010] présente un empilement LSM/YSZ/NiO par APS et SPS.

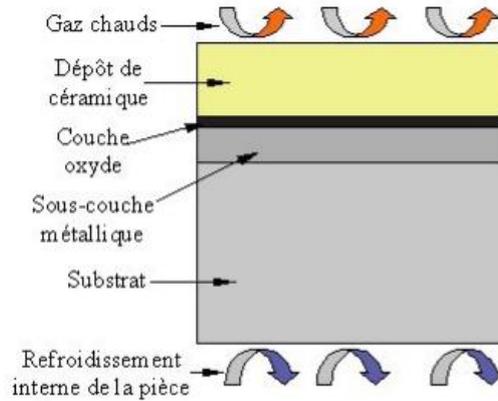


**Figure 2-34 : Clichés de multicouches réalisés par projection thermique pour les applications pile à combustible**

**(a) demi demi-cellule anode/électrolyte en YSZ [Waldbillig, 2009], (b) cellule complète avec un électrolyte élaboré par VPS [Pederson, 2009], (c) cellule complète élaborée en totalité par APS [Szabo, 2009], (d) empilement LSM/YSZ/NiO par APS et SPS [Marchand, 2010]**

#### - Les barrières thermiques

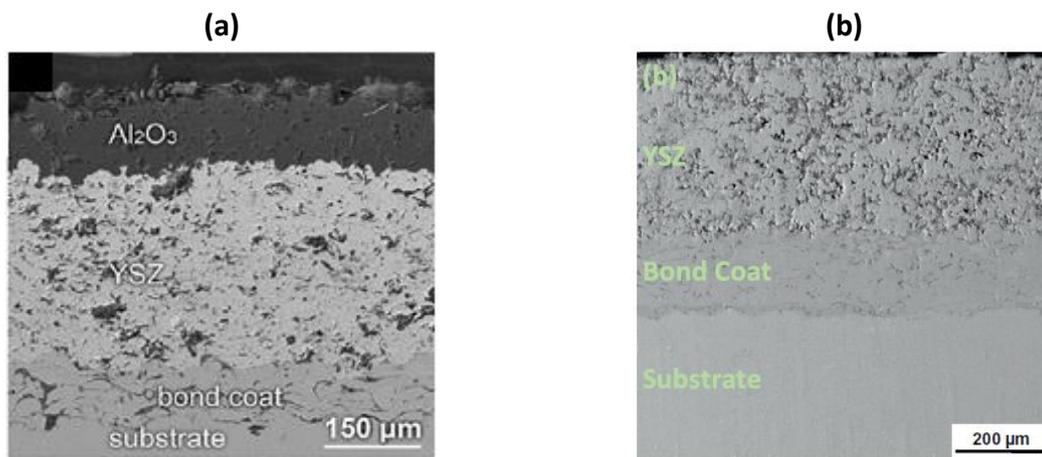
Dans le domaine aéronautique, l'augmentation des températures de fonctionnement des turbines et la prolongation de leurs durées de vie impliquent la nécessité de protéger les superalliages constitutifs des aubes par une barrière thermique en céramique. Cette dernière a pour objectif de protéger l'alliage des hautes températures grâce sa faible conductivité thermique ( $<2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), mais aussi de l'oxydation et de la corrosion à chaud. La difficulté est alors de faire adhérer la couche céramique sur l'alliage à base de nickel. Au milieu des années 1970, la NASA propose d'utiliser le procédé de projection thermique pour réaliser un système bicouche par APS composé d'une première couche de liaison en NiCrAlY revêtue d'une seconde couche en zircone yttrée [Liebert, 1976], [Stecura, 1976]. L'adhésion est rendue possible par la formation d'une fine couche d'oxyde d'aluminium à la surface de la couche de liaison (Figure 2-35).



**Figure 2-35 : Schéma de la structure d'une barrière thermique**

De nombreux travaux ont porté sur l'élaboration l'optimisation de ces barrières thermiques. En effet, ce système présente des limites et l'endommagement de la barrière thermique peut-être observée. Par exemple, utilisé à haute température, le frittage de la céramique peut être localement observé et rendre ainsi le matériau plus fragile. De plus, le frittage ayant lieu préférentiellement au niveau des fissures intra-lamellaires, une augmentation de la conductivité thermique peut être observée [Tsipas, 2003]. Un autre exemple est la croissance de la couche d'oxyde par consommation du métal constituant la couche de liaison. Ce phénomène peut nuire à l'intégrité de la barrière thermique [Khan, 2003].

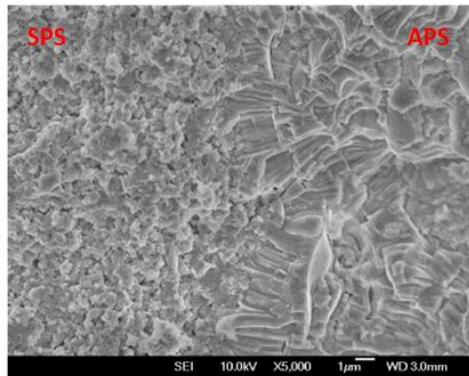
La **Figure 2-36** présente deux exemples de réalisation de barrières thermiques. [Mohsen, 2008] propose de réaliser une couche supérieure en alumine afin de limiter la diffusion de l'air vers la couche de liaison. [Keyvani, 2012] élabore la couche de zircone yttrée par SPS.



**Figure 2-36 : Exemples de réalisations de barrière thermiques par projection plasma (a) barrière thermique avec une couche supérieure d' $Al_2O_3$  (b) barrière thermique réalisée par SPS**

[Vert, 2011] propose de remplacer la couche de liaison par une couche d'YSZ projetée par SPS directement sur le superalliage. Les particules de faible dimension permettent d'obtenir

une bonne adhérence sur un substrat lisse. Cette première couche est ensuite revêtue d'une seconde couche d'YSZ projetée par APS pour former un système bicouche (**Figure 2-37**).



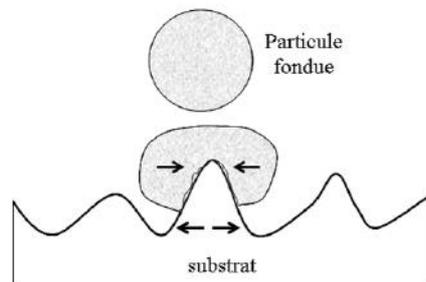
**Figure 2-37 : Barrière thermique avec une couche de liaison en YSZ projeté par SPS [Vert, 2011]**

#### **2.5.1.2) Adhérence entre 2 couches projetées**

Lors de la réalisation d'un matériau multicouche, une des propriétés recherchées est l'adhérence entre les différentes couches projetées. Dans le cadre de cette étude, il est nécessaire que les couches du matériau possèdent une bonne adhérence car il sera soumis à des chocs laser intenses en utilisation. [Chandra, 2009] identifie 3 mécanismes régissant l'adhérence entre 2 couches projetés ou substrat/dépôt.

- Le mécanisme de diffusion est possible lorsqu'il n'y a pas de couche d'oxyde en surface. La loi de Boltzmann montre que la température est un facteur activant ce mécanisme. Ainsi, l'adhérence par diffusion peut être obtenue lorsque le matériau revêtu est porté à une température élevée comme observé pour des procédés tels que l'arc transféré qui détruit la couche d'oxyde et chauffe localement la surface impactée par l'arc [Itoh, 1991]
- Le mécanisme chimique, peu fréquent, apparaît lorsque l'impact de la particule projetée induit localement la fusion du matériau constituant le substrat permettant la réalisation d'une réaction chimique entre les 2 espèces. Par exemple, l'impact d'une gouttelette d'acier fondue impactant un substrat à base d'alliage d'aluminium entraîne la formation du composé  $FeAl_2O_4$  [Chraska, 2002].
- L'adhérence mécanique intervient lors de la projection de particules fondues sur une surface rugueuse. Ces dernières s'étalent et se refroidissent autour des aspérités de surface. Leurs contractions lors du changement de phase solide/liquide génèrent des

forces de friction au niveau de l'interface substrat/particule, responsable de l'adhérence [Mellali, 1994] (Figure 2-38).



***Figure 2-38 : Accrochage mécanique des particules sur les aspérités de surface [Mellali, 1994]***

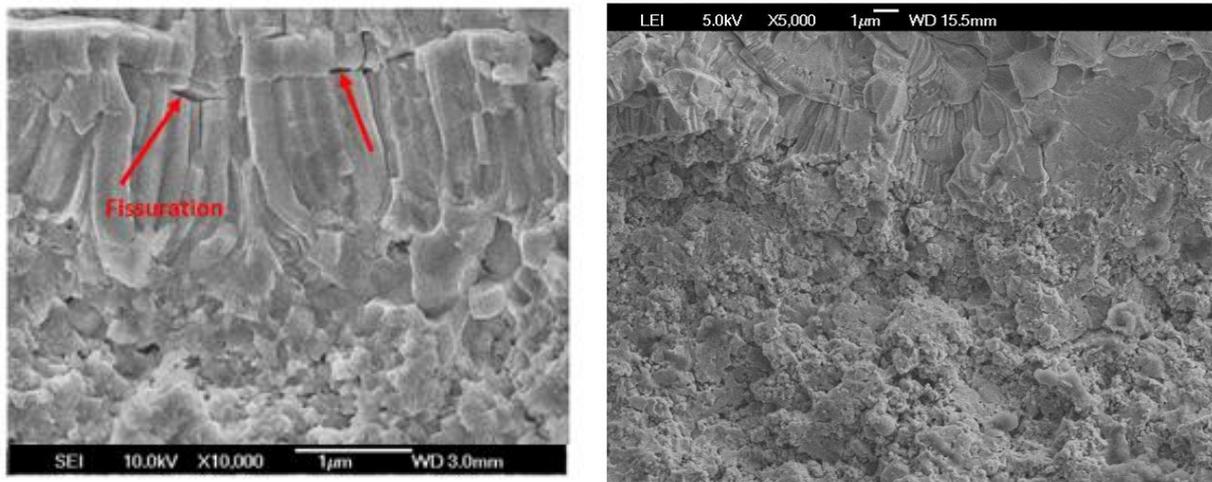
Afin de ne pas générer de contraintes trop importantes, les coefficients de dilatation des 2 couches projetées doit être proches.

- L'adhérence dite cristallographique est observée lorsqu'il existe une continuité dans les systèmes cristallographiques des 2 couches [Valette, 2005] (cf 2.4.1).

[Vert, 2009] quantifie l'adhérence entre deux couches d'YSZ, la première étant élaborée par SPS et la seconde par APS. Il met en évidence l'importance du préchauffage de la première couche pour limiter la fissuration de la seconde lors du refroidissement. Ainsi, il montre qu'un préchauffage à 400°C permet d'obtenir une meilleure adhérence qu'à 200°C en limitant fortement la fissuration interlamellaire. Toutefois, un préchauffage à cette température induit un frittage partiel de la sous-couche modifiant de manière très importante sa microstructure (Figure 2-39).

(a)

(b)



**Figure 2-39 : Micrographie MEB de l'interface d'un système bicouche YSZ pour une température de préchauffage de la sous couche de 200°C (a) et 400°C (b)**

L'auteur n'observe pas d'influence de la distance de projection de la seconde couche, ni de la granulométrie de la poudre sur l'adhérence.

### **2.5.2) Complémentarité des procédés dans le cadre de l'application**

L'objectif de cette étude est de réaliser un panneau autoporté en alumine de grandes dimensions (environ 1 m<sup>2</sup>) à propriétés optiques spécifiques. Nous allons voir dans un premier temps que les procédés APS et SPS peuvent être utilisés de manière complémentaire pour réaliser un bicouche et tirer bénéfices des avantages de ces 2 procédés. Quelques notions d'optique sont ici utilisées et seront décrites plus en détails dans le chapitre 3.

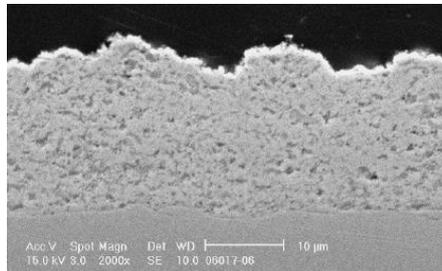
#### **2.5.1) Rendement de dépôt**

Afin d'obtenir une tenue mécanique suffisante, l'épaisseur du panneau doit être de l'ordre du millimètre. Il est donc nécessaire d'utiliser un procédé d'élaboration avec lequel il est possible d'obtenir des revêtements épais relativement rapidement. Le procédé APS, en utilisant des poudres de quelques dizaines de microns de diamètre, permet ce rendement rapide (de l'ordre de la dizaine de microns par cycle de projection) [Fauchais, 2008].

En revanche, il est difficile d'obtenir des épaisseurs importantes avec le procédé SPS et ce pour 2 raisons :

- La productivité est beaucoup plus faible qu'en APS (de l'ordre du micron par cycle) du fait de la taille nanométrique des poudres. Il n'est donc pas envisageable de réaliser des dépôts très épais avec ce procédé.

- L'augmentation de l'épaisseur d'un revêtement réalisé par SPS sur un substrat non lisse s'accompagne d'un phénomène d'amplification de la rugosité du substrat initial. Ce phénomène, visible sur la **Figure 2-40**, peut conduire à des revêtements avec une rugosité importante.



**Figure 2-40 : Revêtement de YSZ projeté par SPS présentant une amplification de la rugosité du substrat initial [Vert, 2011]**

De plus, la réalisation de pièces de grandes dimensions par SPS présente certaines difficultés technologiques. L'injection de la suspension pendant de longues durées peut être difficile en fonction des propriétés rhéologiques de la suspension et des phénomènes de bouchage peuvent survenir. De plus, les faibles distances imposées par ce procédé implique un échauffement important de la pièce à revêtir et augmente d'autant plus les contraintes résiduelles.

### **2.5.2) Pureté des matériaux**

La présence d'impuretés au sein de matériaux peut être très néfaste vis-à-vis des propriétés optiques. En effet, la présence de quelques dixièmes de pourcent d'impuretés peut dégrader complètement ces propriétés optiques. [Yuan, 2008] observe que plus la quantité d'impuretés au sein de  $\text{HfO}_2$  augmente, plus la réflectance du matériau diminue. En effet, si le polluant est un matériau possédant un indice d'extinction élevé, cette dernière absorbe une partie importante du rayonnement, et ce même si les impuretés sont en quantité très infimes.

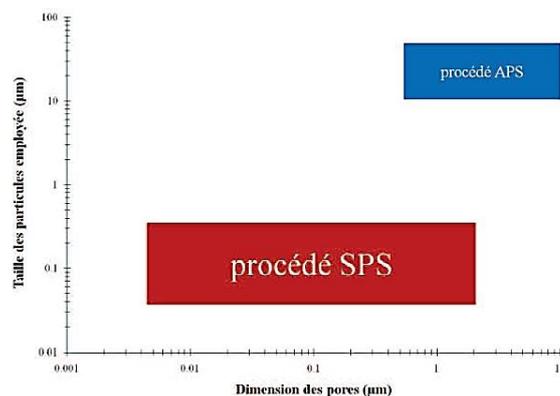
Comme précisé précédemment, les poudres utilisées en APS possèdent des tailles relativement importantes et leurs moyens de mise en forme (broyage, corroyage, fusion) ne permettent pas d'obtenir des poudres de haute pureté. En effet, la présence d'impureté est souvent de l'ordre du pourcent dans les poudres commerciales et ces dernières vont inévitablement se retrouver piégées dans le revêtement une fois mis en forme.

En revanche, les poudres nanométriques de par leurs plus faibles dimensions et les moyens de mise en forme utilisés (pulvérisation laser, agglomérat-frittée, sol-gel) permettent

d'obtenir des poudres d'une plus grande pureté [Fauchais, 2009]. Le procédé SPS permet ainsi d'obtenir des dépôts contenant moins d'impuretés et donc d'obtenir théoriquement les propriétés optiques souhaitées.

### 2.5.3) Microstructure des dépôts

Comme nous le verrons dans la partie suivante, il est nécessaire d'avoir une porosité des matériaux adaptée pour optimiser leur réflectance. Dans le cadre de cette étude, le cahier des charges impose d'avoir un matériau réfléchissant et diffusant aux courtes longueurs d'onde (350-700 nm), ce qui implique d'avoir une porosité finement structurée. Comme le montre la partie 2.3.2 et la **Figure 2-41**, le procédé SPS permet d'obtenir des revêtements avec une microstructure plus fine et supposée plus adaptée à la gamme de longueurs d'onde d'intérêt.



**Figure 2-41 : Comparaison des dimensions caractéristiques de la porosité et des particules utilisées dans les procédés APS et SPS [Bacciocchini, 2010]**

## Conclusions du chapitre 2

Ce chapitre a permis d'identifier les différents mécanismes physiques mis en jeu lors de la réalisation d'un revêtement par projection plasma d'arc soufflé. Par la réalisation d'un système bi-couche APS/SPS et la sélection des paramètres opératoires, il semble possible d'élaborer des dépôts possédant une distribution en taille de pores étendus. Le chapitre 3 a pour objectif d'explicitier les phénomènes d'interaction rayonnement/matière et d'identifier les caractéristiques de la microstructure à atteindre pour obtenir un revêtement réfléchissant sur la gamme spectrale de travail.

# Chapitre 3 : Interaction entre une onde électromagnétique et un matériau poreux semi-transparent - Revue bibliographique

## Sommaire

<b>3.1) PROPAGATION D'UNE ONDE ELECTROMAGNETIQUE DANS UN MILIEU HOMOGENE .....</b>	<b>89</b>
3.1.1) FONCTION DIELECTRIQUE ET INDICE OPTIQUE COMPLEXE .....	90
3.1.2) EXPRESSION D'UNE ONDE ELECTROMAGNETIQUE AU SEIN D'UN MILIEU DIELECTRIQUE .....	91
3.1.3) NOTION DE SEMI-TRANSPARENCE .....	92
<b>3.2) PHENOMENOLOGIE DE LA DIFFUSION D'UNE ONDE ELECTROMAGNETIQUES DANS UN MATERIAU POREUX.....</b>	<b>93</b>
3.2.1) DIFFUSION D'UN SEUL PORE .....	93
3.2.2) DIFFUSION DEPENDANTE ET INDEPENDANTE D'UNE POPULATION DE PORES .....	95
<b>3.3) MISE EN EQUATION ET RESOLUTION DES PHENOMENES RADIATIFS AU SEIN D'UN MATERIAU SEMI-TRANSPARENT .....</b>	<b>97</b>
3.3.1) NOTIONS DE LUMINANCE ET D'EMISSIVITE SPECTRALE .....	97
3.3.2) EXPRESSION DES REFLECTANCES ET DES TRANSMITTANCES .....	98
3.3.3) L'EQUATION DU TRANSFERT RADIATIF (ETR).....	99
3.3.4) RESOLUTION DE L'EQUATION DU TRANSFERT RADIATIF .....	106
3.3.5) RESOLUTION DES EQUATIONS DE MAXWELL PAR METHODE FDTD.....	110
<b>3.4) PARAMETRES INFLUENTS SUR LE COMPORTEMENT OPTIQUE DES MATERIAUX POREUX SEMI-TRANSPARENTS.....</b>	<b>114</b>
3.4.1) INFLUENCE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DU MATERIAU .....	115
3.4.2) INFLUENCE DE L'EPAISSEUR DE L'ECHANTILLON .....	118
3.4.3) INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE.....	119
3.4.4) INFLUENCE DE LA RUGOSITE DE SURFACE .....	121

**Contenu :** Ce troisième chapitre a pour objectif de détailler les différents phénomènes mis en jeu lors de la propagation d'une onde électromagnétique au sein d'un matériau poreux semi-transparent. Les approches radiatives, par l'utilisation de l'équation du transfert radiatif, et électromagnétique par la résolution des équations de Maxwell de ces phénomènes sont présentées. Les différentes caractéristiques permettant d'améliorer la réflectance d'un matériau poreux sont identifiées dans l'optique d'optimiser le pouvoir réflecteur du matériau à élaborer.

## Introduction

Afin de comprendre et d'optimiser les propriétés optiques de la surface d'un matériau projeté plasma, il est nécessaire d'introduire les mécanismes régissant l'interaction entre une onde électromagnétique et un matériau poreux semi-transparent. En effet, si pour un matériau homogène, la seule connaissance de l'indice optique complexe permet de déterminer les propriétés optiques de la surface du milieu (lois de la réflexion et de la réfraction de Snell-Descartes et absorption pour un matériau à surface parfaitement lisse), le problème est nettement plus complexe pour des matériaux hétérogènes. En effet, la présence d'une hétérogénéité au sein d'une matrice génère une variation d'indice optique et est à l'origine de modifications dans la propagation de l'onde incidente. Ces modifications sont plus ou moins importantes en fonction de la quantité d'hétérogénéités présentes, de leurs tailles et de leurs formes, de leurs positions respectives...

Dans un premier temps, nous introduirons les mécanismes mis en jeu lors de la propagation d'une onde électromagnétique au sein d'un matériau homogène. Dans un second temps, nous réaliserons la description phénoménologique de l'interaction entre le rayonnement et un matériau hétérogène. La mise en équations de ces phénomènes et leurs utilisations pour caractériser le comportement radiatif des matériaux et prédire leurs propriétés optiques seront détaillées. Enfin, dans l'optique d'optimiser la réflectance du matériau à élaborer et en nous appuyant sur une étude bibliographique, nous identifierons les différentes caractéristiques d'un matériau poreux pouvant influencer sur son pouvoir réflecteur.

### 3.1) Propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu homogène

La notion d'homogénéité dans un matériau est directement liée à l'échelle d'observation considérée. En électromagnétisme, cette échelle est donnée par la longueur d'onde du rayonnement incident et est à comparer à la taille des hétérogénéités présentes dans le matériau. Nous introduirons plus loin dans ce chapitre la notion de paramètre de taille quantifiant ce rapport (**2.2.1**). Dans le cadre de l'étude des propriétés optiques des matériaux, un milieu homogène est considéré comme un milieu non diffusant.

Lors de l'interaction d'un matériau homogène avec un rayonnement électromagnétique, une partie de l'énergie incidente est réfléchiée par la face avant du matériau et l'autre partie est transmise au sein du matériau. En fonction du caractère plus ou moins absorbant de ce

dernier, l'onde atteint la face arrière du matériau où une partie est transmise à l'extérieur du matériau et l'autre partie est réfléchiée et se propage en sens inverse.

La seconde loi de Kirchhoff (loi de conservation de l'énergie) affirme que la somme des fractions transmise  $T$ , réfléchiée  $R$  et absorbée  $A$  de l'onde électromagnétique est égale à 100% du rayonnement incident, soit :

$$R + T + A = 1 \quad (\text{Eq. 3 - 1})$$

### 3.1.1) Fonction diélectrique et indice optique complexe

Les mécanismes mis en jeu lors de l'interaction rayonnement-matière dépendent de la nature même du matériau. Par exemple, pour un matériau diélectrique (type  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), la propagation d'une onde incidente est définie par les modes de vibration du réseau cristallin et les transitions électroniques. Pour un matériau métallique, ce dernier est schématisé par un gaz d'électrons libres suivant le modèle de Drude [**Drude, 1900**].

Dans le cadre de cette étude, nous nous limiterons à l'étude de la propagation d'une onde électromagnétique au sein d'un matériau diélectrique.

Au sein du réseau cristallin d'un matériau diélectrique, la propagation du champ électrique  $\vec{E}$  d'une onde électromagnétique induit un léger déplacement des charges présentes (ions, électrons et moments dipolaires). Ce déplacement des barycentres des charges positives et négatives génère une polarisation électrique  $\vec{P}$ .

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad (\text{Eq. 3 - 2})$$

$\varepsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide et  $\chi$  la susceptibilité électrique du matériau.

La susceptibilité électrique quantifie la capacité des charges à se déplacer, c'est-à-dire la capacité du matériau à se polariser sous l'effet de  $\vec{E}$ .

Le déplacement électrique  $\vec{D}$  est alors exprimé par :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad \text{soit} \quad \vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \quad (\text{Eq. 3 - 3})$$

$\varepsilon_r = (1 + \chi)$ , grandeur sans dimension, est appelée permittivité relative ou fonction diélectrique du matériau et cette grandeur complexe caractérise la réponse du matériau lorsqu'une onde électromagnétique s'y propage. Par la suite, l'indice  $r$  sera omis même si en toute rigueur  $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ .

L'indice optique complexe  $m$  est défini par  $\bar{m} = \sqrt{\varepsilon} = n + jk$  avec  $n$  l'indice de réfraction et  $k$  l'indice d'extinction du milieu.

La loi de dispersion caractéristique d'un matériau diélectrique est classiquement exprimée par la somme de N oscillateurs de Lorentz [Lorentz, 1935]. Elle s'exprime en fonction de la pulsation  $\omega$  comme suit:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} \left( 1 + \sum_{j=1}^N \frac{\omega_{j,TO}^2 (\omega_{j,LO}^2 - \omega_{j,TO}^2)}{\omega_{j,TO}^2 (\omega_{j,TO}^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega)} \right) \quad (\text{Eq. 3 - 4})$$

Où  $\varepsilon_{\infty}$  est la constante diélectrique à haute fréquence,  $\gamma_j$  la constante d'amortissement du  $j^{\text{ième}}$  mode optique,  $\omega_{j,TO}$  ( $\omega_{j,LO}$ ) la fréquence de pulsation du mode transverse (longitudinal) optique.

La somme des N oscillateurs résonnants constituant la fonction diélectrique d'un matériau est appelée loi de dispersion de cette fonction diélectrique.

### 3.1.2) Expression d'une onde électromagnétique au sein d'un milieu diélectrique

Les interactions entre le rayonnement électromagnétique (défini par un champ électrique  $\vec{E}$  et un champ magnétique  $\vec{B}$ ) et un matériau diélectrique (considéré comme linéaire, homogène et isotrope) de perméabilité relative  $\varepsilon_r$  sont régies par les équations de Maxwell :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{rot} \vec{E} &= - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} & \overrightarrow{rot} \vec{B} &= \mu (\vec{J} + \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}) \\ \text{div} \vec{E} &= \frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} & \text{div} \vec{B} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{Eq. 3 - 5})$$

où  $\rho$  est la densité de charge et  $\vec{J}$  la densité du courant.

La combinaison de ces équations de Maxwell permet d'établir l'équation vérifiée par le champ électrique  $\vec{E}$  au sein du matériau :

$$\vec{\Delta} \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (\text{Eq. 3 - 6})$$

Les solutions harmoniques de cette équation du type d'Alembert (propagation) correspondent à des ondes planes progressives monochromatiques du type :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{j(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (\text{Eq. 3 - 7})$$

où  $\vec{E}_0$  est l'amplitude de l'onde,  $k = \frac{\omega}{c_0} \sqrt{\varepsilon}$  la norme du vecteur d'onde,  $\omega$  la pulsation de l'onde et  $c_0 = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}}$  la célérité de la lumière dans le vide.

Il est alors possible d'écrire la propagation du champ électrique d'une onde suivant l'axe x en fonction des indices de réfraction  $n$  et d'extinction  $k$  caractéristiques d'un matériau :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \times e^{j\omega(t - \frac{nx}{c_0})} \times e^{-\omega kx/c_0} \quad (\text{Eq. 3 - 8})$$

L'expression du champ  $\vec{E}$  montre que la traversée d'un milieu diélectrique par une onde électromagnétique a 2 conséquences :

- Le changement d'indice de réfraction induit une variation de la vitesse de propagation de l'onde (phase) au sein du milieu (comportement relatif à la première exponentielle de l'expression de  $\vec{E}$ ).
- Une fraction de l'onde est absorbée (comportement relatif à la seconde exponentielle de l'expression de  $\vec{E}$ ). La quantité absorbée dépend du produit  $k \cdot x$ , c'est -à-dire de l'indice d'extinction et de l'épaisseur du matériau.

### 3.1.3) Notion de semi-transparence

En écrivant les relations de continuité du champ électromagnétique à l'interface, on aboutit aux lois de Fresnel et Snell-Descartes qui donnent accès, sous incidence normale et pour une interface {air ( $\bar{m} = 1$ )/diélectrique ( $\bar{m} = n + jk$ )}, à la réflectivité  $R$  :

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (\text{Eq. 3 - 9})$$

L'intensité du rayonnement est égale au carré du module du champ électrique  $\vec{E}$  à une constante multiplicative près. On peut alors exprimer la fraction d'énergie transmise  $T$  à travers une couche matérielle d'épaisseur  $e$  en tenant compte des réflectivités aux interfaces (supposées identiques à l'avant et à l'arrière) et ainsi en déduire la loi de Beer-Lambert :

$$T = (1 - R)^2 e^{-4\pi ke/\lambda_0} = (1 - R)^2 e^{-Ke} \quad (\text{Eq. 3 - 10})$$

avec  $K = \frac{4\pi k}{\lambda_0}$  le coefficient d'absorption et  $\lambda_0$  la longueur d'onde dans le vide.

Il apparaît que la valeur de la transmittivité  $T$  est directement liée au produit  $K \cdot e$  appelé épaisseur optique et trois cas sont généralement distingués.

- Si  $K \cdot e \gg 1$ , l'échantillon est dit opaque, le rayonnement est absorbé en quasi-totalité et la transmission  $T$  est proche de 0.
- A l'inverse, si  $K \cdot e \ll 1$ , l'échantillon est dit transparent et l'onde électromagnétique conserve son amplitude lors de son passage au sein du matériau ( $T \approx (1 - R)^2$  proche de 1)
- Si  $K \cdot e$  est proche de 1, la situation est intermédiaire. L'échantillon est dit semi-transparent et une partie du rayonnement est absorbée, l'autre est transmise ( $0 < T < 1$ ).

Ainsi, pour un même matériau, un échantillon relativement fin peut être par exemple semi-transparent et devenir opaque lorsque son épaisseur augmente.

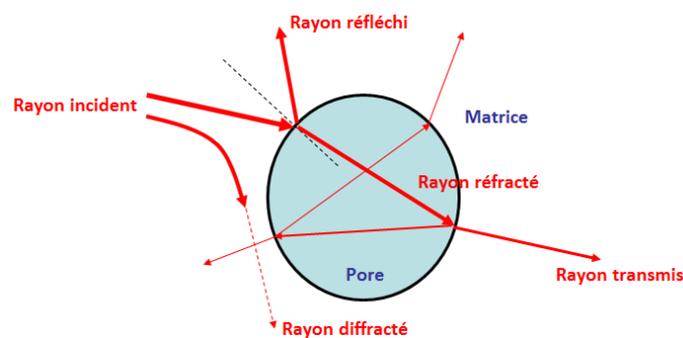
Les notions introduites précédemment s'appliquent à des matériaux idéaux dont la structure peut être décrite facilement (lame de verre par exemple). Ces modèles ne peuvent être appliqués pour des matériaux hétérogènes complexes. En effet, la présence d'hétérogénéités est inévitable au sein d'un milieu et ces dernières complexifient grandement les phénomènes précédemment décrits.

### 3.2) Phénoménologie de la diffusion d'une onde électromagnétique dans un matériau poreux

Les hétérogénéités au sein d'un matériau peuvent être d'origine et de nature très diverses (impuretés, porosité, fissures, milieu fibreux, poudres...). Pour illustrer les théories développées dans ce paragraphe, nous considérons le problème de pores remplis d'air au sein d'une matrice homogène et les différentes notions abordées peuvent être transposées facilement à l'ensemble des matériaux hétérogènes. De nombreux résultats présentés ici sont issus de l'ouvrage de [Modest, 1993] et le lecteur est invité à consulter ce dernier pour de plus amples détails.

#### 3.2.1) Diffusion d'un seul pore

A l'interface séparant deux milieux d'indices optiques complexes différents, le rayonnement électromagnétique peut être diffusé ou absorbé par cette hétérogénéité. En fonction de sa taille et de la longueur d'onde incidente, des phénomènes de réflexion, de réfraction, de diffraction et d'interférence peuvent intervenir (**Figure 3-1**) : ces phénomènes sont responsables de la diffusion, c'est-à-dire du changement de direction de propagation du rayonnement au cours de son trajet.



**Figure 3-1 : Phénomènes de réflexion, réfraction et diffraction à l'interface matrice/pore**

On comprend aisément que ces phénomènes deviennent très complexes dans le cas de multi-réflexions au sein d'un seul pore et encore plus en considérant un matériau avec une distribution de pores. Les quantités d'énergie diffusée et leurs directions dépendent des caractéristiques du problème :

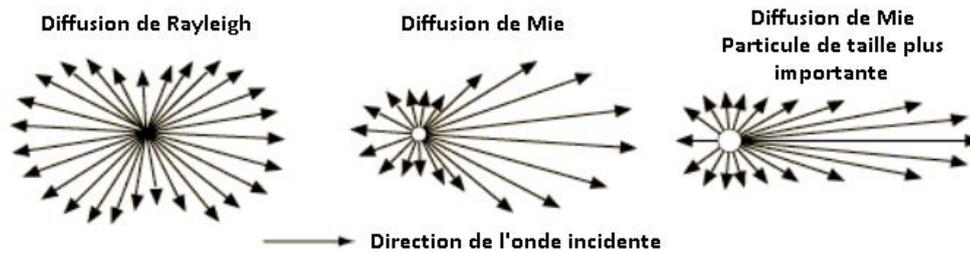
- la taille et la forme de l'hétérogénéité,
- le contraste d'indice optique entre l'hétérogénéité et la matrice.

Le paramètre de Mie [**Mie, 1908**] ou paramètre de taille  $x$ , défini comme suit permet de qualifier le régime de diffusion d'un pore sphérique en fonction de son diamètre  $d$  et de la longueur de la radiation incidente  $\lambda$ .

$$x = \frac{\pi d n}{\lambda_0} \quad (\text{Eq. 3 - 11})$$

En effet, en fonction de la valeur prise par  $x$ , il existe des approches simplifiées afin de déterminer les propriétés radiatives d'un matériau. Trois régimes de diffusion peuvent être identifiés [**Modest, 1993**] :

- si  $x \ll 1$ , la diffusion est de type Rayleigh : la particule étant de faible dimension par rapport à la longueur d'onde, elle est considérée comme « englobée » dans le champ électrique de l'onde et elle s'y comporte comme un dipôle qui rayonne dans toutes les directions de manière quasi-isotrope.
- si  $x$  est proche de 1, la diffusion présente une répartition spatiale qui peut être complexe et privilégie la propagation de l'onde selon certaines directions (**Figure 3-2**)
- si  $x \gg 1$ , les lois de l'optique géométrique peuvent être appliquées : l'hétérogénéité étant de grande dimension par rapport à la longueur d'onde, son rayon de courbure devient donc grand par rapport à  $\lambda$  et il est possible d'appliquer les lois de l'optique géométrique de Fresnel et Snell-Descartes pour calculer les fractions réfléchie et réfractée du champ incident.



**Figure 3-2 : Illustration des différents modes de diffusion**

### 3.2.2) Diffusion dépendante et indépendante d'une population de pores

En fonction de la quantité et des positions spatiales relatives des pores au sein d'un matériau, les phénomènes d'absorption et de diffusion de l'onde incidente peuvent être perturbés par la présence des pores situés à proximité. On parle de diffusion dépendante lorsque les phénomènes de diffusion d'un pore interagissent avec ceux ayant lieu au niveau du pore immédiatement voisin. Dans ce cas, le rayonnement incident au niveau d'un pore correspond à la somme du rayonnement incident primaire et ses rayonnements « secondaires » diffusés par les pores voisins. On parle de diffusion multiple.

Ainsi, le type de diffusion, dépendante ou indépendante, à une longueur d'onde donnée, va dépendre de deux paramètres :

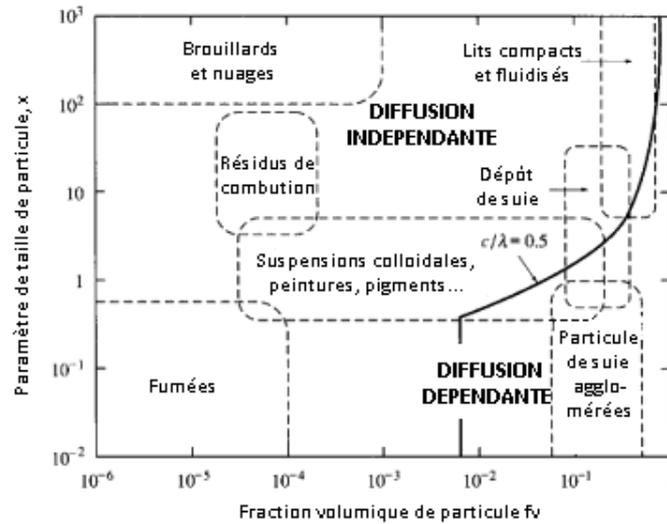
- la fraction volumique  $f_v$  des pores au sein du matériau,
- le rapport entre la distance inter-pore notée  $d_{pp}$  et la longueur d'onde  $\lambda$ .

La diffusion est considérée comme indépendante lorsqu'au moins une des deux conditions suivantes est satisfaite [Tien, 1987] :

- $f_v < 0.006$  et/ou  $\frac{d}{\lambda} > 0.5$

Le couple de coordonnées  $(f_v, d/\lambda)$  peut être remplacé par le couple  $(f_v, x)$  ( $x$  étant le paramètre de taille).

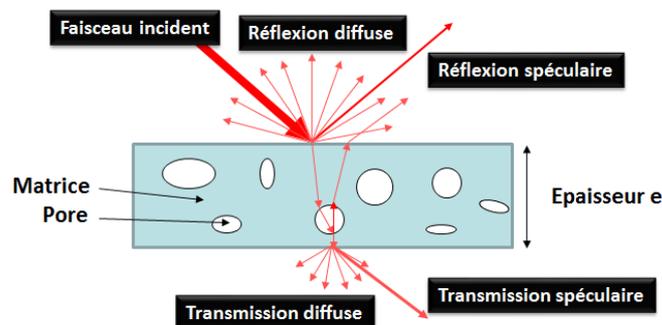
Ces deux régimes de diffusion ont été délimités plus précisément par [Tien, 1987] (Figure 3-3).



**Figure 3-3 : Cartographie des régimes dépendant et indépendant de diffusion en fonction de  $f_v$  et  $x$  [Tien, 1987]**

Les phénomènes locaux de diffusion sont responsables à l'échelle macroscopique des réflexions et transmissions dites diffuses (**Figure 3-4**). En effet, en fonction des caractéristiques de l'échantillon considéré (nature, microstructure, rugosité...), la réflectance et la transmittance peuvent être qualifiées de :

- spéculaires lorsque la propagation de l'onde électromagnétique s'effectue suivant une direction unique,
- diffuses lorsqu'un rayonnement incident selon une direction donnée est réfléchi ou transmis de la même manière dans toutes les directions,
- mixtes lorsque le rayonnement réfléchi et/ou transmis est diffusé dans toutes les directions avec toutefois une direction privilégiée pour laquelle l'intensité est plus importante.



**Figure 3-4 : Représentation de la réflexion et de la transmission diffuses d'un matériau poreux**

### 3.3) Mise en équation et résolution des phénomènes radiatifs au sein d'un matériau semi-transparent

#### 3.3.1) Notions de luminance et d'émissivité spectrale

La luminance spectrale directionnelle  $L_\lambda(z, \vec{u})$  en un point  $z$  selon la direction  $\vec{u}$ , pour une surface élémentaire  $dA$ , correspond à la puissance rayonnée (ou flux radiatif)  $dQ_\lambda$  à travers l'unité de surface projetée perpendiculaire à la direction  $\vec{u}$  d'expression  $dA \cos\theta$ , dans l'angle solide  $d\Omega$  et dans l'intervalle spectral élémentaire centré sur  $\lambda$ .

$$L_\lambda(z, \vec{u}) = \frac{dQ_\lambda}{dA \cdot \cos\theta \cdot d\Omega \cdot d\lambda} \quad (\text{Eq. 3 - 12})$$

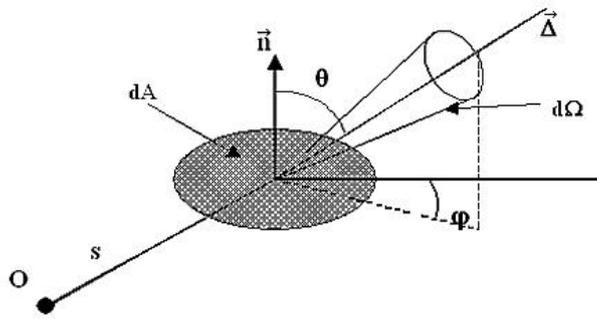


Figure 3-5 : Définition de la luminance spectrale directionnelle  $L_\lambda(z, \vec{u})$

La luminance totale  $L$  s'obtient en intégrant la luminance spectrale  $L_\lambda$ , sur tout le spectre de longueur d'onde.

$$L = \int_0^\infty L_\lambda d\lambda \quad (\text{Eq. 3 - 13})$$

Le flux élémentaire  $dQ_\lambda$  partant de la surface  $dA$  dans l'angle solide  $d\Omega$  centré sur la longueur d'onde  $\lambda$  selon la direction  $\vec{u}$  s'exprime par :

$$dQ_\lambda = L_\lambda \cdot \cos\theta \cdot dA \cdot d\Omega \cdot d\lambda \quad (\text{Eq. 3 - 14})$$

Afin de caractériser l'émission d'un corps opaque à une température  $T$ , on la compare généralement à l'émission d'un corps idéal, dit corps noir, à la même température. Le corps noir est un matériau idéal dont l'émission est isotrope et maximale pour toutes les longueurs d'onde. La luminance du corps noir est uniquement fonction de la température à laquelle il est porté et de la longueur d'onde considérée. Son expression est donnée par la loi de Planck [Planck, 1901] pour le cas d'une propagation dans le vide ( $\bar{m} = 1$ ):

$$L_{\lambda}^{\circ}(T) = \frac{2hc_0^2}{\lambda^5 \left[ \exp\left(\frac{hc_0}{\lambda kT}\right) - 1 \right]} \quad (\text{Eq. 3 - 15})$$

où  $h=6.626.10^{-34}$  J.s est la constante de Boltzmann,  $c_0=2.998.10^8$  m.s<sup>-1</sup> la célérité de la lumière dans le vide et  $k=1.3806.10^{-21}$  J.K<sup>-1</sup> la constante de Boltzmann.

La loi de Stefan-Boltzmann énonce quant à elle que le flux surfacique total émis par le corps noir  $Q_s^{\circ}$  (en W/m<sup>2</sup>) est proportionnel à la puissance quatrième de la température :

$$Q_s^{\circ}(T) = n^2 \sigma T^4 \quad (\text{Eq. 3 - 16})$$

où  $\sigma=5.67.10^8$  W.m<sup>-2</sup>K<sup>-4</sup> est la constante de Boltzmann et  $n$  l'indice de réfraction du milieu extérieur (supposé indépendant de la longueur d'onde)

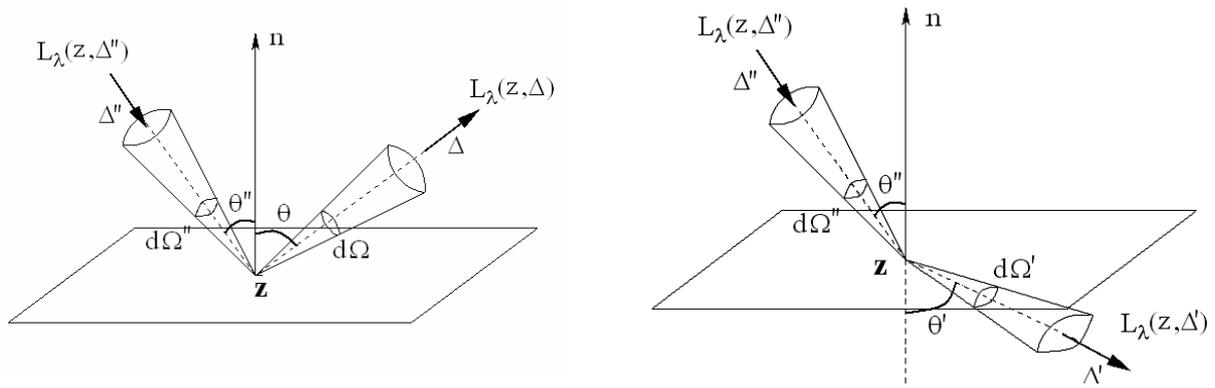
En réalité, les matériaux ne sont pas idéaux et se comportent donc différemment du corps noir du fait de leur nature physico-chimique et de leur état de surface. Ils émettent donc moins qu'un corps noir à  $T$  et  $\lambda$  données. Ainsi, on définit l'émissivité spectrale directionnelle d'une surface matérielle comme le rapport entre la luminance émise par cette surface et la luminance qu'émettrait un corps noir à la même température et à la même longueur d'onde.

$$\varepsilon_{\lambda}(T, \vec{u}) = \frac{L_{\lambda}(T, \vec{u})}{L^{\circ}(T, \lambda)} \quad (\text{Eq. 3 - 17})$$

### 3.3.2) Expression des réflectances et des transmittances

La BRDF (Bidirectional Reflection Distribution Function) ou réflectance directionnelle-directionnelle  $r_{\lambda}''(z, \vec{\Delta}'', \vec{\Delta})$ , respectivement la BTDF (Bidirectional Transmission Distribution Function)  $t_{\lambda}''(z, \vec{\Delta}'', \vec{\Delta}')$ , est le rapport entre la luminance réfléchie dans la direction  $\vec{\Delta}$ , respectivement la luminance transmise selon  $\vec{\Delta}'$ , en un point  $z$  d'une surface d'aire  $dA$ , et la densité de flux incidente de direction  $\vec{\Delta}''$  dans l'angle solide  $d\Omega''$ :

$$r_{\lambda}''(z, \vec{\Delta}'', \vec{\Delta}) = \frac{L_{\lambda}(z, \vec{\Delta})}{L_{\lambda}(z, \vec{\Delta}'') \cos\theta'' d\Omega''} \quad t_{\lambda}''(z, \vec{\Delta}'', \vec{\Delta}') = \frac{L_{\lambda}(z, \vec{\Delta}')}{L_{\lambda}(z, \vec{\Delta}'') \cos\theta'' d\Omega''} \quad (\text{Eq. 3 - 18})$$



**Figure 3-6 : Définition de la BRDF (à gauche) et de la BTDF (à droite)**

L'ensemble des BRDF et BTDF permet de connaître la répartition spatiale de l'énergie réfléchie et de l'énergie transmise.

La réflectance directionnelle hémisphérique  $r_\lambda^\Omega$  (ou RDH), respectivement la transmittance directionnelle hémisphérique  $t_\lambda^\Omega$  (ou TDH), est le rapport du flux réfléchi, respectivement transmis, par l'échantillon dans un angle solide  $2\pi sr$  au flux incident sur l'échantillon dans un angle élémentaire  $d\Omega_0$ .

$$r_\lambda^\Omega = \frac{\int_0^{2\pi} L(\theta, \Psi) \cos\theta d\Omega}{L_0 d\Omega_0 \mu_I} \quad t_\lambda^\Omega = \frac{\int_0^{2\pi} L(\theta, \Psi) \cos\theta d\Omega}{L_0 d\Omega_0 \mu_I} \quad \text{(Eq. 3 - 19)}$$

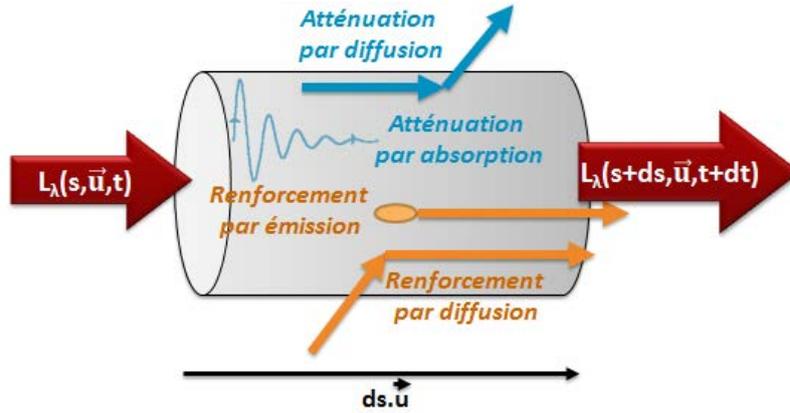
Ces grandeurs sont les intégrations des BRDF et BTDF sur les hémisphères avant et arrière de l'échantillon et décrivent les fractions globales réfléchies et transmises sans aucune information de répartition directionnelle. D'une manière générale, lorsqu'on parle de réflectance de la surface d'un échantillon, on parle de la réflectance directionnelle hémisphérique, mais en tout rigueur, il faut préciser l'angle solide d'incidence du rayonnement ainsi que l'angle solide de collecte de l'énergie réfléchie.

### 3.3.3) L'Equation du Transfert Radiatif (ETR)

#### 3.3.3.1) Bilan des flux radiatifs

La mise en place de l'équation régissant le transfert radiatif repose sur l'établissement d'un bilan des flux radiatifs entrant et sortant au sein d'un élément de volume élémentaire du matériau le long d'un chemin optique  $ds$  de direction  $\vec{u}$ .

Lors de la traversée d'un milieu semi-transparent, la luminance incidente subit des phénomènes antagonistes de renforcement et d'atténuation (**Figure 3-7**) :



**Figure 3-7 : Bilan des différents mécanismes de renforcement et d'atténuation du flux selon la direction  $\vec{u}$**

i) Atténuation du flux par absorption : Ce phénomène traduit la conversion de l'énergie électromagnétique en énergie thermique et est quantifié par le coefficient volumique spectral d'absorption  $K_\lambda$  (en  $m^{-1}$ ). L'atténuation de la luminance par absorption  $(dL_\lambda)_{abs}$  au sein d'un volume élémentaire de longueur  $ds$  s'exprime par :

$$(dL_\lambda)_{abs} = -K_\lambda \times L_\lambda(s, \vec{u}) \times ds \quad (\text{Eq. 3 - 20})$$

ii) Atténuation du flux par diffusion : Différents mécanismes imposent à la luminance de changer de direction à la rencontre d'une hétérogénéité au sein du matériau. A proximité ou au contact d'un pore, des phénomènes de diffraction, de réfraction, de réflexion et/ou d'interférence ont lieu et contribuent à atténuer ou au contraire à renforcer la luminance. L'atténuation de la luminance d'une onde  $(dL_\lambda)_{diff}$  se propageant suivant  $\vec{u}$  et dont la direction est déviée vers  $\vec{u}'$  s'exprime par la connaissance du coefficient volumique spectral de diffusion  $\sigma_{s\lambda}$  et par la relation suivante :

$$(dL_\lambda)_{diff} = -\sigma_{s\lambda} \times L_\lambda(s, \vec{u}) \times ds \quad (\text{Eq. 3 - 21})$$

En introduisant le coefficient d'extinction  $\beta_\lambda = K_\lambda + \sigma_\lambda$ , les termes d'atténuation du flux par absorption et par diffusion sont regroupés en une seule expression d'atténuation globale :

$$dL_\lambda^- = -\beta_\lambda \times L_\lambda(s, \vec{u}) \times ds \quad (\text{Eq. 3 - 22})$$

iii) Renforcement du flux par émission : En attribuant à chaque point du volume élémentaire une température  $T_s$ , le renforcement de la luminance par émission s'exprime par :

$$(dL_\lambda)_{em} = K_\lambda \times L_\lambda^\circ(T_s) \times n^2 ds \quad (\text{Eq. 3 - 23})$$

iv) Renforcement du flux par diffusion : Ce phénomène correspond à la déviation de la luminance se propageant selon une direction quelconque  $\vec{u}'$  vers la direction d'intérêt  $\vec{u}$ . La

fonction de phase  $p_\lambda(\vec{u}', \vec{u})$  quantifie ce phénomène et correspond à la probabilité qu'un rayonnement se propageant selon la direction  $\vec{u}'$  soit dévié vers la direction  $\vec{u}$ . L'expression du renforcement du flux par diffusion  $(dL_\lambda)_{diff+}$  est la suivante :

$$(dL_\lambda)_{diff+} = \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} \sigma_{s\lambda} \times p_\lambda(\vec{u}', \vec{u}) \times L_\lambda(s, \vec{u}') \times d\Omega' \times ds \quad (\text{Eq. 3 - 24})$$

L'équation de transfert radiatif est obtenue en sommant les différentes contributions précédentes sur l'élément de volume élémentaire de longueur  $ds$  entre les instants  $t$  et  $t + dt$  :

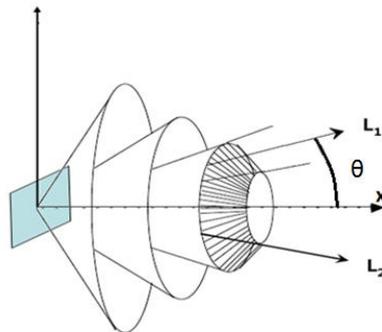
$$L_\lambda(s + ds, \vec{u}, t + dt) - L_\lambda(s, \vec{u}, t) = -\beta_\lambda L_\lambda(s, \vec{u}, t) ds + K_\lambda L_\lambda^\circ(Ts) n^2 ds + \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} \sigma_{s\lambda} p_\lambda(\vec{u}', \vec{u}) L_\lambda(s, \vec{u}', t) d\Omega' ds$$

<i>Luminance sortante</i>	<i>Luminance entrante</i>	<i>Atténuation globale</i>	<i>Flux émis</i>	<i>Flux diffusé</i>	<b>(Eq. 3 - 25)</b>
-------------------------------	-------------------------------	--------------------------------	------------------	---------------------	---------------------

### **3.3.3.2) Hypothèses simplificatrices de l'étude**

Dans le cadre de cette étude, les différentes caractérisations optiques du matériau sont réalisées à température ambiante. En effet, les temps très courts d'exposition au rayonnement ne vont pas induire une élévation significative de la température au sein du matériau lors de son utilisation. L'émission propre du milieu peut donc être négligée.

L'hypothèse de symétrie azimutale est souvent faite pour la facilité de résolution qu'elle apporte à l'ETR. En effet, en posant cette hypothèse, les variables deviennent indépendantes de l'angle azimutal  $\Psi$  et sont constantes sur tout cône de révolution d'axe x (**Figure 3-8**).



**Figure 3-8 : Illustration de l'hypothèse de symétrie azimutale L1=L2**

Bien que certaines hétérogénéités présentes au sein des matériaux projetés plasma soient orientées suivant certaines directions préférentielles, la dépendance angulaire ( $\theta$ ) des coefficients d'extinction et de diffusion sera négligée. Dans le cas contraire, le nombre de

paramètres à déterminer serait bien trop important. Cette hypothèse est rigoureusement vraie pour un milieu dont les hétérogénéités sont réparties aléatoirement dans l'espace. Cette approximation appliquée aux matériaux projetés plasma semble pertinente de par leur structure très complexe.

L'épaisseur optique  $\tau_\lambda$  et l'albédo  $\Omega_\lambda$  de l'échantillon du matériau considéré sont directement reliés aux coefficients d'extinction  $\beta_\lambda$  et de diffusion  $\sigma_\lambda$  ainsi qu'à l'épaisseur de l'échantillon  $e$  selon :

$$\tau_\lambda(e) = \beta_\lambda e \quad (\text{Eq. 3 - 26})$$

$$\Omega_\lambda = \frac{\sigma_\lambda}{\beta_\lambda} \quad (\text{Eq. 3 - 27})$$

Ces paramètres sont effectivement plus couramment utilisés pour décrire les propriétés radiatives d'un milieu. Afin d'alléger les notations, l'indice  $\lambda$  associé à chaque grandeur et rappelant leur caractère monochromatique sera volontairement omis. Enfin, le cosinus directeur  $\mu = \cos \theta$  est introduit.

En tenant compte de l'ensemble des hypothèses et des notations précédentes, [Moura, 1999] montre que l'équation (Eq. 3 - 25) peut être réécrit en régime stationnaire pour une géométrie unidimensionnelle comme suit :

$$\mu \frac{dL(\tau, \mu)}{d\tau} + L(\tau, \mu) = \frac{\Omega}{2} \int_{-1}^1 L(\tau, \mu') \times P(\mu', \mu) \times d\mu' \quad (\text{Eq. 3 - 28})$$

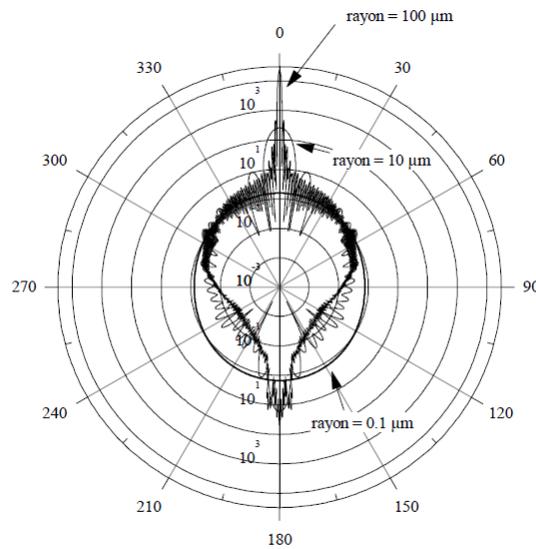
avec P la fonction de phase réécrite et exprimée en fonction de  $\mu$  et  $\mu'$

### 3.3.3.3) Fonctions de phase

Outre le fait que l'ETR est une équation intégral-différentielle, une difficulté supplémentaire de résolution est d'exprimer de manière pertinente la fonction de phase  $P(\mu', \mu)$ . Pour rappel, cette dernière quantifie la probabilité qu'un rayon soit diffusé de sa direction d'incidence  $\mu$  vers direction  $\mu'$ . Ce paragraphe s'appuie sur la revue bibliographique établie par [Moura, 1998] lors de ses travaux de thèse.

De manière générale, lorsque les tailles des hétérogénéités présentes sont faibles devant la longueur d'onde, la fonction de phase est relativement isotrope (fonction de phase de Rayleigh). Lorsque le paramètre de taille augmente, la fonction de phase commence à présenter des pics de diffusion. Ces effets sont observés **Figure 3-9** par [Moura, 1998] qui utilise les codes développés par [Dembele, 1997] pour tracer l'évolution des fonctions de

phase en fonction des tailles de particules sphériques d'alumine à partir de la théorie de Mie.



**Figure 3-9 : Diffusion d'une particule sphérique d'alumine pour plusieurs diamètres ( $n=1.754+8.4 \cdot 10^{-7}i$  et  $\lambda=3 \mu\text{m}$ ) [Moura, 1998]**

Pour résoudre ce problème, la littérature recense différents modèles de fonction de phase, avec peu de paramètres afin de simplifier la résolution.

Une première approche proposée par [Chu, 1955] consiste à approximer la fonction de phase par une série de polynômes de Legendre. En considérant un nombre de termes suffisamment grand, ce modèle permet d'approcher n'importe quelle fonction de phase.

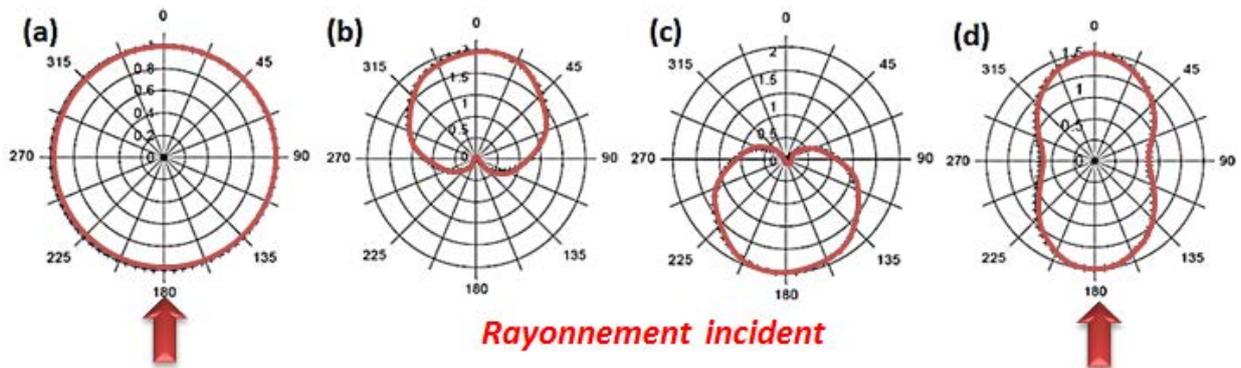
$$P(\mu', \mu) = \sum_{n=0}^N a_n P_n(\mu) P_n(\mu') \quad (\text{Eq. 3 - 29})$$

où  $a_0 = 1$  et les  $a_n$  sont les coefficients de Legendre d'ordre  $n$ , fonctions des caractéristiques du milieu et pouvant être calculés à partir de la théorie de Mie [Kerker, 1969], et les  $P_n$  sont les polynômes de Legendre d'ordre  $n$ . En pratique, seuls les premiers termes sont pris en compte [Özikik, 1973] (Figure 3-10):

- Dans le cas d'une diffusion isotrope, seul le premier terme de la série de Legendre est considéré ( $N = 0$ ) donc  $P_0(\mu', \mu) = 1$ .

- Dans le cas d'une diffusion linéaire anisotrope du premier degré, les deux premiers termes de la série de Legendre sont pris en compte ( $N=1$ ), soit  $P_1(\mu', \mu) = 1 + a_1 \mu \mu'$  et  $a_1$  est appelée facteur adimensionnel d'asymétrie appartenant à  $[-1; 1]$ . Si  $a_1 \in [0; 1]$ , la diffusion s'effectue préférentiellement vers l'avant et si  $a_1 \in [-1; 0]$ , cette dernière s'effectue préférentiellement vers l'arrière.

- Dans le cas d'une diffusion linéaire anisotrope du second degré, les trois premiers termes de la série de Legendre sont considérés ( $N = 3$ ) et donc  $P_2(\mu', \mu) = 1 + a_1\mu\mu' + \frac{1}{4}a_2(3\mu^2 - 1)(3\mu'^2 - 1)$ . Pour des milieux constitués de pores sphériques dont le diamètre est très faible devant les longueurs d'onde considérées,  $a_1 = 0$  et  $a_2 = 1/2$  et la fonction de phase est alors appelée fonction de Rayleigh.



**Figure 3-10 : Représentations de fonctions de phase obtenues à partir de séries de Legendre comportant des nombres de termes variables**  
**(a) Diffusion isotrope (1 seul terme) (b) Diffusion linéaire anisotrope vers l'avant (2 termes),**  
**(c) Diffusion linéaire anisotrope vers l'arrière, 2 termes (d) Diffusion de Rayleigh, 3 termes**  
*(Adapté de [Moura, 1998])*

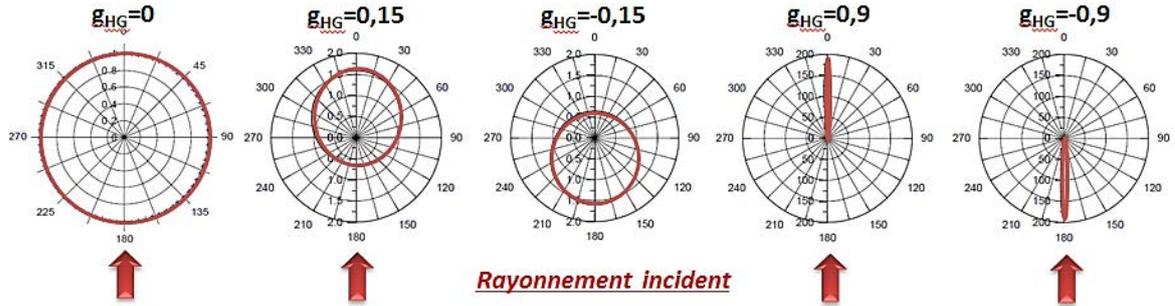
La modélisation d'une fonction de phase très pointue vers l'avant (cas de particules sphériques possédant un diamètre grand devant la longueur d'onde) ou vers l'arrière nécessite la somme de près d'une centaine de polynômes de Legendre, ce qui implique un nombre de paramètres important à déterminer et donc des temps de calcul importants. Cette approche est donc difficilement envisageable. [Potter, 1970] propose d'exprimer ce pic de diffusion vers l'avant, respectivement vers l'arrière, par une fonction de type Dirac  $\delta$  :

$$P_{\delta+}(\mu', \mu) = 2\delta(\mu - \mu'), \text{ respectivement } P_{\delta-}(\mu', \mu) = 2\delta(\mu + \mu') \quad (\text{Eq. 3 - 30})$$

[Henyey-Greenstein, 1941] propose dans le cas d'un milieu isotrope une fonction de phase définie à partir d'un unique paramètre  $g_{HG}$  appelée coefficient d'asymétrie. Cette dernière s'écrit :

$$P_{HG,\lambda}(\mu) = P_{HG} = \frac{1 - g_{HG}}{(1 + g_{HG}^2 - 2g_{HG}\mu)^{3/2}}$$

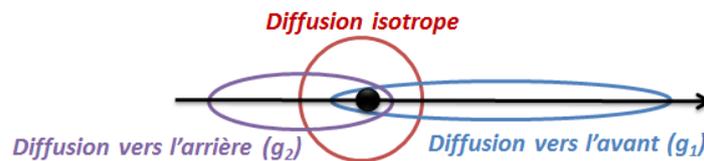
Lorsque  $0 < g_{HG} \leq 1$ , la diffusion est majoritairement dirigée vers l'avant. Lorsque  $-1 \leq g_{HG} < 0$ , la diffusion est majoritairement dirigée vers l'arrière. Enfin, si  $g_{HG} = 0$ , la diffusion est isotrope (Figure 3-11).



**Figure 3-11 : Illustration de la fonction de phase de Henyey et Greenstein pour différentes valeurs de  $g_{HG}$  (Adapté de [Moura, 1998])**

Pour simuler les spectres optiques des matériaux du type laine de verre [Uny, 1986], mousses de carbone ou les fibres de silice, [Nicolau, 1994] remarque que la fonction de phase d’Henyey et Greenstein implique des erreurs relativement importantes de par sa simplicité. Ce dernier a donc modifié ce modèle afin de combiner une diffusion très pointue vers l’avant avec un phénomène de rétrodiffusion en utilisant une combinaison linéaire de deux fonctions d’Henyey et Greenstein ( $P_{HG1,g1}$  et  $P_{HG2,g2}$ ). Une fonction de phase isotrope a aussi été ajoutée pour changer l’allure de la fonction de phase dans la région normale à la direction du rayonnement (Figure 3-12).

$$P_{Nicolau}(\mu, \mu') = f_2 \left( f_1 P_{HG1,g1}(\mu', \mu) + (1 - f_1) P_{HG2,g2}(\mu', \mu) \right) + (1 - f_2) \quad (\text{Eq. 3 - 31})$$



**Figure 3-12 : Composition de la fonction de phase de Nicolau [Nicolau, 1994]**

Les paramètres  $g_1$ ,  $f_1$  et  $f_2$  varient entre 0 et 1 et le paramètre  $g_2$  entre -1 et 0. Le paramètre  $f_1$  pondère la contribution du pic vers l’avant et celle du pic vers l’arrière.  $f_2$  pondère l’effet d’anisotropie et l’effet d’isotropie. Dans ce cas, la fonction de phase est donc déterminée par 4 paramètres.

Dans ses travaux, [Milandri, 2000] reprend la fonction de phase proposée par [Nicolau, 1994] et l’adapte en y ajoutant la contribution d’une fonction de type Lorentz afin de mieux représenter la fonction de phase adaptée à la théorie de Mie.

$$P_{Milandri}(\mu, \mu') = (1 - f_3) P_{Nicolau}(\mu, \mu') + f_3 P_{Lorentz}(\mu, \mu') \quad (\text{Eq. 3 - 32})$$

$$\text{avec } P_{Lorentz,\lambda}(\mu, \mu') = \frac{1}{\pi} \frac{g_{Lorentz}}{g_{Lorentz}^2 - (\theta' + \theta)^2} \quad (\text{Eq. 3 - 33})$$

Le facteur  $f_3$  ( $0 < f_3 \leq 1$ ) pondère le poids de la fonction de Nicolau par rapport à celle de Lorentz. Ce modèle de fonction de phase est déterminé par 6 paramètres.

### 3.3.4) Résolution de l'équation du transfert radiatif

#### 3.3.4.1) Méthodes de résolution numérique

L'ETR peut être résolue de manière exacte uniquement pour des cas théoriques très simples. Afin de résoudre le problème appliqué à un matériau réel, il devient incontournable de recourir à des méthodes numériques. Ce paragraphe présente de manière succincte les différentes approches pour résoudre numériquement l'ETR en s'appuyant sur l'ouvrage de Modest [Modest, 1993] et les travaux de thèse de [Feldheim, 2002] et [Kaemmerlen, 2009]. La méthode dite de Monte Carlo (1944) est une méthode statistique qui consiste à suivre le devenir d'un très grand nombre de photons en interaction avec le matériau depuis leurs émissions jusqu'à leurs absorptions ou transmissions. Ces derniers peuvent également être réfléchis ou diffusés. Ces différents phénomènes sont déterminés de manière probabiliste en tenant compte des propriétés radiatives du matériau.

La méthode des zones, introduite pour la première fois par Hottel en 1958 [Hottel, 1958], est basée sur l'établissement et la résolution d'un bilan radiatif effectué sur un petit élément de volume. C'est le premier modèle à prendre réellement en compte le transfert radiatif qui a été jusqu'alors négligé devant les autres transferts de chaleur. Chaque élément de volume est supposé isotherme et la précision des résultats obtenus dépend du nombre d'éléments de volume considérés.

Afin de travailler directement sur l'ETR, les premiers travaux proposent de réaliser des approximations fortes pour l'expression du champ de luminance. La méthode dite des harmoniques sphériques (1917) consiste à approximer la distribution angulaire de la luminance par une série d'harmoniques sphériques tronquée à N termes. L'ETR devient un système d'équations aux dérivées partielles, qui peut être résolu par exemple par une méthode des différences finies après discrétisation spatiale. L'approximation de Rosseland (1936) consiste à modéliser les transferts radiatifs par un simple terme de diffusion. Le flux radiatif s'écrit ainsi sous la forme d'un gradient type Fourier. Cette hypothèse permet de résoudre le transfert radiatif plus simplement, mais repose sur des conditions de validité qui en limitent fortement le domaine d'applicabilité.

Plus récemment, des méthodes de résolution plus précises ont vu le jour et sont aujourd'hui très pertinentes eu égard à l'évolution de la puissance de calcul. Ces dernières sont listées ci-dessous :

La méthode des flux consiste à discrétiser de manière angulaire le domaine d'étude et la luminance est considérée uniforme dans chacun des angles solides ainsi délimités. Le modèle le plus simple est le modèle à deux flux qui considère un bilan de luminance dans la direction de propagation du rayonnement incident et dans le sens inverse. En augmentant le nombre d'angles solides considérés, on définit les modèles à 4 et à 6 flux.

La méthode des ordonnées discrètes [Chandrasekhar, 1960] est une méthode des flux considérant un nombre important de directions discrètes. L'intégrale directionnelle du terme de diffusion de l'ETR est remplacée par une formule de quadrature d'ordre N. Un système d'équations différentielles linéaires 1D couplant les luminances dans toutes les directions de la discrétisation angulaire. Ce système peut alors être résolu par une méthode aux différences finies après discrétisation spatiale.

La méthode matricielle consiste à écrire le système à résoudre sous la forme d'un système matriciel. Cette méthode a été utilisée par [Jeandel, 1993] sur des isolants fibreux en silice ou encore par [Kaemmerlen, 2009] sur des mousses de polystyrène et des fibres de bois. Stable numériquement et validée au LEMTA sur des cas de la littérature, cette méthode sera utilisée pour notre étude et fait l'objet d'une présentation plus détaillée en **annexe A**.

Enfin, nous citerons deux méthodes parmi celles faisant l'objet des développements les plus récents.

La méthode des volumes finis subdivise le domaine de travail en volumes élémentaires dits volumes de contrôle. L'ETR est ensuite intégrée sur chaque volume de contrôle et pour chaque direction discrète considérée. Les intégrales volumiques ainsi obtenues sont transformées en intégrales de surfaces (théorème de Green-Ostrogradski). Les termes de flux sont estimés à travers les surfaces délimitant chaque volume de contrôle et le second terme de l'ETR est évalué à partir des propriétés du milieu au centre du volume. Cette méthode conservative permet d'obtenir un bilan de luminance exact pour chaque direction discrète considérée.

La méthode des transferts directs, [Shah, 1979], est une combinaison des méthodes multiflux, des zones et de Monte-Carlo. L'espace est divisé en volumes élémentaires dont les propriétés radiatives et la température sont considérées uniformes et les frontières sont

discrétisées en éléments de surface. Par le suivi du parcours de paquets de photons, la luminance associée à un volume donné et dans une direction est qu'un paquet de photons entre dans ce volume et dans cette direction.

### 3.3.4.2) Identification des propriétés optiques par inversion de l'ETR

La méthode dite « inverse » ou « d'identification » permet de déterminer les propriétés radiatives d'un matériau ( $\tau_\lambda$ ,  $\Omega_\lambda$  et  $P_\lambda$ ) à partir des mesures expérimentales de réflectances et transmittances bidirectionnelles et/ou hémisphériques obtenues par spectroscopie ( $r_\lambda^\Omega$ ,  $t_\lambda^\Omega$ ,  $r_\lambda''(z, \vec{\Delta}'', \vec{\Delta})$ ,  $t_\lambda''(z, \vec{\Delta}'', \vec{\Delta}')$ ). De nombreux travaux portant sur l'utilisation de méthodes inverses appliquées à des milieux fibreux ont été réalisés au sein du LEMTA. Ainsi, pour de plus amples informations sur ces méthodes, le lecteur peut se référer aux thèses de [Nicolau, 1994], [Milandri, 2000], ou encore de [Kamdem Tagne, 2008]. [Kaemmerlen, 2009] s'intéresse entre autres à des milieux poreux de type mousse XPS.

La méthode inverse a pour objectif de déterminer les propriétés radiatives d'un matériau. L'idée générale consiste à minimiser l'écart quadratique moyen entre les grandeurs mesurées expérimentalement et celles calculées numériquement par résolution de l'ETR, ou encore à minimiser pour chaque longueur d'onde la fonction F suivante :

$$F = \int_{\mu=0}^1 [t_{\lambda,th}''(e, \mu_1, \mu) - t_{\lambda,exp}''(e, \mu_1, \mu)]^2 d\mu + \int_{\mu=-1}^0 [r_{\lambda,th}''(e, \mu_1, \mu) - r_{\lambda,exp}''(E, \mu_1, \mu)]^2 d\mu \quad (\text{Eq 3 -33})$$

Où  $\mu_1$  est la direction du rayonnement incident ( $\mu_1 \approx 1$ ),  $t_{\lambda,th}''$  et  $r_{\lambda,th}''$  sont respectivement les BTDF et BRDF calculées numériquement par résolution de l'ETR,  $t_{\lambda,exp}''$  et  $r_{\lambda,exp}''$  sont les BTDF et BRDF mesurées expérimentalement et  $e$  l'épaisseur de l'échantillon

Connaissant par mesures spectroscopiques N grandeurs expérimentales  $x_{exp}$ , l'objectif est de déterminer N paramètres  $p_i$  décrivant les propriétés radiatives du matériau. Ces paramètres sont calculés afin que l'écart relatif entre les valeurs calculées  $x_{th}(p_i)$  et les valeurs expérimentales  $x_{exp}$  soit nul. Il s'agit de résoudre un système non linéaire de N équations à N inconnues du type :

$$F_i(p_i) = 1 - \frac{f_{th,i}(p_i)}{f_{exp}(p_i)} = 0 \text{ pour } 1 < i < N \quad (\text{Eq. 3 - 34})$$

Une autre manière de poser ce problème est de chercher le minimum de la fonction suivante :

$$F = \sum_i (F_i(p_i))^2 \quad \text{Eq. (3 – 35)}$$

Plusieurs méthodes pour résoudre ce problème de minimisation peuvent être utilisées. Kaemmerlen a montré la pertinence d'une méthode basée sur le formalisme de la minimisation au sens des moindres carrés nommée Lsqcurvefit en référence à la fonction de minimisation Matlab utilisé dans cet outil de calcul. La précision des informations sur la détermination de la fonction de phase recueillies par cette méthode dépend du nombre de grandeurs qui peuvent être mesurées par l'expérience. Par exemple, la fonction de phase de Milandri explicitée en 2.3.3 est fonction de 6 paramètres. Pour que le problème soit soluble, c'est-à-dire pour que ces 6 paramètres et l'épaisseur optique  $\tau$  et l'albédo  $\Omega$  puissent être évalués, il est nécessaire de procéder à au moins 8 mesures expérimentales. Pour certains types de matériaux relativement absorbants, il est difficile de recueillir un signal exploitable en transmission bidirectionnelle, et le nombre de données expérimentales est insuffisant. Il est alors nécessaire de modéliser la fonction de phase très simplement, comme par une fonction isotrope par exemple. Généralement, la RDH, la TDH et la réflexion (ou transmission) spéculaire d'un échantillon sont mesurables, ce qui permet d'utiliser le modèle d'Henyey et Greenstein pour modéliser la fonction de phase et d'avoir une idée du sens de diffusion en fonction de la valeur du coefficient d'asymétrie  $g_{HG}$  calculée.

### 3.3.4.3) Résolution de l'ETR par méthode directe – Exemple de la théorie de Mie

La méthode dite « directe » ou « prédictive » a pour objectif de prédire les spectres de réflectance et transmittance d'un matériau connaissant son indice optique complexe  $\bar{m}$ . La difficulté de cette méthode est de choisir le coefficient d'extinction  $\beta$ , l'albédo  $\Omega$  ainsi que la fonction de phase adaptée à la microstructure du matériau. Le nombre de situations pour lesquelles il existe une solution exacte est très limité.

La plus connue est la solution de Mie [Mie, 1908] qui s'intéresse à l'interaction entre une onde électromagnétique plane de longueur d'onde  $\lambda$  et une particule sphérique et homogène de rayon  $r_p$  et d'indice optique complexe  $\bar{m}_p$  plongée dans un milieu hôte non absorbant d'indice  $\bar{m}_h$ .

Mie résout ce problème de façon analytique par un développement complexe des équations de Maxwell. La théorie qui porte son nom permet de calculer les sections efficaces de

diffusion et d'extinction et sa fonction de phase de diffusion pour une particule en utilisant les seuls paramètres d'entrée suivants :

- le contraste d'indice  $\bar{m} = \frac{\bar{m}_p}{m_h}$
- le paramètre de Mie  $x = \frac{2\pi r_p}{\lambda}$

Pour avoir accès aux coefficients d'extinction et de diffusion du matériau, il est nécessaire de considérer une population de pores sphériques dont la distribution en taille est définie par  $g(r)$ . L'ensemble de ces pores induit une porosité volumique globale  $f_v$ . En sommant les contributions de chacune des hétérogénéités (diffusion indépendante), il est possible de connaître de manière itérative le champ de luminance en tout point et donc de calculer les spectres de réflectance et de transmittance du matériau.

La théorie de Mie montre rapidement ses limites dans le cas de matériaux complexes. Par exemple, [Lallich, 2009] ne parvient pas à prédire de manière satisfaisante les propriétés radiatives d'agrégats de silice nanoporeuse par cette théorie. Il met en cause l'hypothèse forte de sphéricité des particules pour expliquer les écarts constatés entre spectres expérimentaux et simulés.

### 3.3.5) Résolution des équations de Maxwell par Méthode FDTD

Afin de pallier les difficultés associées à l'évaluation des propriétés radiatives, étape préalable à celle de résolution de l'ETR, certaines méthodes ont été développées pour résoudre les équations de Maxwell, évitant ainsi tout recours à l'ETR. Sans les détailler, on peut citer les méthodes de champ nul (ou T-matrix) les méthodes de sources directes comme la Multiple Multipole Method (MMP) [Hafner, 1990] ou la DSM développé par [Eremin, 1993], les méthodes surfaciques et volumiques basées sur les fonctions de Green [Jung, 2008], [Chaumet, 1998], [Loke, 2010] ou encore la méthode FDTD (Finite Difference Time Domain).

Les méthodes surfaciques, très efficaces pour résoudre des problèmes avec des particules ayant des surfaces courbes régulières, trouvent rapidement leurs limites dans le cas de particules concaves ou très allongées.

Les méthodes volumiques, telle que la méthode FDTD (ou encore méthode des différences finies dans le domaine temporel) permettent d'approcher numériquement les solutions des équations de Maxwell au sein d'un matériau dont la loi de dispersion et la microstructure sont connues. Nous avons choisi d'utiliser cette méthode car elle a pour avantage de pouvoir

considérer tout type de milieu (diélectrique, métallique...) et des formes quelconques de diffuseur sans imposer de forme pour l'expression des champs électriques et magnétiques. La seule limite est la finesse du maillage imposée au minimum de  $\lambda/20$  pour avoir convergence du calcul. Ainsi, en fonction de la puissance de calculs des machines utilisées, la taille du domaine représentant le matériau peut-être limitée. De plus, la résolution dans le domaine temporel suivi d'une transformée de Fourier permet d'obtenir les résultats de calcul sur une large gamme spectrale à partir d'une source d'excitation impulsionnelle, contrairement aux autres méthodes où un calcul pour chaque longueur d'onde souhaitée est nécessaire.

Le principe de la méthode de résolution est d'approcher les dérivées partielles spatiales et temporelles apparaissant dans les équations de Maxwell par des différences finies centrées.

[Yee, 1966] propose un schéma permettant de surmonter les difficultés induites par le couplage des champs électrique  $\vec{E}$  et magnétique  $\vec{H}$  entre eux. Ainsi, en décalant les composantes du champ électrique et du champ magnétique d'un demi-pas spatial, il est possible de calculer ces derniers de manière alternative et itérative à des multiples pairs (pour le champ électrique) et impairs (pour le champ magnétique) du demi-pas temporel.

Afin d'illustrer la technique de discrétisation des dérivées partielles par la méthode des différences finies, considérons une fonction  $f(x, y, z, t)$  dérivable en temps et en espace. On considère un maillage spatial tel que  $x_i = i\Delta x$ ,  $y_j = j\Delta y$  et  $z_k = k\Delta z$  et une discrétisation temporelle tel que  $t_n = n\Delta t$ . Il est alors possible d'exprimer la discrétisation de la dérivé partielle de la fonction  $f$  par rapport à la variable  $x$  au point  $x_i$  en combinant les développements limités de Taylor aux positions  $x_{i-1/2}$  et  $x_{i+1/2}$  au temps  $t_n$ .

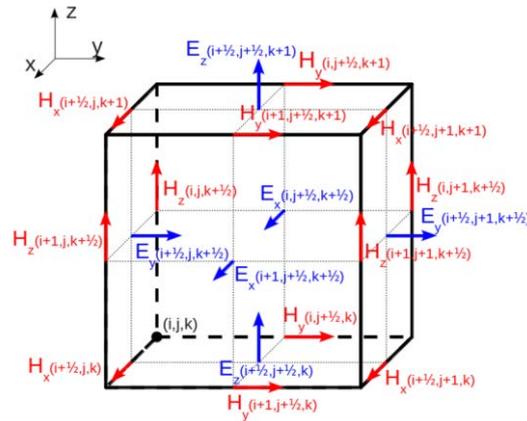
$$\frac{\partial f}{\partial x}(i\Delta x, j\Delta y, z\Delta z, n\Delta t) = \frac{f_{i+\frac{1}{2},j,k}^n - f_{i-\frac{1}{2},j,k}^n}{\Delta x} + O[(\Delta x)^2] \quad (\text{Eq. 3 - 34})$$

Ce développement par la méthode des différences finies est dit centré et précis au second ordre. Les dérivées partielles de la fonction  $f$  par rapport aux autres variables d'espace et de temps sont obtenues selon le même schéma.

Ce schéma permet de réécrire, de discrétiser les équations de Maxwell puis de calculer à chaque pas de temps, les valeurs des différentes composantes du champ électromagnétique à leurs nœuds respectifs définis par la cellule de Yee (**Figure 3-13**). Pour l'exemple, prenons

le cas de l'équation de Maxwell-Faraday (Eq. 3 - 5) après développement du rotationnel propre à la direction de propagation, projetée sur l'axe x :

$$\varepsilon \frac{\partial E_x}{\partial t} = \frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} \quad (\text{Eq. 3 - 35})$$



**Figure 3-13 : Cellule de Yee**

On obtient la discrétisation suivante en appliquant l'algorithme de Yee :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{i,j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2}} \left( E_{x_{i,j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2}}}^{n+\frac{1}{2}} - E_{x_{i,j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2}}}^{n-\frac{1}{2}} \right) \\ = \frac{\Delta t}{\Delta y} \left[ H_{z_{i,j+1,k+1/2}}^n - H_{z_{i,j,k+1/2}}^n \right] - \frac{\Delta t}{\Delta z} \left[ H_{y_{i,j+1/2,k+1}}^n - H_{y_{i,j+1/2,k}}^n \right] \end{aligned} \quad (\text{Eq. 3 - 36})$$

Le décalage d'un demi-pas spatial se comprend lorsqu'on observe la position de chacune des composantes au sein de la cellule de Yee. Le calcul alternatif du champ électrique et du champ magnétique implique le décalage d'un demi-pas observé dans la relation Eq 3 -36.

Cette méthode numérique basée sur les différences finies explicites peut être instable si certains critères concernant les discrétisations spatiale et temporelle ne sont pas respectés. Le pas de temps utilisé pour le calcul doit être inférieur au temps mis par l'onde pour se propager d'une cellule à l'autre. Ce critère se traduit par la condition dite de Courant-Friedrich-Levy :

$$\Delta t < \frac{1}{c \sqrt{\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} + \frac{1}{\Delta z^2}}} \quad (\text{Eq. 3 - 37})$$

avec c la célérité de la lumière dans le vide

La zone de champ proche est défini par une distance d'observation du champ diffusé par une très faible devant la longueur d'onde. Le modèle FDTD fournit ainsi les différentes composantes des champs électriques et magnétiques en tout point du domaine de calcul,

c'est-à-dire exclusivement en zone de champ proche. Afin d'obtenir les valeurs des champs à longue distance, il est nécessaire de réaliser une transformation champ proche/champ lointain, dite Near Field to Far Field Transformation (NFTFF).

Dans le cas d'un milieu semi-infini (ici infini transversalement selon x et y), la solution la plus simple pour effectuer une transformation champ proche/champ lointain est d'utiliser la décomposition du champ en spectre d'ondes planes. Cette décomposition est réalisée dans un plan situé au-dessus de l'échantillon pour obtenir le champ réfléchi et en-dessous pour obtenir le champ transmis. Dans la pratique cette décomposition consiste simplement à réaliser la transformée de Fourier 2D du champ dans le plan. Dans le plan  $z=0$ , on peut écrire :

$$\vec{E}(\omega, \vec{k}, z_0) = \iint \vec{E}(\omega, \vec{r}, z_0) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{Eq. 3 - 41})$$

A chaque vecteur d'onde  $K$  est associé une onde plane dont la direction de propagation correspond aux angles  $\theta$  et  $\varphi$  tels que

$$\vec{k}(\theta, \Phi) = |k|. (\cos\Phi \sin\theta \vec{e}_x + \sin\Phi \sin\theta \vec{e}_y) \quad (\text{Eq. 3 - 42})$$

Partant du spectre d'onde plane en coordonnées cartésiennes, il faut obtenir la répartition du champ lointain en coordonnées sphériques selon deux polarisations orthogonales  $F_\theta$  et  $F_\phi$  données par :

$$F(\omega, \theta, \Phi) = \begin{cases} F_\theta(\omega, \theta, \Phi) = (\cos\Phi e_x + \sin\Phi e_y) E(\omega, K, z_0) \\ F_\phi(\omega, \theta, \Phi) = (-\sin\Phi \cos\theta e_x + \cos\Phi \cos\theta e_y) E(\omega, K, z_0) \end{cases} \quad (\text{Eq. 3 - 43})$$

On peut alors obtenir l'intensité totale réfléchie ou transmise en intégrant la somme du module carré de  $F_\theta$  et  $F_\phi$  :

$$I \propto \iint |F_\theta(K)|^2 + |F_\phi(K)|^2 dK \quad (\text{Eq. 3 - 44})$$

Dans la pratique, le spectre est discrétisé. Ce dernier est obtenu par transformée de Fourier d'un champ lui-même discrétisé et l'intégrale double se ramène à une simple double sommation. L'intensité incidente est donnée par :

$$I \propto \iint |E_i(K)|^2 dK = \iint |E_i(x, y)|^2 dx dy \quad (\text{Eq. 3 - 45})$$

où l'on a utilisé l'égalité de Parseval-Plancherel. L'intégrale se ramène là encore à une double sommation dont l'expression est très simple puisque le champ incident est une onde plane incidente selon z et donc constante dans le plan  $z=cte$ . On a donc :

$$I_0 \propto N_x N_y |E_i|^2 \quad (\text{Eq. 3 - 46})$$

Finalement l'intensité réfléchie (ou transmise) hémisphérique s'écrit :

$$R^n = \frac{I}{I_0} \quad (\text{Eq. 3 - 47})$$

### 3.4) Paramètres influents sur le comportement optique des matériaux poreux semi-transparents

Malgré le fait que peu de travaux sont à l'heure actuelle recensés dans la littérature concernant les propriétés radiatives des dépôts projetés plasma, et notamment dans le domaine des courtes longueurs d'onde, il est à noter que plusieurs thèses publiées ces dernières années abordent cette problématique dans le domaine de l'infrarouge. Pour illustrer les propos à suivre, nous nous appuyons entre autres sur les travaux de [Rozenbaum, 1999], [Robin-Carillon, 2007] et [Debout, 2007]. Ces derniers s'accordent sur l'intérêt de coupler étude expérimentale et simulation numérique pour comprendre l'influence des différents paramètres sur le comportement optique d'un matériau.

[Rozenbaum, 1999] s'intéresse à l'influence de la texture sur l'émissivité spectrale de l'alumine poreuse élaborée par frittage à haute température. En couplant analyses expérimentales par spectroscopie et simulation, ce dernier met en relief les paramètres clés pour l'étude de ces phénomènes : l'épaisseur optique du matériau, la microstructure et les propriétés optiques intrinsèques de la matrice (indice  $n$  et  $k$ ). Afin de modéliser les phénomènes radiatifs, une reconstruction tridimensionnelle de la structure de l'échantillon a été réalisée et une étude statistique de lancer de rayons via la méthode Monte Carlo a été choisie. L'auteur attire l'attention sur une hypothèse très forte qu'il pose pour mener à bien ses simulations (hypothèse d'optique géométrique pour le suivi des rayons) et invite à explorer les régimes de diffusion de Mie et de Rayleigh.

[Robin-Carillon, 2007] réalise entre autres l'étude de l'émission infrarouge de céramiques projetées plasma à hautes températures appliquées aux barrières thermiques en couplant propriétés radiatives et conduction thermique. Le code de calcul à deux dimensions tente de prendre en compte la structure lamellaire des dépôts par ajout de pores de forme elliptique. L'ETR est ensuite résolue par une méthode des ordonnées discrètes. Cette simulation permet de rendre correctement le comportement radiatif des matériaux dans l'infrarouge et montre une nouvelle fois l'influence de la porosité sur le comportement radiatif des matériaux.

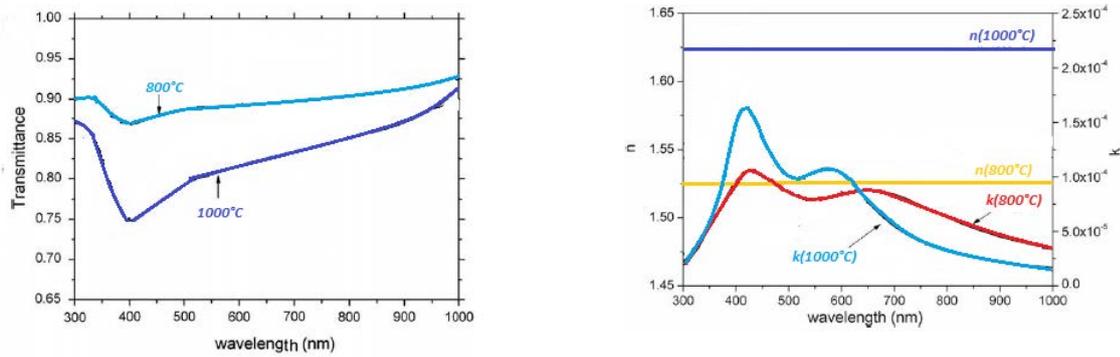
[**Debout, 2007**] étudie l'influence microstructurale et physico-chimique de dépôts plasma de zirconite yttrée sur les propriétés optiques. Ce dernier met en évidence l'influence des paramètres plasma en les reliant aux spectres de réflectance des échantillons. Il s'intéresse également à l'effet de la sous-stœchiométrie en oxygène des dépôts après projection et montre qu'un recuit est nécessaire pour retourner à la stœchiométrie attendue et ainsi augmenter les propriétés de réflectances. Après une étape d'homogénéisation de l'indice optique complexe du matériau poreux, l'auteur utilise une méthode à 2 flux (type Kubelka-Munk) et à 4 flux (type Gousbet-Maheu) pour inverser l'ETR et identifier les coefficients d'absorption et de diffusion du matériau.

Dans la suite de cette partie, certains résultats obtenus par ces auteurs seront détaillés ainsi que ceux provenant de différents travaux effectués sur des matériaux poreux semi-transparents autres que ceux issus de la projection plasma.

#### **3.4.1) Influence de la composition chimique du matériau**

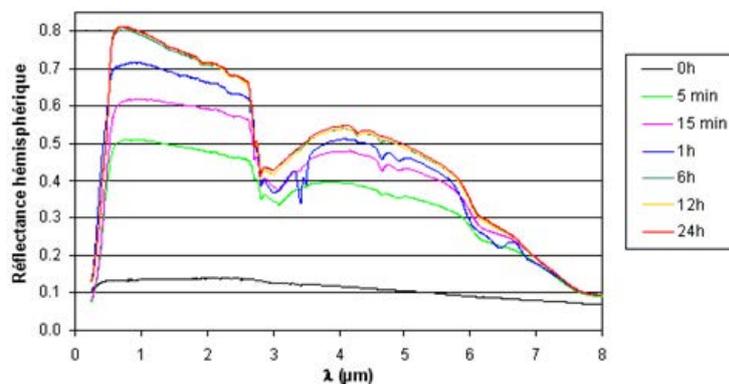
Le comportement en réflectance et en transmittance d'un matériau est évidemment lié son indice optique complexe  $\bar{m} = n - jk$ . La relation de Fresnel (**eq 3-9**) introduite dans le paragraphe **1.3** permet en optique géométrique de déterminer de manière théorique la réflectivité à l'interface entre l'air et un matériau (cas d'une interface pore/matrice lisse en regard de la longueur d'onde). Si on considère un matériau très peu absorbant, on en déduit que la réflectivité augmente lorsque l'indice de réfraction  $n$  de la matrice augmente. [**Cabannes, 1973**] vérifie cette affirmation de manière expérimentale. De plus, comme abordé dans le paragraphe 1.3, la valeur de l'indice d'extinction de la matrice conditionne l'absorption plus ou moins importante du rayonnement lors de sa propagation.

Ainsi, tous les paramètres susceptibles de modifier l'indice complexe du matériau impactent directement ses propriétés optiques. Par exemple, [**Marsal, 2009**] observe que des films d'alumine mis en forme par anodisation et traités thermiquement à différentes températures possèdent des indices optiques différents. Il relie cette différence de propriétés optiques à la présence de phases cristallographiques différentes en fonction de la température de traitement thermique. A partir de 1000°C, la phase alpha de l'alumine commence à cristalliser et l'indice d'extinction augmente pour une longueur d'onde de 400 nm. L'auteur montre ainsi que l'alumine gamma absorbe moins dans le proche UV que l'alumine alpha (**Figure 3-14**).



**Figure 3-14 : (a) Spectre de transmission et (b) Indice de réfraction  $n$  et indice d'extinction  $k$  de films nanoporeux d'alumine traités à 800 et 1000°[Marsal, 2009]**

[Debout, 2007] étudie l'influence microstructurale et physico-chimique de dépôts plasma de zirconie yttrée sur les propriétés optiques. Il s'intéresse, entre autres, à l'effet de la sous-stœchiométrie en oxygène des dépôts après projection et montre qu'un recuit à 500°C est nécessaire pour retourner à la stœchiométrie attendue et ainsi augmenter le pouvoir réflecteur de la surface des matériaux (Figure 3-15). En effet, plus le temps de recuit est long, plus la reprise en oxygène est importante et meilleure est la réflectance des dépôts. On en déduit donc que la sous-stœchiométrie en oxygène des dépôts modifie de manière significative l'indice optique des matériaux. Cette modification se traduit visuellement par une teinte plus ou moins sombre des revêtements.



**Figure 3-15 : Evolution de la réflectance directionnelle hémisphérique de dépôts d'YSZ en fonction du temps de recuit à 500 °C sous air [Debout, 2007]**

[Seok, 2011] observe également ce phénomène de sous-stœchiométrie plus ou moins marqué sur des dépôts d'oxyde d'yttrium  $\text{Y}_2\text{O}_3$  mis en forme par APS en fonction des paramètres d'élaboration (Figure 3-16). Même si l'auteur ne mesure pas les propriétés optiques des revêtements, il apparaît clairement des différences de teintes de ses échantillons, et il est évident que les échantillons les plus sombres sont les plus absorbants dans le visible.

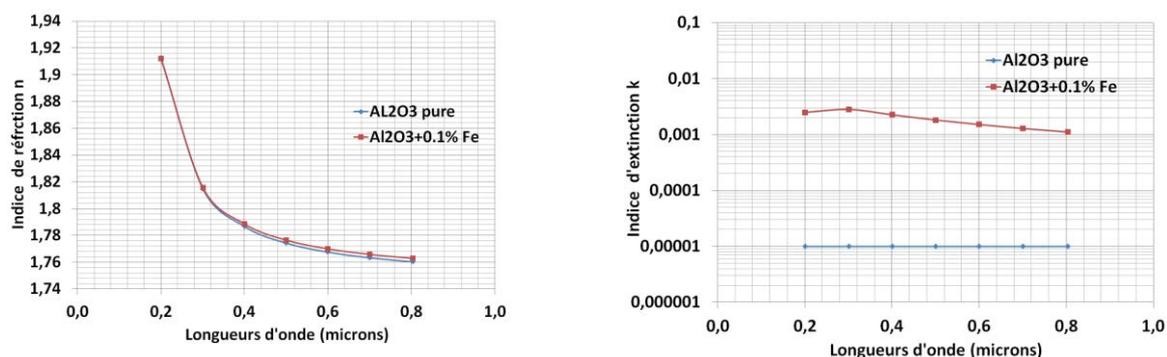
	V	A	Ar (l/min)	H <sub>2</sub> (l/min)	Spray distance (mm)	Powder feed rate(g/min)	Powder charac.	Chamber environment	Visual aspect	BSAF * (%)
Exp. No. 0	50	750	36	4	120	10	Granular Mixed	Air		17
Exp. No. 1	-	-	-	-	-	-	Monolithic	-		18
Exp. No. 2	-	-	-	-	-	-	>38	-		25
Exp. No. 3	-	-	-	-	-	-	<38	-		0
Exp. No. 4	-	-	-	-	-	-	-	N <sub>2</sub> purged		90

**Figure 3-16 : Comparaison de l'aspect visuel de dépôts d' $Y_2O_3$  mis en forme par APS en fonction des paramètres d'élaboration, [Seok, 2011]**

La présence d'impuretés au sein d'un matériau peut également en modifier fortement les propriétés optiques. Or, selon leurs modes d'élaboration, certaines poudres peuvent contenir des impuretés en fraction volumique de l'ordre de quelques dixièmes de pourcent. Ces impuretés sont susceptibles de se retrouver dans le dépôt et d'être responsables d'une modification des propriétés optiques. Cet effet peut être quantifié avec des lois de mélange de type Bruggeman qui permettent d'obtenir la fonction diélectrique équivalente  $\bar{\epsilon}$  d'un milieu composé d'une matrice d'alumine de fonction diélectrique  $\epsilon_{Al_2O_3}$  au sein de laquelle est présente une fraction volumique  $f$  d'impuretés de fer de fonction diélectrique  $\epsilon_{Fe}$  [Bruggeman, 1935].

$$\frac{f(\epsilon_{Fe} - \bar{\epsilon})}{\epsilon_{Fe} + 2\bar{\epsilon}} + \frac{(1-f)(\epsilon_{Al_2O_3} - \bar{\epsilon})}{\epsilon_{Al_2O_3} + 2\bar{\epsilon}} = 0 \quad (\text{Eq. 3 - 48})$$

La **Figure 3-17** montre l'impact sur l'indice optique complexe d'un matériau transparent type  $Al_2O_3$  ( $k=10^{-5}$ ) contenant 0.1% d'inclusions de fer. Les indices optiques utilisés sont ceux fournis par [Palik, 1998]. On constate que l'ajout de fer a très peu d'incidence sur l'indice de réfraction équivalent du matériau. En revanche, l'indice d'extinction augmente de 2 ordres de grandeur avec seulement 0.1% d'impuretés ferriques.



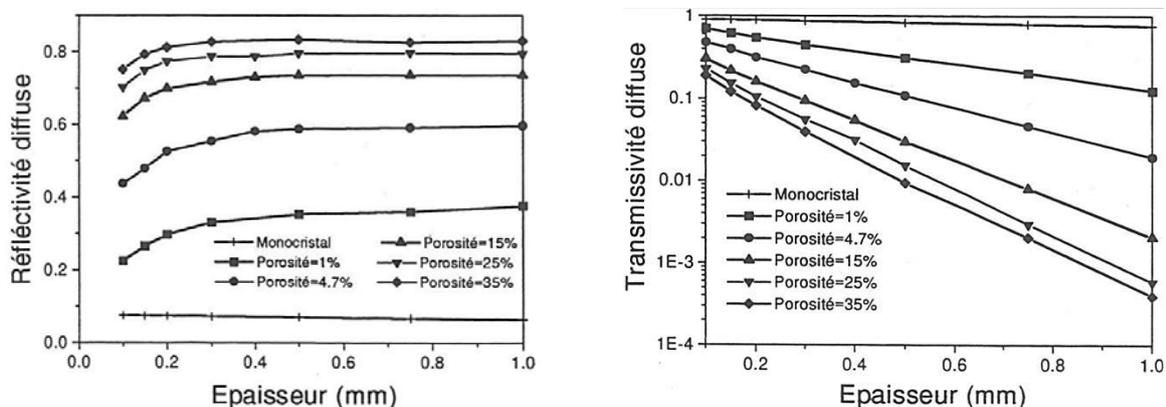
**Figure 3-17 : Influence de la présence de 0.1% de Fe dans une matrice d'alumine sur les indices de réfraction et d'extinction**

Comme nous l'avons déjà précisé, la notion d'épaisseur optique est déterminante pour les propriétés radiatives d'un matériau, et les influences de l'indice d'extinction  $k$  et de l'épaisseur du revêtement ne peuvent être dissociées.

### 3.4.2) Influence de l'épaisseur de l'échantillon

L'épaisseur de l'échantillon étudié est directement reliée au nombre d'hétérogénéités (pores, impuretés...) que l'onde est susceptible de rencontrer lors de sa propagation. Lorsque l'épaisseur de l'échantillon augmente, le nombre de phénomènes d'interaction rayonnement/hétérogénéités (diffusion, absorption) augmente également.

Pour des échantillons présentant une réflectance diffuse très grande devant la part spéculaire, [Cabannes, 1973] suppose que la réflectance augmente avec l'épaisseur et converge de manière asymptotique vers une limite dépendante de la porosité. Plusieurs auteurs confirment ce postulat par la suite [Makino, 1985], [Rozenbaum, 1999] (Figure 3-18a). A l'inverse, la transmittance décroît en suivant une loi exponentielle en accord avec la relation de Beer-Lambert (Figure 3-18b). [Debout, 2007] confirme ces différentes observations expérimentalement sur des revêtements de  $ZrO_2-Y_2O_3$  projetés plasma.



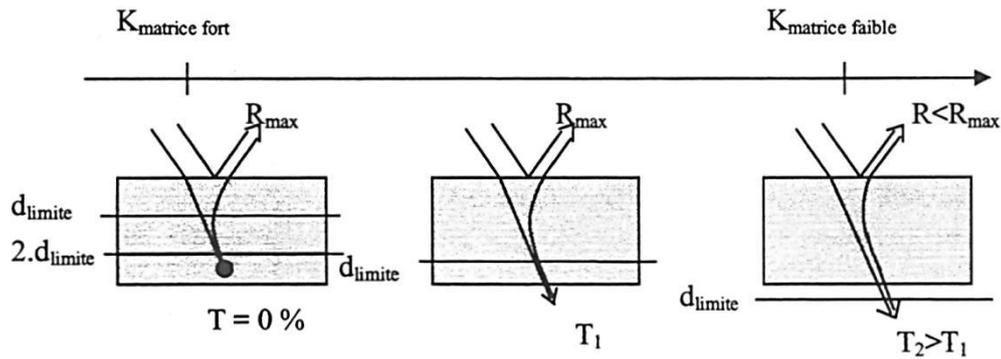
**Figure 3-18 : Simulation par reconstruction 3D d'un matériau projeté plasma et lancers de rayons de l'influence de l'épaisseur et de la porosité sur la réflectance et la transmittance [Rozenbaum, 1999]**

Afin d'expliquer le phénomène de convergence de la réflectance, [Rozenbaum, 1999] introduit la notion d'épaisseur limite  $d_{limite}$  qui est une extension aux milieux poreux de la notion de profondeur de pénétration ( $1/k$ ) utilisée pour les milieux homogènes. Cette épaisseur limite est définie par les fractions transmises pour les épaisseurs  $d_{limite}$  et  $2d_{limite}$  comme suit :

$$T(d_{\text{limite}}) = 10\%$$

$$T(2d_{\text{limite}}) = 1\%$$

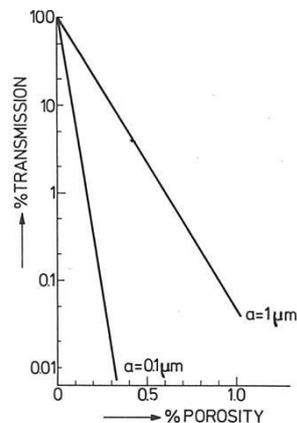
Ainsi, pour une épaisseur de  $2d_{\text{limite}}$ , la réflectance de l'échantillon est proche de sa valeur maximale, car les photons n'ont quasiment plus la possibilité d'atteindre la face arrière de l'échantillon (**Figure 3-19**). La valeur de  $d_{\text{limite}}$  est conditionnée par l'indice optique complexe du matériau et sa microstructure.



**Figure 3-19 : Evolution de la réflectance et de la transmittance d'un matériau poreux pour une microstructure et une épaisseur données en fonction du coefficient d'absorption de la matrice K [Rozenbaum, 1999]**

### 3.4.3) Influence de la microstructure

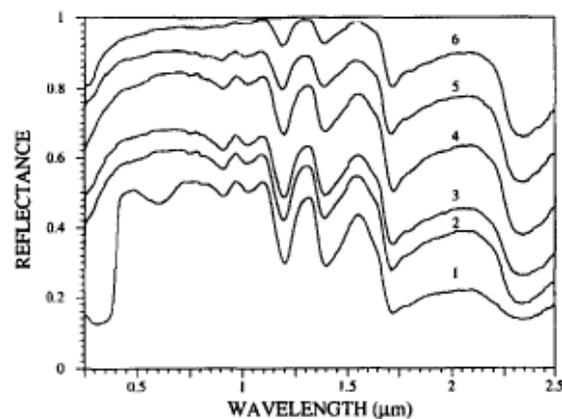
[Peelen, 1974] remarque que la présence de pores de petites dimensions (rayon de  $0.1 \mu\text{m}$ ) au sein d'alumine frittée a pour conséquence à  $\lambda=0.5\mu\text{m}$  l'augmentation de la réflectance du matériau et donc d'une diminution de la transmittance (absorption très faible à cette longueur d'onde) (**Figure 3-20**)



**Figure 3-20 : Transmission calculée d'un échantillon d'alumine d'épaisseur 0.5mm en fonction de la porosité et de la taille des pores ( $\lambda=0.5\mu\text{m}$ ) [PEELEN 1973]**

Ces observations sont en accord avec celles réalisées par [Budworth, 1970] qui montre que les diffuseurs agissent comme une barrière qui tend à s'opposer à la propagation du rayonnement dans la profondeur du matériau en rétrodiffusant l'onde incidente. [Grimm, 1971] montre que les effets similaires générés par la taille des grains d'un matériau fritté sont, en comparaison, négligeables.

[Papini, 1996] observe que la réflectance de la poudre de propylène augmente lorsque la taille des particules diminue. En effet, à fraction volumique constante, la surface spécifique des hétérogénéités est plus importante pour des granulométries plus fines (Figure 3-21).



**Figure 3-21: Réflectance hémisphérique du propylène : Influence de la taille des grains PAPINI [1995]**

**1. Matériau massif**

**Matériau sous forme de poudres : Taille moyenne de particules 2. 1000  $\mu\text{m}$  ; 3. 710  $\mu\text{m}$  ; 4. 200  $\mu\text{m}$  ; 5. 50  $\mu\text{m}$  ; 6. 25  $\mu\text{m}$**

**Les courbes 3-6 ont subi une translation de +0.1 suivant l'axe vertical pour plus de clarté.**

Dans ces travaux, la poudre est placée dans une cuve transparente de 1 cm d'épaisseur. On peut penser que les mesures présentées sont intrinsèques, c'est-à-dire indépendantes de l'épaisseur (supérieure à  $2d_{limites}$  [Rozenbaum, 1999]). Ainsi, pour les poudres de plus petites tailles, les surfaces spécifiques développées par la porosité sont les plus grandes. Le nombre d'interfaces rencontrées par un photon est grand et la réflectance l'est également.

[Burger, 1997] utilise un modèle à 3 flux basé sur la théorie de Mie pour des poudres pharmaceutiques et montre l'influence de la distribution en taille des grains sur les propriétés optiques des matériaux. Il confirme qu'une poudre plus compacte (porosité induite plus faible) diffuse moins la lumière en ajoutant qu'une distribution large en termes de taille de particules augmente la réflexion diffuse de volume. Par résolution de l'ETR pour une céramique d'alumine (compaction de poudre, 30% de porosité) par la méthode des ordonnées discrètes et sous l'hypothèse de diffusion indépendante, [Lopes, 1999] observe

de la même manière que la réflectance diminue lorsque la granulométrie de la poudre s'élargit.

[Rozenbaum, 1999] observe par simulation que la réflectance de céramiques poreuses augmente avec la porosité (**Figure 3-18**). La réflectance passe de 10 % pour un monocristal à une valeur supérieure à 80% pour une céramique poreuse à 35%. [Debout, 2007] attire l'attention sur le fait que la prise en compte de la porosité globale seule ne suffit pas. Il est nécessaire de considérer les influences de la sous-stoechiométrie en oxygène et de la distribution en taille de pores en fonction de la longueur d'onde incidente.

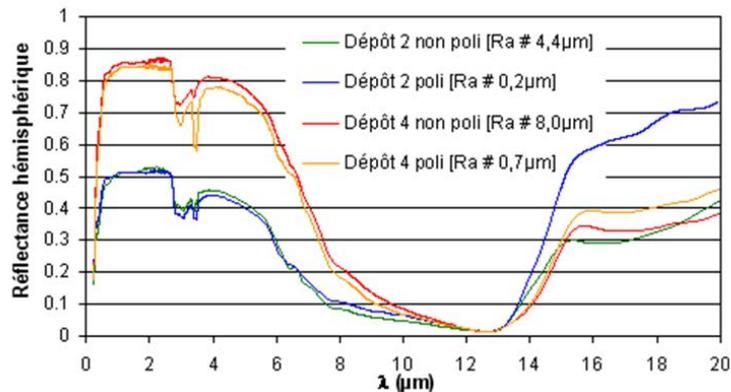
Le cas le plus traité dans la littérature est l'influence d'hétérogénéités sphériques, ou par extension cylindriques, dans un matériau hôte transparent. [Mie, 1908] propose une solution analytique exacte à ce problème.

Pour tenir compte des effets de forme des hétérogénéités, la difficulté réside dans le choix de fonctions d'onde adapté à ces formes complexes [Fardella, 1996]. Il est également nécessaire de tenir compte de l'orientation des hétérogénéités considérées par rapport à la direction du rayonnement incident [Asano, 1975]. Enfin, les résultats obtenus sont intimement liés à la longueur d'onde de calcul. Certains travaux ont été consacrés à des extensions de la théorie de Mie pour des ellipsoïdes de révolution [Asano, 1975] et des cylindres [Van de Hulst, 1981] mais ces développements mathématiques sont relativement complexes et impliquent l'hypothèse de diffusion indépendante.

#### **3.4.4) Influence de la rugosité de surface**

[Gannon, 1964] et [Cabannes, 1966] soulignent que la réflectance d'échantillons d'alumine n'est pas impactée par la rugosité de surface des échantillons (sans en préciser les valeurs) pour des longueurs d'onde inférieures à 7  $\mu\text{m}$ . [Rozenbaum, 1999] complète ces observations en comparant des spectres de réflectance d'échantillons possédant des états de surface différents (polis et rugueux). Il montre ainsi que dans la zone spectrale d'absorption (entre 3 et 5  $\mu\text{m}$ ) l'augmentation de la rugosité entraîne une légère diminution de la réflectance (quelques pourcents). Une fois de plus, aucune influence de la rugosité n'est observée dans le domaine de semi-transparence. [Debout, 2007] confirme ces observations expérimentalement sur la zircone yttrée projetée plasma. L'état de surface a très peu d'influence dans le domaine de semi-transparence sur la réflectance et cette

dernière est améliorée par une diminution de la rugosité dans le domaine où la matrice devient absorbante ( $\lambda > 12 \mu\text{m}$ ) (**Figure 3-22**).



**Figure 3-22 : Influence de l'état de surface des dépôts sur la réflectance hémisphérique de 2 dépôts d'YSZ (500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, non recuits) [Debout, 2007]**

Il apparaît donc que la rugosité d'un matériau hétérogène influe sur ses propriétés optiques lorsque le caractère absorbant de la matrice est marqué. Pour une interface lisse, le rayonnement pénètre et se propage au sein du matériau. Pour une rugueuse, une partie du rayonnement peut être diffusée par les aspérités de surface qui conduisent à des réflexions multiples dans les creux de la rugosité avec une fraction absorbée à chaque réflexion. Il en résulte ainsi une réflectance plus faible.

### Conclusions du chapitre 3

Nous avons exploré tout au long de ce chapitre les phénomènes régissant l'interaction entre une onde électromagnétique et un matériau poreux semi-transparent. Les différents modèles simulant ces phénomènes et les études expérimentales recensés dans la littérature permettent d'identifier les paramètres à optimiser afin d'obtenir un matériau possédant une réflectance élevée. Ainsi, l'échantillon doit être suffisamment épais pour atteindre une transmittance nulle, le matériau utilisé doit posséder un indice de réfraction élevé et un indice d'extinction faible, la porosité doit être importante et finement structurée pour diffuser le rayonnement dans le proche UV.

# Chapitre 4 : Stratégie expérimentale, outils et méthodes

## Sommaire

<b>4.1) MATERIAUX DE L'ETUDE .....</b>	<b>124</b>
4.1.1) PRINCIPE DU PLASMA-FORMAGE ET CHOIX DU SUBSTRAT .....	124
4.1.2) DESCRIPTION DES POUDRES .....	125
<b>4.2) ELABORATION DU SYSTEME BICOUCHE .....</b>	<b>128</b>
4.2.1) DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX .....	128
4.2.2) PARAMETRES EXPERIMENTAUX .....	130
<b>4.3) CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES DES DEPOTS .....</b>	<b>135</b>
4.3.1) POROSIMETRIE PAR POUSSEE HYDROSTATIQUE .....	135
4.3.2) POROSIMETRIE PAR INTRUSION DE MERCURE .....	136
4.3.3) MESURE DE LA POROSITE PAR ANALYSE USAXS (ULTRA SMALL ANGLE X-RAY SCATTERING) .....	136
4.3.4) MICROGRAPHIES OPTIQUES ET ELECTRONIQUES DES ECHANTILLONS .....	140
<b>4.4) CARACTERISATIONS CRISTALLOGRAPHIQUE ET CHIMIQUE.....</b>	<b>142</b>
4.4.1) ANALYSES DES PHASES PAR DIFFRACTOMETRIE DES RAYONS X.....	142
4.4.2) DETECTION D'IMPURETES PAR FLUORESCENCE X .....	143
<b>4.5) MESURES SPECTROMETRIQUES : DETERMINATION DES PROPRIETES OPTIQUES DES DEPOTS</b>	<b>144</b>
4.5.1) SPECTROMETRIE PROCHE UV-VISIBLE-PROCHE IR .....	144
4.5.2) SPECTROMETRIE IR A TRANSFORMEE DE FOURRIER.....	145
4.5.3) UTILISATION ET COMPLEMENTARITE DES 2 SPECTROMETRES .....	147
<b>4.6 OUTILS NUMERIQUES ET CODES DE CALCULS.....</b>	<b>148</b>
4.6.1 CARACTERISATION DES PROPRIETES RADIATIVES PAR INVERSION DE L'ETR .....	148
4.6.2 PREDICTION DES PROPRIETES OPTIQUES PAR METHODE FDTD .....	149

**Contenu :** Ce chapitre a pour objectif de présenter la stratégie et les choix réalisés pour élaborer un revêtement réfléchissant et diffusant par projection plasma d'arc soufflé. Les différents moyens expérimentaux mis en œuvre pour l'élaboration, les caractérisations des revêtements et les outils numériques utilisés pour la compréhension des phénomènes lors de l'interaction rayonnement/ matière sont détaillés.

## Introduction

La revue bibliographique du chapitre précédent a permis d'identifier les phénomènes mis en jeu lors de l'interaction entre un matériau poreux semi-transparent et un rayonnement incident. Outre le rôle central joué par la porosité sur la diffusion de la lumière, il apparaît que de nombreuses caractéristiques du matériau (nature chimique, porosité, épaisseur...) influent sur leurs comportements optiques.

Le chapitre 2 a permis de décrire les mécanismes responsables des différentes propriétés d'un revêtement mis en forme par projection plasma. Ainsi, la microstructure et la physicochimie des dépôts sont directement liées aux traitements thermocinétiques et thermochimiques des particules en vol.

Le but principal de ces travaux est de faire le lien entre ces 2 notions, à savoir optimiser les propriétés de réflectance d'un matériau projeté plasma et d'en comprendre les phénomènes d'interaction rayonnement/matière.

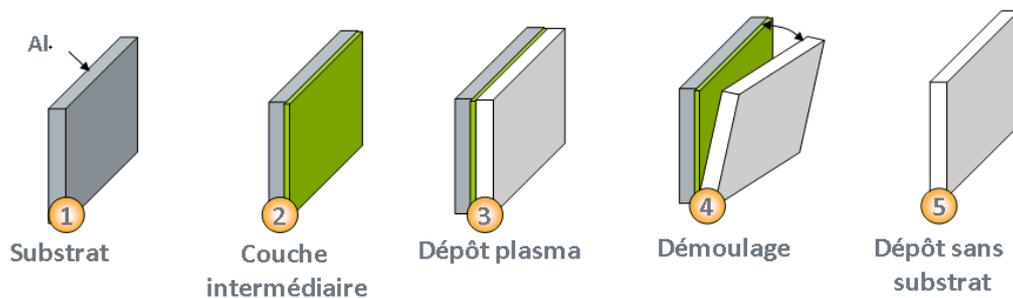
Afin d'atteindre cet objectif, nous détaillerons tout au long de ce chapitre la stratégie et les choix expérimentaux mis en place. Nous décrirons, dans un premier temps, les matières premières retenues (substrats et poudres), les dispositifs d'élaboration des revêtements et les paramètres expérimentaux utilisés. Dans un second temps, nous décrirons les différents outils de caractérisations et les modélisations numériques afin de comprendre comment les différentes caractéristiques des revêtements influent sur les propriétés optiques et ainsi comprendre comment la couche projetée par SPS permet d'améliorer la réflectance dans le proche UV. Les analyses morphologiques, physico-chimiques et optiques mis en œuvre seront également détaillées. Enfin les outils numériques permettant l'identification des propriétés radiatives des dépôts et la prédiction des comportements optiques à partir d'une structure 3D représentative des matériaux seront présentés.

### 4.1) Matériaux de l'étude

#### 4.1.1) Principe du plasma-formage et choix du substrat

Pour permettre les mesures de réflectance et de transmittance des revêtements dans les meilleures conditions, il est nécessaire de désolidariser les dépôts d'alumine projetés plasma de leurs substrats. En effet, la présence de ces derniers peut fausser les mesures de réflectance (réflexion spéculaire et diffuse à l'interface substrat/dépôt) et empêche toute mesure de transmittance. Ainsi, une sous couche de démoulage soluble est réalisée sur le

substrat afin de récupérer uniquement le dépôt possédant la même géométrie que le substrat : c'est la technique du plasma-formage (**Figure 4-1**). Le mode opératoire de la mise en œuvre de cette sous-couche, propre du savoir-faire du laboratoire, n'est pas détaillé dans ce mémoire.



**Figure 4-1 : Principe du plasma-formage**

Pour la réalisation des panneaux finaux, le substrat est conservé pour des raisons mécaniques. Afin de respecter les exigences de masse imposées, l'aluminium a été retenu pour sa légèreté ( $\rho_{Al_2O_3} = 2.7 \text{ g/cm}^3$ ) et son prix abordable. Des plaquettes d'aluminium de  $50 \times 50 \times 2 \text{ mm}^3$  sont utilisées pour mettre au point les paramètres d'élaboration et optimiser les propriétés de réflectance. Pour assurer un bon ancrage mécanique de la sous-couche de démoulage (ou de la couche projetée par APS pour les pièces finales), les substrats sont préalablement sablés avec les paramètres du **Tableau 4-1**. Ils sont ensuite nettoyés aux ultrasons et dégraissés à l'éthanol avant projection.

**Tableau 4-1: Paramètres de sablage des substrats aluminium**

Machine utilisée	Agent de sablage	Pression (Bars)	Angle de sablage (°)	Distance (mm)	Rugosité Ra ( $\mu\text{m}$ )
Vaporblast (Rösler, France)	Corindon AVB 20	3	90	100	$6 \pm 0.5$

#### **4.1.2) Description des poudres**

Le choix de l'alumine, notamment pour son indice d'extinction très faible dans l'UV-visible, a été justifié dans le paragraphe 1.4.3 pour la réalisation du panneau réfléchissant et diffusant.

##### **4.1.2.1) Poudres pour la couche projetée par APS**

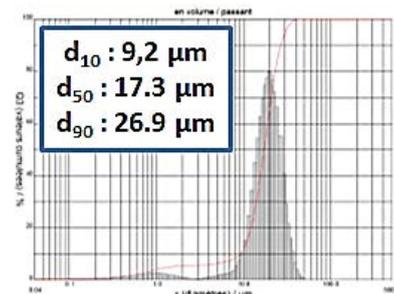
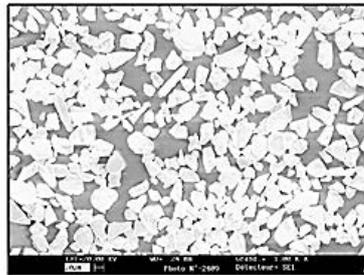
Bien que la couche supérieure projetée par SPS est supposée apporter les propriétés optiques du matériau, cette dernière, par sa faible épaisseur peut être légèrement transparente aux plus hautes longueurs d'onde de la gamme de travail. En effet, si la porosité de cette couche est trop fine, le rayonnement est diffusé moins efficacement aux grandes longueurs d'onde. Il est ainsi nécessaire d'optimiser également la réflectance de la

couche inférieure projetée par APS pour optimiser le pouvoir réflecteur du système bicouche sur l'ensemble de la gamme de travail. De plus, les moyens de caractérisations « classiques » (microscopies optique et électronique à balayage, porosimétrie par intrusion de mercure...) étant plus adaptés à l'observation de la microstructure des dépôts projetés par APS que de la nanoporosité de la couche projetée par SPS, l'influence de la microstructure sur la réflectance a été réalisée sur la couche APS.

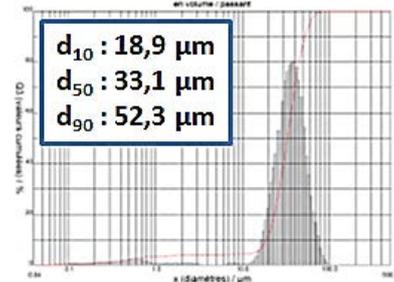
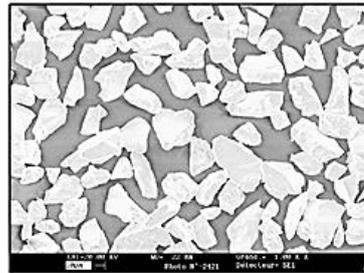
Dans un premier temps, deux granulométries différentes de poudres fondues, de même composition chimique et cristallographique (phase  $\alpha$ ), sont testées. Les poudres choisies, fournies par H.C Starck (Brunswick, Allemagne), ont pour références Amperit 740.0 (granulométrie 5-22  $\mu\text{m}$ ) et Amperit 740.1 (22-45  $\mu\text{m}$ ). L'objectif est de montrer que la poudre de plus faible granulométrie (Amperit 740,0) conduit à la formation du dépôt le plus finement structuré. Nous vérifierons que ce dernier possède également une meilleure réflectance que le dépôt obtenu à partir de la poudre plus grossière. Afin de s'assurer de fondre les 2 types de poudre, une condition plasmagène énergétique, issue de la littérature [Nakamichi, 1998], est utilisée. Ainsi les poudres sont mise en forme avec un mélange plasmagène binaire Ar(40)/H<sub>2</sub>(13) NLPM, avec une intensité d'arc de 600A et une distance de projection de 115 mm. Après ces vérifications, les travaux sont réalisés uniquement avec la poudre la plus fine (5-22  $\mu\text{m}$ ).

De même composition chimique et cristallographique (phase  $\alpha$ ), les poudres fondues du fournisseur H.C. Starck ont été choisies. Des clichés de ces poudres sont réalisés au microscope électronique à balayage (cf paragraphe 4.3.4) et les vérifications de leurs granulométries, obtenues avec un granulomètre Laser Cilas 1064 (Cilas, Orléans, France), sont présentés **Figure 4-2**.

Ampérit  
740.0



Ampérit  
740.1

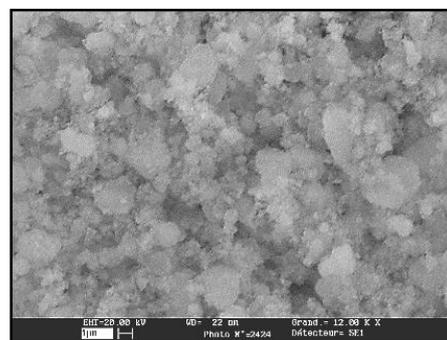
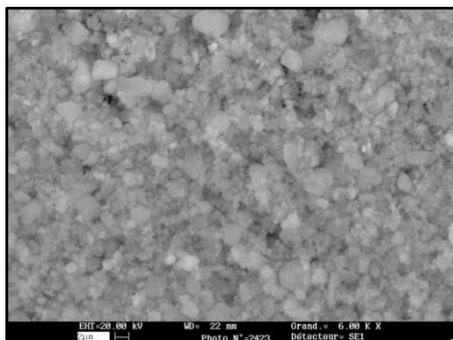


**Figure 4-2 : Description des poudres utilisées pour la couche mise en forme par APS (clichés MEB et granulométrie laser)**

La cristallographie  $\alpha$  est choisie par défaut car les poudres de cristallographie  $\gamma$ , susceptible d'être moins absorbante, d'après [Marsal, 2009] (cf paragraphe 4.1), n'existe pas en taille micrométrique.

#### 4.1.2.2) Poudres pour la couche projetée par SPS

Une poudre de granulométrie centrée sur 100 nm et de phase cristallographique  $\gamma$ , fournie par la société Goodfellow (Lille, France), a été choisie pour la réalisation de la couche supérieure projetée par SPS. La vérification de la granulométrie de cette poudre est difficile. En effet, la distribution obtenue par granulométrie laser est comprise entre 1 et 5 microns, ce qui laisse penser que la poudre s'est agglomérée après élaboration. Cette hypothèse est confirmée par des observations MEB (Figure 4-3).



**Figure 4-3 : Micrographie MEB de la poudre nanométrique fournie par Goodfellow**

Pour être injectée au sein du plasma, cette poudre de granulométrie nanométrique est mise en suspension (paragraphe 2.1.2). La préparation des suspensions est réalisée selon un protocole développé au laboratoire [LPTH, 2007].

La poudre est introduite dans un récipient contenant le liquide porteur et est agitée mécaniquement pendant 4 heures dans une cuve à ultrasons. Après cette préparation, une étape de « filtration » sur un tamis de 10  $\mu\text{m}$  permet de retirer les agglomérats éventuellement formés.

Malgré l'enthalpie d'évaporation deux fois plus faible de l'éthanol (855 J/g) par rapport à celle de l'eau (2250 J/g), le choix de l'eau déminéralisée a été retenu pour des raisons de sécurité (inflammabilité et évaporation importante de l'éthanol). Nous n'avons pas réalisé d'optimisation de la rhéologie de la suspension mais nous avons vérifié que cette dernière était stable entre les temps de préparation et d'injection par des tests de sédimentation. Un faible dépôt de poudre est observé après 24h sans agitation.

## 4.2) Elaboration du système bicouche

### 4.2.1) Dispositifs expérimentaux

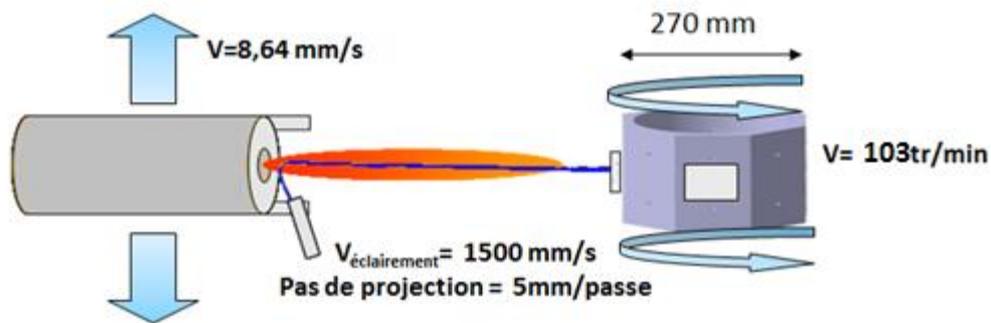
#### *4.2.1.1) Description de la torche de projection*

L'ensemble des matériaux est élaboré à l'aide d'une torche plasma de type F4-VB du fournisseur Sulzer-Metco (Winterhour, Suisse). La puissance maximale développée par cette torche est de 55 kW et son fonctionnement a été décrit dans le paragraphe 2.2. L'usure des électrodes implique des modifications dans le déplacement du pied d'arc, caractérisées par des variations de la tension d'arc. Afin d'assurer la reproductibilité des dépôts, il a été choisi de remplacer les électrodes de la torche lorsqu'un écart de plus de 2V est observé pour une condition de projection donnée. Après leur remplacement, les électrodes sont rodées pendant 30 minutes avec la condition plasma suivante : 50 NLPM d'argon avec une intensité de 500 A. La tension moyenne mesurée après rodage est de 37 V. Le diamètre de sortie de tuyère (6 mm) est constant tout au long de l'étude.

#### *4.2.1.2) Enceinte et cinématique de projection*

Le développement et la mise au point des échantillons de petites tailles a été réalisé sur la Machine A Projeter n°6 (MAP 6) du laboratoire de projection thermique du CEA Le Ripault. Un des paramètres déterminants pour la construction des dépôts est la vitesse relative torche/substrat encore appelé vitesse d'éclairement. Sur la machine utilisée, les substrats

sont fixés sur un cylindre rotatif d'un diamètre de 270 mm. La torche vient ensuite balayer verticalement le cylindre en rotation. Ainsi, la vitesse d'éclairage, résultante de la vitesse tangentielle du cylindre et de la vitesse verticale de la torche, est fixée à 1500 mm/s. Le pas de projection, ou encore la distance parcourue par la torche pendant que le cylindre fait un tour est de 5 mm. Ces paramètres cinématiques sont récapitulés **Figure 4-4**.



***Figure 4-4 : Cinématique utilisée pour la mise au point des échantillons de faibles dimensions***

La symétrie cylindrique imposée par cette machine n'est pas adaptée pour réaliser des pièces de formes complexes et de grandes dimensions. Ainsi, le développement des pièces finales est réalisé sur la Machine à Projeter n°12 du laboratoire (**Figure 4-5**), plus spacieuse et dotée d'un robot 6 axes permettant de suivre la forme du substrat à revêtir. Dans cette configuration, le substrat est fixe et la torche, montée sur le robot, balaie la pièce à revêtir, en conservant la vitesse d'éclairage (1500 mm/s) et le pas (5 mm). Le transfert entre les 2 machines est effectué en conservant dans un premier temps la géométrie cylindrique qui équipe également la MAP 12 puis, dans un second temps, en modifiant la cinématique.



***Figure 4-5 : Vue d'ensemble de l'enceinte de projection de la MAP 12***

#### *4.2.1.3) Suivi en température et refroidissement cryogénique*

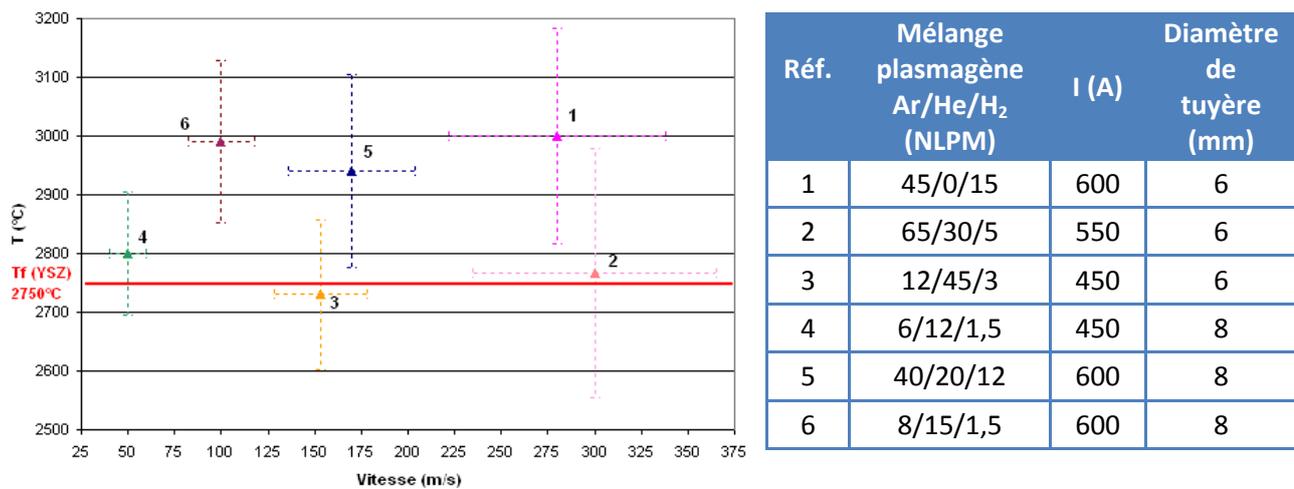
Afin de limiter les contraintes résiduelles d'une part, et de contrôler le mode d'étalement et la solidification des lamelles d'autre part, il est nécessaire de connaître la température de surface du substrat lors du préchauffage, puis du couple substrat/dépôt en cours de projection. Pour cela, les cabines de projection sont équipées de pyromètres infrarouges bi-chromatiques du fournisseur Raytek-Ircon (Berlin, Allemagne). Ce dernier fonctionne sur la gamme spectrale 8-14  $\mu\text{m}$  avec un temps de réponse de 0.1 s. La plage de température mesurable est comprise entre 0 et 1100°C.

Lors de l'élaboration, certaines conditions opératoires, comme l'association d'une distance relative torche/substrat faible et d'un plasma énergétique, peuvent conduire à un échauffement important des échantillons, voire même à leurs destructions. Afin de limiter ce phénomène, un système de refroidissement cryogénique est utilisé. Deux buses (40/100) pulvérisent du  $\text{CO}_2$  à des pressions comprises entre 20 et 25 bars. La pression d'injection est ajustée afin d'obtenir un équilibre à la surface des échantillons des différentes sources thermiques (cryogénie, écoulements plasmagènes, particules fondues) à une température contrôlée.

#### 4.2.2) Paramètres expérimentaux

Les paramètres expérimentaux pour l'élaboration de dépôts par projection plasma étant nombreux et interdépendants, il apparaît peu judicieux d'établir un plan d'expérience pour déterminer la (ou les) bonne(s) combinaison(s) de paramètres de projection permettant l'élaboration de dépôt à partir des poudres présentées précédemment.

Nous avons choisi d'adapter l'expertise que le laboratoire possède pour la mise en forme de la zircone yttrée  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  à la réalisation de revêtement d'alumine. En effet, les travaux de [Debout, 2007] montrent une cartographie reliant les propriétés thermocinétiques des particules en vol aux conditions plasma d'élaboration de revêtement d'YSZ par APS (**Figure 4-6**). [Vert, 2011] détermine des conditions de projection pour la réalisation de couche d'YSZ par SPS. La transposition de ces paramètres de projection à l'alumine est possible car ces matériaux possèdent des degrés de difficulté de fusion proches (cf paragraphe 1.4.3.2). Les poudres d'alumine et de zircone sont susceptibles d'être traitées thermocinétiquement de manière semblable pour des conditions plasma données.



**Figure 4-6 : Cartographie vitesse-température des particules d'YSZ à l'impact sur le substrat [Debout, 2007]**

#### 4.2.2.1) Réalisation de la couche projetée par APS

L'objectif de cette étude est d'optimiser la réflectance d'un revêtement projeté plasma en faisant varier les caractéristiques de la microstructure du matériau. Avec le procédé APS, les taux de porosité des revêtements obtenus sont généralement compris entre 10 et 20%. Afin d'avoir des matériaux possédant des taux de porosité suffisamment différents pour pouvoir tirer des conclusions, nous allons, à partir de la cartographie vitesse-température des particules de  $ZrO_2-Y_2O_3$  à l'impact réalisée par [Debout, 2007], choisir deux conditions antagonistes afin d'obtenir des traitements thermocinétiques différents des poudres. Les 2 conditions retenues sont les suivantes :

- Condition 1 : un mélange binaire Ar/H<sub>2</sub> (45/15 NLPM) avec une intensité de 600 A. Cette condition permet d'obtenir une porosité relativement faible (inférieure à 10 %) en procurant une vitesse et une température élevées aux particules. C'est la condition Réf.1 de la **Figure 4-6**.
- Condition 2 : un mélange ternaire Ar/He/H<sub>2</sub> (12/45/3 NLPM) avec une intensité de 500 A. Cette condition permet d'obtenir un dépôt avec une porosité élevée (environ 20 %) en portant les particules à des vitesses et températures plus faibles en comparaison avec la condition 1. C'est la condition Réf. 3 de la **Figure 4-6** avec une intensité légèrement plus élevée (500 A au lieu de 450 A). La condition Réf. 4 n'a pas été retenue car les débits de gaz très faibles, aux limites de fonctionnement de la torche, génèrent des instabilités et ne permettent pas d'assurer une bonne reproductibilité des revêtements.

Dans les 2 cas, l'injection de la poudre est réalisée perpendiculairement à la direction d'écoulement du plasma, à l'aide d'un injecteur de 1.5 mm. Le débit de poudre est de 20 g/min avec un débit de gaz porteur ajusté (respectivement 3 et 3.5 L/min pour les conditions 1 et 2), pour obtenir une déviation de jet de 3-4° par rapport à l'axe de la torche.

Toujours avec l'objectif de faire varier le taux de porosité des dépôts, les deux conditions précédentes sont chacune associées à deux distances de tirs différentes : 100 et 120 mm. On obtient ainsi 4 conditions expérimentales permettant d'obtenir des microstructures différentes. Il sera ainsi possible de tirer des conclusions sur l'évolution de la réflectance en fonction de la microstructure.

Le substrat étant revêtu de la couche de démoulage, l'adhérence du dépôt ne fait pas partie des propriétés recherchées dans un premier temps pour l'élaboration des revêtements de faible dimension. Toutefois, afin de réaliser un transfert direct pour le développement des pièces finales et assurer une bonne adhérence substrat/revêtement, le substrat est préchauffé à une température de 150°C et la cryogénie est adaptée pour maintenir cette température tout au long de la projection. Cette température de surface est la température de transition qui permet d'obtenir des particules étalées sous forme de disques réguliers d'après [Bianchi, 1999] favorables à la réalisation d'un dépôt adhérent. Cette dernière reste théorique et est fortement dépendante du couple substrat/particule. Le cas idéal serait d'augmenter cette température mais l'objectif étant à terme de réaliser des pièces de forme avec une géométrie maîtrisée, on souhaite limiter au maximum les contraintes résiduelles et donc les variations importantes de température.

L'ensemble des conditions expérimentales utilisées pour la mise en forme de la couche par APS est récapitulé **Tableau 4-2**.

***Tableau 4-2 : Récapitulatif des conditions de projection pour la couche projetée par APS***

	Débits des gaz (NLPM) Ar/He/H <sub>2</sub>	Intensité (A)	Pu (kW)	Distance de tir (mm)	Injection de la poudre	Refroidissement Cryogénique (bar)
<b>Condition APS 1-1</b>	45/0/15	600	15.3	100	d <sub>Ar</sub> =3.5 g/min d <sub>poudre</sub> =20g/min	23
<b>Condition APS 1-2</b>				120		22
<b>Condition APS 2-1</b>	12/45/3	500	27.4	100	d <sub>Ar</sub> =3g/min d <sub>poudre</sub> =20g/min	22
<b>Condition APS 2-2</b>				120		20

L'influence de l'épaisseur des dépôts sur leurs réponses optiques est également observée en modifiant le nombre de cycles de projection. Ainsi, le rendement par passe est déterminé pour la condition retenue et il est ainsi possible de contrôler l'épaisseur des revêtements. Des échantillons autoportés, avec des épaisseurs variant de 100  $\mu\text{m}$  à 1 mm sont réalisés.

#### 4.2.2.2) Réalisation de la couche projetée par SPS

La suspension, préparée selon le mode opératoire décrit dans le paragraphe 4.1.2.2, est placée dans un récipient pressurisée et est introduite au sein du jet plasma grâce à un injecteur métallique de 250 microns de diamètre. La pression d'injection (2-4 bars) est adaptée afin d'observer une bonne pénétration de la suspension dans le plasma.

Le principal objectif lors de la réalisation de cette couche projetée par SPS est d'obtenir une bonne adhérence avec la première couche mise en forme par APS. Il est alors nécessaire de fournir une vitesse élevée aux particules lors de leurs impacts sur le substrat, c'est pourquoi des conditions énergétiques avec une quantité de mouvement importante sont utilisées. Toutefois, afin de limiter les contraintes résiduelles, un compromis entre adhérence et température de projection doit être trouvé. De plus, la condition retenue doit fournir une croissance en épaisseur du revêtement intéressante pour réaliser de grande surface relativement rapidement.

La couche APS d'alumine est préchauffée à 200 °C avant de procéder à l'injection de la suspension au sein du plasma. Le **Tableau 4-3** récapitule les paramètres plasma les plus intéressants utilisés pour l'élaboration de la couche projetée par SPS. Dans un premier temps, la condition pour la réalisation de la couche APS, faiblement énergétique, notée SPS 1 a été testée. Ensuite, la condition SPS 2 est directement reprise des travaux de [Vert, 2010]. La condition SPS 3 est une adaptation des travaux de [Zeng, 2002].

**Tableau 4-3 : Récapitulatif des conditions de projection utilisées pour la couche projetée par SPS**

	Débits des gaz (NLPM) Ar/He/H <sub>2</sub>	Intensité (A)	Pu (kW)	Distance de tir (mm)	Injection de la suspension	Refroidissement Cryogénique (bars)
<b>Condition SPS 1</b>	12/45/3	500	15.3	40	Injecteur 250 microns Angle 90° Pression adaptée (2-4 bars)	24
<b>Condition SPS 2</b>	30/30/3	600	22.3	40		
<b>Condition SPS 3</b>	40/0/10	600	23.8	40		

De la même manière que pour la couche APS, l'influence de l'épaisseur de la couche SPS sur la réflectance est observée. Des échantillons bicouches, avec une épaisseur de couche APS constante, et avec des épaisseurs de couches variables (entre 10 et 100  $\mu\text{m}$ ) sont réalisées. Afin de caractériser les propriétés optiques de la couche SPS seule, il est nécessaire d'obtenir des échantillons autoportés de cette dernière. Toutefois, le dépôt n'adhère pas sur la sous-couche de démoulage et il n'est donc pas possible de procéder comme pour la couche APS. La technique utilisée consiste à réaliser la projection de la suspension sur un substrat en acier optiquement poli (finition inférieure à 1  $\mu\text{m}$ ). En fin de projection, le dépôt est décollé par dilation thermique. En effet, la légère différence de coefficient d'expansion thermique du dépôt ( $8 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) et du substrat ( $12 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) permet de récupérer le dépôt autoporté. Cette technique n'est réalisable que sur les échantillons les plus épais, proches de 100  $\mu\text{m}$  car ils sont mécaniquement très fragiles. Il est ainsi nécessaire de faire l'hypothèse que la nature du substrat possède peu d'influence sur la microstructure du revêtement.

#### *4.2.2.3) Nettoyage et stockage des échantillons*

Après démoulage, les revêtements autoportés sont nettoyés par ultrasons à l'eau distillée. Ils sont ensuite séchés dans une étuve à 70 °C. Enfin, chaque échantillon est conditionné dans un sachet plastique neuf pour éviter toute pollution de surface. De la même manière, l'ensemble des manipulations à suivre des échantillons est réalisé avec des gants en les manipulant préférentiellement par la tranche afin d'éviter tout contact avec la surface supérieure et ne pas fausser les mesures de propriétés optiques.

#### *4.2.2.4) Post-traitements thermiques*

Comme précisé dans le paragraphe 1.4.4.2, il n'est pas souhaitable de réaliser des post-traitements thermiques sur les pièces finales au risque de les déformer par des changements de phases cristallographiques. De plus, la présence du substrat dans le cas de pièce finale non autoportée (substrat en aluminium), la présence de l'aluminium limite grandement les traitements thermiques ( $T_f(\text{Al})=660^\circ\text{C}$ ).

En revanche, des traitements thermiques sont réalisés sur les échantillons autoportés de faibles dimensions afin d'étudier l'influence des phases cristallographiques en présence et du phénomène de sous-stœchiométrie en oxygène.

Ainsi, pour réaliser la reprise en oxygène, des traitements thermiques sont réalisés sous air, à 600 °C pendant 6 heures [Debout, 2007]. Afin de s'affranchir de l'influence des phases

cristallographiques en présence et observer uniquement l'influence de la microstructure sur la réflectance, les échantillons sont traités sous air à 1180°C pendant 6 heures afin de convertir toutes les phases cristallographiques présentes en phase  $\alpha$  [Caruso, 2007].

### 4.3) Caractérisations microstructurales des dépôts

#### 4.3.1) Porosimétrie par poussée hydrostatique

La porosité ouverte d'un matériau peut être déterminée par la méthode dite de « poussée hydrostatique » en mesurant les masses sèche, humide et immergée de l'échantillon. Avant toute mesure, l'échantillon est placé à l'étuve (à 70°C pendant 1h) puis la masse sèche  $m_s$  est mesurée. Ensuite, l'échantillon est placé dans un bécher sous une cloche à vide afin de le dégazer pendant 15 minutes. De l'eau distillée est ensuite introduite afin de remplir la porosité du matériau. Cette étape d'imprégnation sous vide est réalisée pendant 15 min. La masse immergée  $m_i$  de l'échantillon est alors obtenue par pesée dans l'eau. Enfin, un « essuyage » minutieux de l'échantillon est réalisé afin de ne laisser qu'une fine pellicule d'eau en surface et pouvoir déterminer la masse humide  $m_h$ . La masse volumique réelle  $\rho_{réelle}$ , la masse volumique apparente  $\rho_{apparente}$  et la porosité ouverte  $P_{ouverte}$  peuvent alors être calculées par les formules suivantes :

$$\rho_{réelle} = \frac{m_s}{m_s - m_i} \quad \rho_{apparente} = \frac{m_s}{m_h - m_i} \quad P_{ouverte} = \frac{m_h - m_s}{m_h - m_i} \quad (\text{Eq. 4 - 1})$$

L'étape d'« essuyage » étant à l'appréciation de l'opérateur, cette méthode d'analyse de la porosité est relativement peu précise. Plusieurs essais sont réalisés et moyennés pour une même analyse et il est possible d'affirmer que l'erreur sur les résultats obtenus est de l'ordre de quelques pourcents. De plus, même si ce procédé est utilisable pour une étude comparative de dépôt projeté par APS, ce dernier trouve ces limites avec les couches mises en forme par SPS. Tout d'abord, les faibles épaisseurs des revêtements impliquent des incertitudes importantes sur les mesures des masses des échantillons. De plus, [Bacchiochini, 2010] montre que les tailles minimales des pores accessibles par cette méthode sont de l'ordre de 0.75  $\mu\text{m}$  à pression atmosphérique pour des revêtements de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ . Il apparaît alors que cette technique n'est pas adaptée à la détermination de la porosité d'un dépôt finement structuré et n'est pas utilisé pour la mesure de porosité des dépôts projetés par SPS lors de cette étude.

### 4.3.2) Porosimétrie par intrusion de mercure

La technique de porosimétrie par intrusion de mercure considère la porosité ouverte d'un matériau comme un réseau de capillaires. Ainsi, le mercure liquide étant un métal non mouillant, il est nécessaire d'appliquer une pression à ce dernier pour le faire pénétrer au sein de la porosité. Le diamètre des capillaires  $d$  (en m) au sein desquels le mercure pénètre est relié à la valeur de la pression imposée  $P$  (en Pa) par la relation de Washburn :

$$P = \frac{-4 \sigma_l \cos \theta}{d} \quad (\text{Eq. 4 - 2})$$

où  $\sigma_l$  est la tension superficielle du mercure ( $0.485 \text{ N.m}^{-1}$ ) et  $\theta$  l'angle de contact entre le mercure et la surface des pores (classiquement de  $130^\circ$ ).

Ainsi, à chaque valeur de pression appliquée correspond un diamètre de capillaire donné. Cette méthode permet ainsi, en augmentant progressivement la pression et en mesurant pour chaque taille de pores le volume de mercure qui pénètre dans l'échantillon, d'obtenir une distribution en taille de pores présents au sein du matériau. Plus la pression est importante, plus le mercure accède à des pores de petites tailles. Pour notre étude, les mesures sont réalisées sur l'appareil Micromeritics Autopore III-9410 et les contraintes liées à la manipulation du mercure impliquent la sous-traitance de ces mesures par le fabricant de l'appareil. L'analyse de la porosité a été faite de 0.04 à 400 MPa. Il est important de noter que les tailles des pores mesurées correspondent en réalité à la plus faible dimension par laquelle entre le métal. Par exemple, pour un pore de forme cylindrique, la taille mesurée est celle du diamètre de sa base et non de sa hauteur. [Ilavsky, 1997] montre que les tailles de pores déterminées par porosimétrie par intrusion de mercure peuvent ainsi différer d'un rapport 2 au moins avec les tailles réelles. De plus, pour atteindre les pores les plus fins au sein de la couche projetée plasma, il est nécessaire d'appliquer une pression proche de 70 MPa. [Takahashi, 1999] démontre que la contrainte de résistance à la rupture d'un dépôt de zirconium yttré varie entre 21 et 71 Mpa en fonction du taux de porosité. On peut alors penser que les pressions imposées à l'alumine, possédant une tenue mécanique similaire à YSZ, sont susceptibles d'endommager le matériau et de fausser la mesure pour atteindre les plus petits pores.

### 4.3.3) Mesure de la porosité par analyse USAXS (Ultra Small Angle X-Ray Scattering)

#### 4.3.3.1) Principe de la technique

Grâce à son excellente résolution, la diffusion des rayons X aux très petits angles est utilisée pour détecter les hétérogénéités difficilement observables par les autres appareils de

caractérisations. Contrairement à la diffraction des rayons X pour laquelle le rayonnement X est dévié par des plans constitués d'atomes à des angles importants, la mesure USAXS détecte à des angles beaucoup plus faibles les rayons X déviés par une organisation à des échelles nettement plus importantes que celles séparant les plans atomiques. Le contraste chimique au sein d'un matériau, et dans notre cas celui constitué par la matrice d'alumine d'une part, et les nanopores remplis d'air d'autre part, sont responsables de cette diffusion. Le contraste des rayons X est proportionnel à la densité d'électrons dans le matériau et cette dernière peut être reliée directement à la densité du matériau [Guiner, 1955], et il est ainsi possible d'analyser par cette méthode la porosité des dépôts avec une gamme de pores très large, du nanomètre jusqu'au micromètre [Mc Carthy, 2008].

Au-delà d'environ 2 microns, les hétérogénéités sont de tailles trop importantes pour diffuser le rayonnement X et ne sont donc pas détectées par l'analyse.

Pour exprimer l'intensité du rayonnement X diffusé, il est nécessaire d'introduire le vecteur de diffusion  $q$  qui se calcule comme suit :

$$q = \frac{4\pi\sin\theta}{\lambda} \quad (\text{Eq. 4 - 3})$$

Où  $\theta$  est le demi-angle de diffraction et  $\lambda$  la longueur incidente (en m).

La diffusion des rayons X intervenant uniquement à l'interface des pores  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{air}$ , la valeur de l'intensité du rayonnement X diffusé  $I(q)$  est dépendante de la géométrie de cette interface et de la distribution spatiale des pores au sein de l'échantillon. Pour un système à 2 constituants,  $I(q)$  s'exprime par :

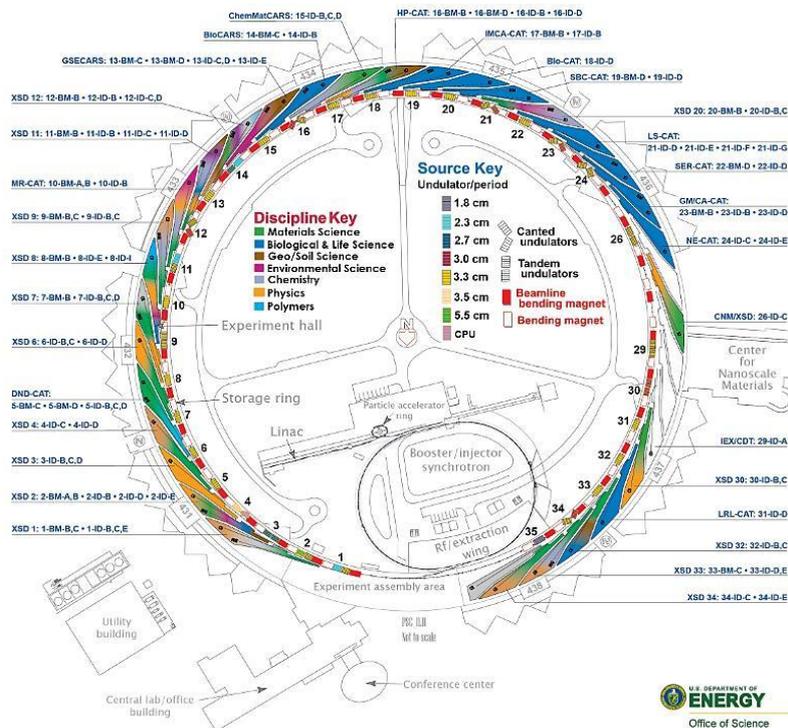
$$I(q) = |\Delta\rho^2| \int_0^\infty |F(q, r)|^2 V(r)^2 NP(r) dr \quad (\text{Eq. 4 - 4})$$

où  $|\Delta\rho^2|$  est le contraste de diffusion entre les 2 matériaux considérés,  $F(q, r)$  le facteur de forme de l'hétérogénéité diffusante,  $V(r)$  le volume d'échantillon irradié par le rayonnement X,  $N$  le nombre de particule diffusante et  $P(r)$  la probabilité de diffusion pour la particule de taille  $r$ .

Ainsi, en considérant par exemple un modèle sphérique pour la forme des pores, il est possible de remonter à la distribution en taille de pore par mesure de  $I(q)$ . Cette méthode d'analyse non destructive constitue une méthode de choix pour l'analyse des revêtements nanostructurés [Bacciochini, 2010]. Son inconvénient principal est la lourdeur de l'équipement utilisé qui ne peut pas être utilisé en routine pour la mise au point du revêtement et est utilisé uniquement pour caractériser la solution finale retenue.

#### 4.3.3.2) Dispositif expérimental

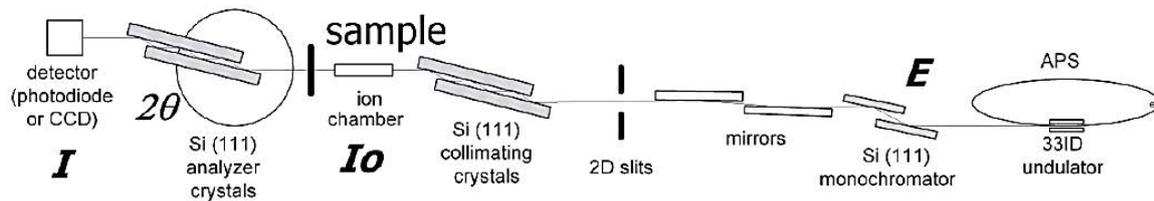
Les analyses USAXS sont réalisées à l'aide d'un faisceau synchrotron sur l'installation Advance Photon Source (secteur 32) à Argonne National Laboratory (Argonne, Illinois, USA). La source synchrotron utilisée est capable d'accélérer les électrons à des énergies de quelques GeV. L'installation, en forme d'anneau équipé d'aimants de courbure, permet de maintenir les électrons à ces vitesses élevées grâce à des champs magnétiques. Entre ces aimants sont insérés des onduleurs (ou wiggler) qui permettent d'accélérer brutalement les électrons à leurs passages. Ces intenses accélérations sont accompagnées de rayonnements synchrotron, correspondant à l'émission polychromatique de photons (environ  $10^{13}$  photons pour une surface irradiée de  $0.4 \times 2.5 \text{ mm}^2$ ) dans les directions tangentes à la trajectoire des électrons [Synchrotron, 1976]. La Figure 4-7 montre ainsi la position des lignes de lumières où sont réalisées les analyses USAXS.



**Figure 4-7 : Description de l'installation Argonne Photon Source**

Le dispositif expérimental d'analyse, de type Bonse-Hart, est constitué d'une double paire de cristaux de silicium, servant à la fois à collimater le faisceau et à l'analyser en retour (Figure 4-8). Le faisceau atteignant l'échantillon est d'environ 17 keV, soit une longueur d'onde de 7.75 nm. L'alumine apparaît transparente à cette énergie et permet ainsi l'analyse en transmission.

Le cristal analyseur fixé sur un goniomètre réalise la mesure des très faibles angles de diffusion. Cette précision permet de déterminer le vecteur  $q$  sur une plage allant de  $0,0001$  à  $1 \text{ \AA}^{-1}$ . Le détecteur utilisé est une photodiode linéaire sur 10 décades.



**Figure 4-8 : Schéma du dispositif permettant l'analyse USAXS de type Bonse-Hart**

Une cellule chauffante Linkam TS1500 (Linkam Scientific Instrument, Surrey, UK) permet également de réaliser des analyses in situ en température, jusqu'  $1500^{\circ}\text{C}$ , avec des rampes maximale de montée de  $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

L'intensité diffuse est ensuite traitée par le logiciel Igor Pro développés par Jan Ilavsky (WaveMetrics Inc., Lake Oswego, OR, USA) et des logiciels complémentaires (Indra 2 et Irena) permettent de modéliser et de traiter les données [Ilavsky].

#### 4.3.3.3) Préparation des échantillons

La mesure USAXS étant une analyse par transparence, il est nécessaire d'avoir des échantillons autoportés (désolidarisés de leurs substrats) relativement peu épais (de l'ordre de 100 microns au maximum). Les modes opératoires, identiques à ceux utilisés pour les caractérisations optiques des couches séparément, sont différents selon la nature de la couche projetée :

- Pour le procédé APS, le revêtement adhère sur la sous-couche de démoulage. Ainsi, les échantillons sont réalisés et désolidarisés du substrat comme précédemment, en adaptant le nombre de cycle pour obtenir une épaisseur de  $100 \mu\text{m}$ .
- La couche projetée par SPS n'adhérant pas sur la sous-couche de démoulage, cette dernière a été projetée sur un substrat en acier optiquement poli et le dépôt est décollé du substrat par dilatation thermique lors du refroidissement (cf 4.2.2.2). Il est ici nécessaire de faire l'hypothèse que le substrat influe peu sur la microstructure du revêtement.

Enfin, les échantillons sont découpés au scalpel en carrés de  $5 \text{ mm}$  de côté.

#### 4.3.4) Micrographies optiques et électroniques des échantillons

##### 4.3.4.1) Préparation métallographique des échantillons

La microstructure des échantillons peut être observée au microscope, soit en fracture, c'est-à-dire sans aucune préparation d'enrobage et de polissage, soit en coupe polie, ce qui nécessite une préparation métallographique. Les échantillons observés sont prélevés au centre des dépôts afin de s'affranchir de tout effet de bord. Pour en faciliter la manipulation, le polissage et l'observation, les échantillons sont dégazés sous vide puis imprégnés d'une résine époxy (Epofix Resin and Hardener de Struers). Enfin, les échantillons enrobés de résine sont polis avec une finition inférieure à 1  $\mu\text{m}$  en utilisant du papier SiC avec une granulométrie décroissante puis des feutres imbibés de suspensions diamantées. L'ensemble du matériel est commercialisé par l'entreprise Struers. Le protocole suivi pour la préparation métallographique des échantillons est récapitulé **Tableau 4-4**.

**Tableau 4-4 : Gamme de préparation métallographique des dépôts d'alumine projetés plasma - Machine de polissage automatique Tégrapol-21**

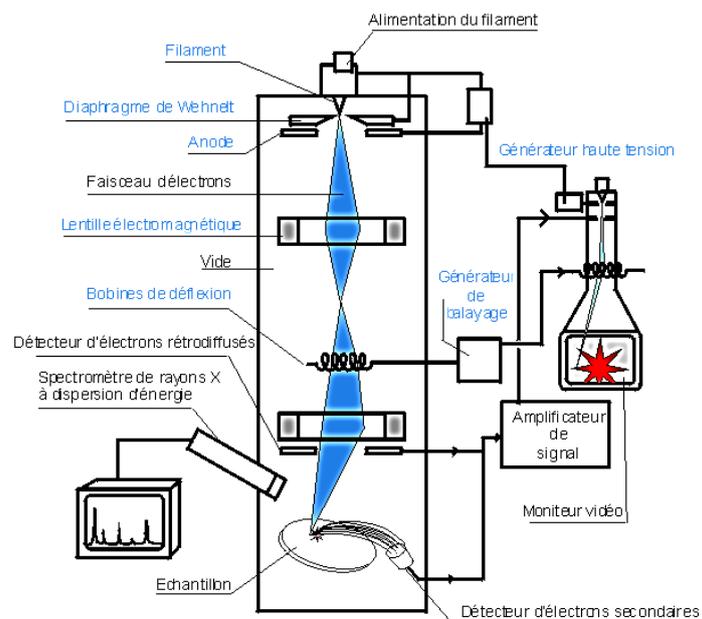
Etape	Abrasif	Granulométrie	Force (N)	Temps	Sens de rotation relatif (abrasif/échantillon)
<b>Dressage</b>	SiC	320	25	5 min	Opposé
<b>Prépolissage</b>	SiC	500	25	5 min	Opposé
	SiC	800	25	5 min	Opposé
	SiC	1200	25	5 min	Opposé
<b>Polissage</b>	Diamant	3 $\mu\text{m}$	25	3 min	Identique
	Diamant	1 $\mu\text{m}$	25	1 min 30 s	Identique

En fonction du résultat, la dernière étape de polissage peut être omise afin de limiter les éventuelles particules piégées au sein de la porosité des échantillons.  
Après chaque étape, les échantillons sont nettoyés par ultrasons à l'éthanol.

##### 4.3.4.2) Description des microscopes

Au sein d'un microscope optique, l'association de lentilles convergentes (objectif et oculaire) et de diaphragmes permet d'observer par transparence des objets de faibles dimensions avec une image réelle située classiquement dans une gamme de grossissement compris entre x100 et x1000. Il permet l'observation des échantillons dans leur globalité, de mesurer leurs épaisseurs, d'estimer de manière visuelle la porosité (forme et tailles des pores de grandes tailles (supérieures à 1 $\mu\text{m}$ ) ou encore la bonne adhérence entre 2 couches projetées. L'appareil utilisé dans le cadre de cette étude est un microscope Olympus BX60M.

Pour avoir accès à une meilleure résolution et une meilleure profondeur de champ, il est nécessaire de recourir à un Microscope Electronique à Balayage (MEB). Un faisceau d'électrons émis par une sonde est focalisé en un spot très fin (entre 15 et 200 Å). Ce dernier balaie la surface de l'échantillon puis un détecteur récupère la réponse induite par le matériau. Sous l'impact du faisceau d'électrons, plusieurs phénomènes peuvent se produire au sein des atomes de l'échantillon (rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident avec une perte en énergie plus ou moins importante, émission d'électrons secondaires de faible énergie arrachée de la couche externe des atomes de l'échantillon, émission de rayons X, d'électrons Auger, ou encore de photons UV-visible). En utilisant le capteur adapté, chacun de ces phénomènes permet la formation d'une image reconstituée représentant la cartographie de l'intensité du phénomène observé. Dans le cadre de cette étude, nous nous limitons à l'utilisation de capteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés. Un schéma de principe est présenté **Figure 4-9**. Les micrographies utilisées pour cette étude ont été réalisées sur un MEB LEO 435VPi sous vide secondaire. Sa résolution permet d'observer avec finesse les hétérogénéités de faibles dimensions, la qualité des interfaces entre les différentes couches ou encore la structure lamellaire ou globulaire des dépôts. Cependant, la résolution accessible avec cette appareil reste insuffisante pour décrire avec précision la structure des dépôts élaborés par SPS.



**Figure 4-9 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (configuration électron secondaire)**

#### *4.3.4.3) Analyses d'images*

Des analyses d'image ont été réalisées pour qualifier quantitativement la porosité et la fissuration de la couche projetée par APS et obtenir des données d'entrées pour réaliser la modélisation de la structure du matériau.

L'analyse a été réalisée sur une dizaine de micrographies MEB réalisées avec un grossissement x2000. Pour cette analyse, les images sont seuillées et converties en une image dichromatique (noir pour la porosité, blanc pour l'alumine), l'aspect granuleux de certaines images est corrigé par un filtre retirant les zones dont l'aire est inférieure à 5 pixels carrés et les zones clairement identifiées comme de l'arrachage de matière par polissage sont supprimées manuellement. L'ensemble de ces opérations est réalisé par le logiciel Image J (développé par National Institutes of Health, USA). Le logiciel permet ensuite de déterminer, sur les images obtenues, le nombre et la taille des pores, le pourcentage de pores possédant un facteur de forme donné, l'orientation des hétérogénéités allongées (fissures) par rapport à l'horizontale.

Il est à noter que les informations recueillies par cette technique sont à considérer avec précaution. En effet, les informations obtenues sont différentes, en fonction du grossissement d'observation et certaines fissures ne sont pas comptabilisées par manque de contraste. Ainsi, aucune détermination de porosité globale ne sera réalisée par analyse d'image. Le manque de résolution et de contraste de cette technique ne permet pas d'obtenir des résultats intéressants lors de l'analyse de la couche projetée par SPS [Bacciochini, 2010].

### **4.4) Caractérisations cristallographique et chimique**

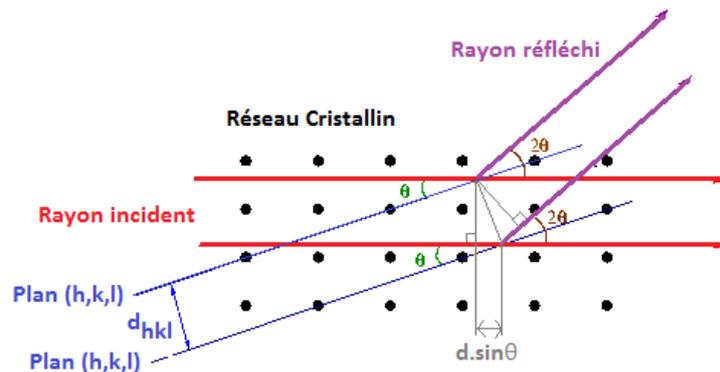
#### *4.4.1) Analyses des phases par diffractométrie des rayons X*

La diffraction des rayons X a pour objectif d'identifier les phases cristallines en présence au sein d'un matériau, et dans notre cas, la ou les phases de l'alumine présentes. L'état cristallin d'un matériau se caractérise par la répartition périodique d'un motif atomique dans l'espace. Les plans parallèles et équidistants ainsi formés sont nommés plans réticulaires {h, k, l}. Les distances entre ces plans, dites inter-réticulaires, sont comprises entre 0.15 et 15 Å. Elles sont fonction de la disposition et du diamètre des atomes présents dans le réseau cristallin. Ces distances étant constantes et propres à chaque cristal, elles peuvent être calculées grâce à la diffraction des rayons X et permettent ainsi l'identification de la nature

cristallographique de l'échantillon. Pour que la diffraction des rayons X par les plans réticulaires ait lieu, il est nécessaire que les ondes diffractées par chacun des plans soient en phase, c'est-à-dire que la différence de marche entre chaque rayon soit égale à un nombre entier. Lorsque les rayons X respectent cette loi, dite de Bragg, la distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  est calculée selon la relation suivante (**Figure 4-10**) :

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (\text{Eq. 4 - 4})$$

où  $n$  est l'ordre de la diffraction,  $\lambda$  la longueur d'onde et  $\theta$  l'angle d'incidence des rayons X.



**Figure 4-10 : Schéma illustrant la loi de Bragg régissant la diffraction des rayons X**

La nature du cristal est ensuite identifiée grâce à des bases de données où sont recensées les distances inter-réticulaires. Les diffractogrammes des rayons X de cette étude sont réalisés avec un appareil Panalytical Xpert Pro possédant une anticathode de cuivre ( $\lambda_{K\alpha 1}=1,05406 \text{ \AA}$  ;  $\lambda_{K\alpha 2}=1,54439 \text{ \AA}$ ). Les analyses sont réalisées à une tension de 40kV, une intensité de 45mA et pour des angles  $2\theta$  compris entre 10 et 90° avec un pas angulaire de 0.013°. Les diffractogrammes obtenus sont traités avec le logiciel Xpert Highscore Plus.

#### 4.4.2) Détection d'impuretés par fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique permettant de connaître la composition élémentaire d'un échantillon. Dans ce travail, cette technique identifie la présence d'impuretés au sein des poudres et des revêtements projetés plasma. En effet, la présence d'impuretés, même infime, peut modifier grandement le comportement optique du matériau (Paragraphe 3.4.1). Grâce au bombardement de photons X, des électrons situés au cœur des atomes constituant l'échantillon sont arrachés. L'atome ainsi ionisé va chercher à se réorganiser afin de diminuer son niveau d'énergie et un électron de la couche périphérique vient combler la place vacante. Cette réorganisation s'accompagne d'une perte d'énergie émise sous forme de photons X. C'est le phénomène de fluorescence X. Cette

différence d'énergie étant propre à chaque élément du tableau périodique, sa mesure permet l'identification des atomes en présence. Généralement, plusieurs transitions électroniques sont possibles et un élément chimique donné peut émettre plusieurs types de photons (notés  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$ ,  $K_{\beta 1}$ ,  $L_{\alpha 1}$ ...).

Au sein de l'appareil utilisé dans ces travaux (Bruker AXS), les rayons X sont générés par un tube à anode frontale de 3 kW. Ce spectromètre fonctionne en dispersion en longueur d'onde, c'est-à-dire que les photons sont séparés en fonction de leurs énergies avant d'être comptés. Ce mode de fonctionnement s'oppose aux spectromètres dit à dispersion d'énergie qui mesurent directement l'énergie des photons pour les identifier. Dans notre cas, la séparation des photons X s'effectue selon le principe de la diffraction des rayons X par un cristal. L'épaisseur de chaque couche atomique de ce cristal étant du même ordre de grandeur que la longueur d'onde des photons X, ils sont diffractés par niveau d'énergie. Il suffit alors de placer les détecteurs (ou compteurs) dans la bonne direction (à l'angle de déviation  $2\theta$  des photons) pour recueillir et compter les photons X à une longueur d'onde donnée. Un détecteur à flux gazeux permet de détecter les éléments compris entre le sodium et le zinc et un détecteur à scintillations en iodure de sodium permet l'analyse des éléments ayant un numéro supérieur à celui du fer. Ainsi, en traçant l'intensité, ou encore le nombre d'impulsions détectées à une position donnée en fonction de la position  $2\theta$  du détecteur, on obtient un spectre caractéristique de l'élément analysé.

Outre cette analyse élémentaire, des mesures semi-quantitatives peuvent être réalisées par l'utilisation d'étalon interne ou la réalisation d'une courbe d'étalonnage.

## **4.5) Mesures spectrométriques : détermination des propriétés optiques des dépôts**

### **4.5.1) Spectrométrie Proche UV-visible-proche IR**

Le fonctionnement du spectromètre Varian Cary 5000 repose sur le principe de diffraction de la lumière, à savoir la séparation d'un rayonnement polychromatique en faisceaux monochromatiques par un réseau de diffraction.

Dans un premier temps, la source incidente est transformée en faisceau parallèle par un système de fentes d'entrées réglables afin d'en ajuster l'homogénéité et l'intensité pour ne pas saturer les détecteurs. Ce faisceau est ensuite focalisé à l'aide d'un premier miroir sur le réseau qui le décompose en rayonnement quasi monochromatiques. Le réseau de diffraction

permet ainsi d'obtenir une sélectivité en longueur d'onde. Un second miroir focalise chacun des rayonnements monochromatiques sur les fentes de sortie ce qui permet de régler la largeur spectrale. Le faisceau sortant est ensuite dédoublé : une première partie est dirigée vers l'échantillon à analyser et la seconde partie sert de référence. Afin de s'affranchir des problèmes de fluctuations de la source, le logiciel d'acquisition CARY WIN UV réalise le rapport de ces 2 flux en temps réel.

A l'aide d'une sphère intégrante dont la surface interne est revêtue de Spectralon, matériau choisi pour son haut pouvoir réfléchissant et diffusant dans la gamme de travail, cet appareil permet d'effectuer les mesures de réflectances et transmittances directionnelles hémisphériques sur la gamme de longueurs d'onde 0.25 à 2.5  $\mu\text{m}$ . Afin de quantifier l'importance de la contribution diffuse des rayonnements réfléchis et transmis, le dispositif est capable de réaliser les mesures en éliminant la contribution spéculaire. Les acquisitions sont réalisées avec un pas  $\Delta\lambda=1 \mu\text{m}$  à l'aide d'un photomultiplicateur PbS.

Il est possible de mesurer la réflectance spéculaire et la transmittance directe en remplaçant la sphère intégrante par un module complémentaire.

#### *4.5.2) Spectrométrie IR à transformée de Fourier*

Outre les mesures réalisées dans l'UV-visible pour l'optimisation de la réflectance du matériau afin de répondre aux cahiers des charges imposés, le comportement optique du matériau a également été caractérisé jusqu'à 10 microns pour observer l'évolution des différentes propriétés avec l'augmentation de la longueur d'onde.

##### *4.5.2.1) Principe général*

Le principe de fonctionnement d'un spectromètre à transformée de Fourier est fondamentalement différent de celui des spectromètres dispersifs comme décrit précédemment. En effet, le domaine de l'infrarouge étant nettement plus étendu que celui de l'UV-visible, les acquisitions prennent un temps conséquent à cause du balayage en longueurs d'onde. Ainsi, il a été nécessaire de concevoir un dispositif permettant l'acquisition de l'ensemble des fréquences de manière simultanée. Ce procédé, appelé multiplexage, est rendu possible par l'utilisation d'un interféromètre de Michelson. En faisant varier la différence de marche du faisceau en déplaçant un des 2 miroirs composant l'interféromètre parallèlement à son plan, le dispositif permet d'enregistrer la variation de l'intensité lumineuse en fonction de la différence de marche. Cet enregistrement est appelé interférogramme et la transformée de Fourier de ce dernier est réalisée pour obtenir la

variation de l'intensité en fonction de la fréquence, encore appelé spectre simple faisceau. L'algorithme FFT (Fast Fourier Transformation) a été introduit pour la première fois par [Cooley et Tukey, 1965] et s'est imposé grâce à l'évolution rapide des moyens de calcul. Pour obtenir le spectre d'un échantillon, par exemple de réflectance, il est nécessaire de déterminer le spectre simple faisceau d'un matériau référence sur la gamme de mesure  $S_{référence}$  et celui de l'échantillon  $S_{échantillon}$ . Une mesure du signal à vide  $S_{zéro}$  est également réalisée. Le spectre du matériau  $R$  est finalement obtenu par :

$$R = \frac{S_{échantillon} - S_{zéro}}{S_{référence} - S_{zéro}} \quad (\text{Eq. 4-5})$$

#### 4.5.2.2) Description de l'appareil utilisé : le Bruker 70v

Le spectromètre Bruker 70v du LEMTA, associé à ses différents accessoires, permet les mesures en réflectance et en transmittance d'échantillons plans sur la gamme 0.3-100  $\mu\text{m}$ . Les différents constituants du dispositif sont adaptés en fonction de la nature de la mesure à réaliser (hémisphériques ou bi-directionnelles) et de la plage de longueurs d'onde à analyser. Le spectromètre peut-être subdivisé en cinq parties :

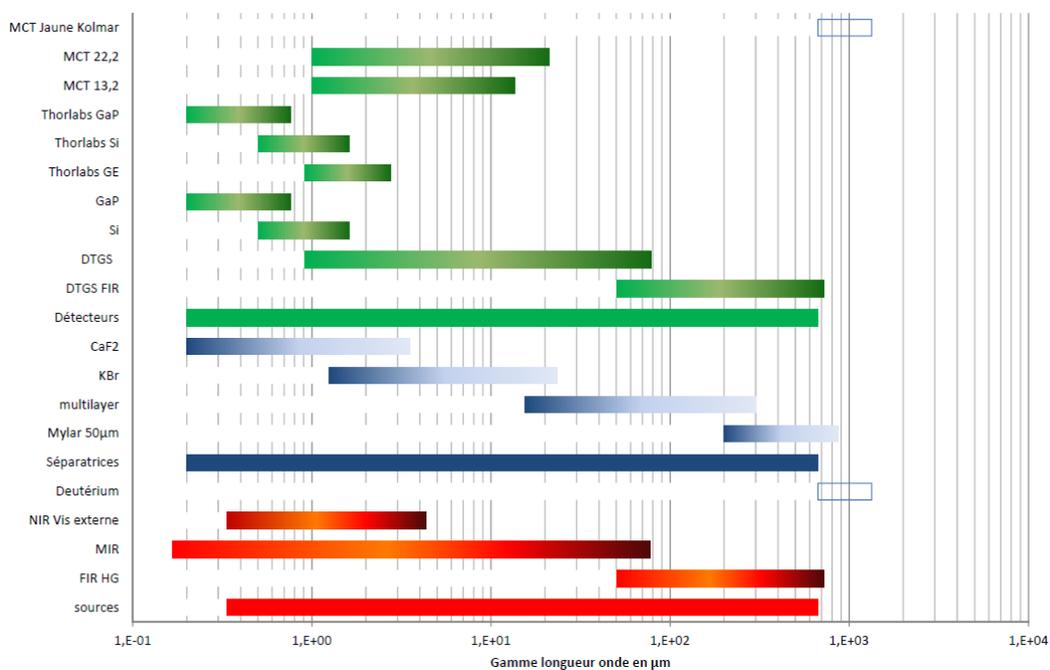
- la source lumineuse, adaptée à la plage de longueurs d'onde à mesurer. Le faisceau émis passe par un diaphragme circulaire d'ouverture réglable afin de contrôler le diamètre du spot en sortie. Cette ouverture est adaptée en fonction des mesures effectuées, notamment pour les mesures bidirectionnelles où le signal mesuré est affaibli par le caractère très diffusant des échantillons.
- l'interféromètre de Michelson qui génère les interférences. La nature de la séparatrice doit être adaptée à la plage de longueurs d'onde de travail. Ainsi une séparatrice en milar est par exemple utilisée dans l'infrarouge lointain alors que cette dernière est en KBr pour les mesures dans le proche infrarouge.
- le compartiment échantillon permettant d'accueillir plusieurs accessoires. Les mesures hémisphériques sont réalisées avec des sphères intégrantes revêtues, soit d'Infragold pour les mesures dans l'infrarouge moyen et lointain, soit de Spectralon pour les mesures dans le proche UV, le visible et l'infrarouge proche. Une cuve est installée sur le spectromètre pour travailler sous un vide primaire et ainsi s'affranchir de l'absorption parasite des espèces présentes dans l'air (eau et dioxyde de carbone principalement). Des modules Bruker permettent également de réaliser les mesures de réflectance spéculaire et de transmittance

directe. Enfin un système de goniométrie permet de réaliser les mesures bi-directionnelles en faisant varier l'angle de collecte du détecteur.

- le détecteur photosensible dont la nature est également fonction de la plage de longueurs d'onde de travail. Par exemple, un détecteur MCT (Mercure Cadmium Telluride) est utilisé dans l'infrarouge moyen. La photo-détection de ce semi-conducteur est très rapide mais est particulièrement sensible aux bruits thermiques. Il est donc nécessaire de le refroidir à l'azote liquide ( $T=77^{\circ}\text{K}$ ) lors de son utilisation.

- Un convertisseur analogique/numérique interrogeant le détecteur à intervalles réguliers transforme le signal afin de le rendre exploitable par un système informatique.

L'ensemble des équipements disponibles et à adapter sur l'appareil en fonction de la gamme de travail est présenté **Figure 4-11**.



**Figure 4-11 : Récapitulatif des équipements à adapter sur le spectromètre Bruker 70v en fonction de la gamme de travail**

#### 4.5.3) Utilisation et complémentarité des 2 spectromètres

Les capacités évolutives du Bruker font qu'il est tout à fait possible de travailler uniquement avec ce dernier du proche UV jusqu'au lointain infrarouge. Toutefois, les mesures sont également réalisées sur la gamme des courtes longueurs d'onde (0.25-2.5 microns) sur le Varian Cary 5000, et ce pour deux raisons :

- Un Varian Cary 5000 est disponible au CEA Le Ripault, ce qui permet l'obtention des mesures optiques très rapidement après l'élaboration des échantillons et facilite le développement. De plus, certaines mesures ont été réalisées à la fois sur cet appareil au CEA

Le Ripault, au LEMTA et au CEA DIF avec des écarts relatifs relativement faibles, ce qui leurs apportent une excellente fiabilité.

- Le Bruker 70v du LEMTA a été équipé des dispositifs permettant les mesures aux courtes longueurs seulement à mi-thèse et les résultats fournis par ce dernier sont beaucoup plus bruités que les spectres obtenus sur le Varian sur la gamme 0.3-0.5  $\mu\text{m}$ . Ainsi, la fusion des spectres Varian/Bruker est réalisée en considérant les mesures sur le Varian comme référence.

Les mesures de BRDF sont uniquement réalisables sur le Bruker 70v.

## 4.6 Outils numériques et codes de calculs

### 4.6.1 Caractérisation des propriétés radiatives par inversion de l'ETR

Afin de déterminer les propriétés radiatives (épaisseur optique  $\tau$ , albédo  $\Omega$ , fonction de phase  $P(\mu, \mu')$  du matériau final et d'avoir une idée de la répartition spatiale de la réflectance, l'ETR est inversée en utilisant comme données d'entrée les mesures optiques (réflectance et transmittance) des 2 couches projetées. Le principe général de résolution est explicité dans le paragraphe 3.4.2. et en **Annexe A**. Le code utilisé pour réaliser cette inversion par méthode matricielle a été développé au LEMTA et utilisés dans plusieurs travaux sur des matériaux fibreux (type bois) et poreux (type mousse) [Jeandel, 1993] [Nicolau, 1994], [Milandri, 2000], [Kamdem Tagne, 2008], [Kaemmerlen, 2009].

La résolution est monodimensionnelle et est réalisée avec une discrétisation angulaire à 32 directions.

Dans le cadre de cette étude, deux modèles de fonctions de phases sont utilisées :

- Un premier code permet d'inverser l'ETR en considérant une fonction de phase d'Henye et Greenstein, dépendant d'un unique paramètre  $g_{HG}$ . Pour fermer le système, il est nécessaire de connaître 3 grandeurs expérimentales d'entrée. Des discrétisations en longueurs d'onde (pas de 0.5 micron dans l'IR et 0.05 micron dans l'UV visible) de la réflectance directionnelle hémisphérique  $r^\Omega$ , de la transmittance directionnelle hémisphérique  $t^\Omega$  et de la transmission directe  $t''(z, \mu_0, -\mu_0)$  sont utilisées.

Les paramètres radiatifs (épaisseur optique et albédo) sont identifiés en imposant une fonction de phase isotrope  $g_{HG} = 0$  et en utilisant  $r^\Omega$  et  $t^\Omega$ .

- Un second code permet la résolution du problème en considérant une fonction de phase de Nicolau dépendante de 4 paramètres ( $g_{HG1}$ ,  $g_{HG2}$ ,  $f_1$  et  $f_2$ ). Il est ainsi nécessaire d'utiliser 3 mesures de BRDF pour fermer le système en plus des 3 grandeurs utilisées précédemment ( $r^\perp$ ,  $t^\perp$  et  $t''(z, \mu_0, -\mu_0)$ ). Les BRDF choisies sont réalisées avec un angle incident normal à l'échantillon, et les mesures utilisées pour le calcul sont collectées à des angles de 11°, 41° et 71°.

Pour ces 2 codes, le rapport entre les valeurs expérimentales mesurées et les grandeurs calculées est systématiquement déterminé et vérifié. En effet, cet écart relatif doit être au maximum de l'ordre du pourcent pour s'assurer que la solution obtenue est correcte et que le calcul a convergé.

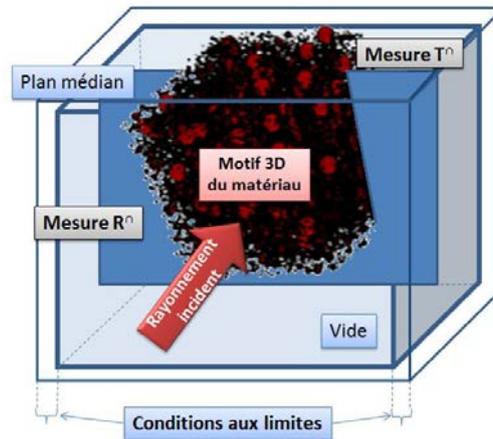
Les valeurs d'entrées des codes sont l'épaisseur de l'échantillon, ainsi que les différentes valeurs expérimentales détaillées précédemment en fonction de la fonction de phase.

#### **4.6.2 Prédiction des propriétés radiatives par méthode FDTD**

Le principe général de la résolution des équations de Maxwell par la méthode FDTD a été décrit dans le paragraphe 3.5. Ce paragraphe a pour objectif la description du domaine de calcul et les conditions de simulation.

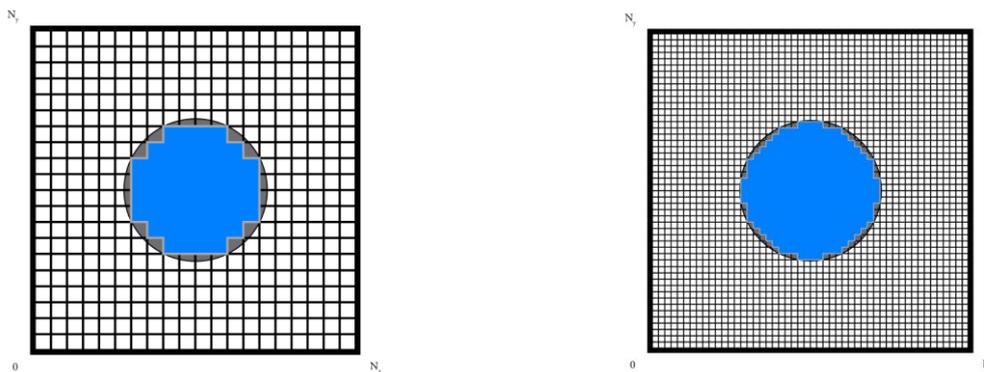
##### **4.6.2.1) Description du domaine de calcul et maillage**

Le domaine de calcul peut être représenté par une boîte parallélépipédique contenant le motif du matériau dont on veut simuler les propriétés optiques. En bordure de ce volume, il est nécessaire d'imposer certaines conditions pour ne pas fausser les calculs. Au sein de cette boîte, on injecte une source incidente et il est possible de mesurer à l'endroit souhaité les flux diffusés. En fonction de la surface à travers laquelle les flux sont collectés, il est possible de quantifier le comportement optique du matériau : Réflectance et transmittance bidirectionnelles ou hémisphériques (**Figure 4-12**).



**Figure 4-12 : Description du domaine de calcul**

Le maillage utilisé par l'algorithme est uniforme et identique selon les 3 dimensions de l'espace. Ce dernier peut être contraignant dans le cas de la description de forme complexe. D'autre part, le maillage doit être suffisamment fin pour pouvoir décrire les éléments les plus petits sans perte d'informations importantes sur la forme réelle (**Figure 4-13**).



**Figure 4-13 : Illustration de l'importance de la finesse du maillage sur la description du motif représentatif de l'échantillon**

Il apparaît alors que le pas de maillage utilisé pour les décrire les pores de taille de très petites tailles (de l'ordre de la dizaine de nanomètre) devra être particulièrement faible. Ce gain de précision sur la résolution du problème se fait au détriment du temps de calcul.

#### 4.6.2.2) Conditions aux limites

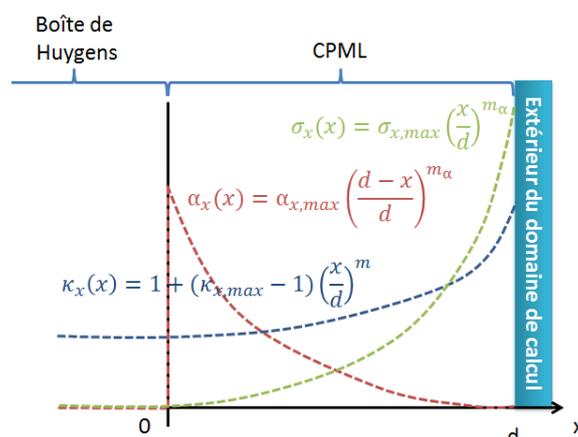
Aux limites du domaine de calcul, l'idée la plus naturelle serait de négliger les champs aux frontières en les supposant nuls. Toutefois, ce type de conditions aux limites implique des phénomènes de réflexions numériques et ces derniers sont à l'origine d'erreurs importantes. Pour résoudre ce problème, une des techniques les plus performantes consiste à entourer le domaine de calcul par un milieu parfaitement absorbant. La condition aux limites ainsi imposée est appelée Perfectly Match Layer (PML) [Berenger, 1994].

Un des modèles les plus efficaces, la CPML (Convolutional PML), permet d'absorber les ondes évanescentes et les basses fréquences de manière plus efficace qu'une PML classique. Elle se définit en coordonnées étendues par l'expression ci-dessous [Luebbers, 1992] [Taflove, 2005] :

$$S_j = \kappa_j + \frac{\sigma_j}{\alpha_j + i\omega\varepsilon}, (j = x, y, z) \quad (\text{Eq. 4-6})$$

avec  $\kappa_j$ ,  $\alpha_j$ ,  $\sigma_j$  les propriétés radiatives du milieu,  $\omega$  la pulsation de l'onde et  $\varepsilon$  la permittivité électrique du milieu.

Le choix des variables  $\kappa_j$ ,  $\alpha_j$ ,  $\sigma_j$  conditionnent le bon fonctionnement de la CPML. La **Figure 4-14** montre la variation polynomiale retenue pour chacune des variables. Une variation continue a été retenue pour éviter tout saut trop important du fait de la discrétisation du domaine.



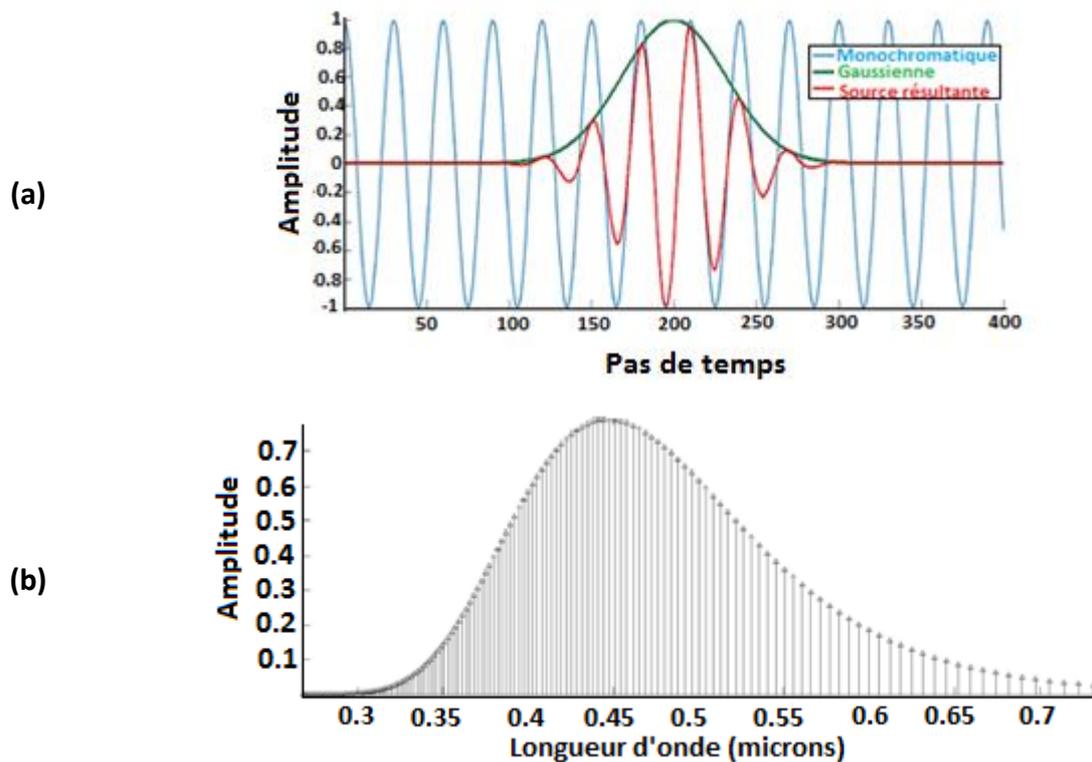
**Figure 4-14 : Evolution des paramètres  $\kappa_x$ ,  $\alpha_x$ ,  $\sigma_x$  au sein de la CPML suivant l'axe  $x$ , Adaptée de [Muller, 2011]**

En pratique, la CPML n'absorbe pas en totalité l'onde incidente. En effet, lorsque cette dernière arrive en bordure de domaine, elle est redirigée vers l'intérieur. Il s'agit alors d'une réflexion parasite que l'on peut déterminer en mesurant le rapport des flux des ondes incidentes et réfléchies. Ainsi, une analyse de dispersion sur les différents paramètres de la CPML a été réalisée afin de déterminer les conditions optimales à choisir pour obtenir un flux réfléchi le plus faible possible et sera présentée dans le Chapitre 6.

### 6.4.1.3) Source excitatrice

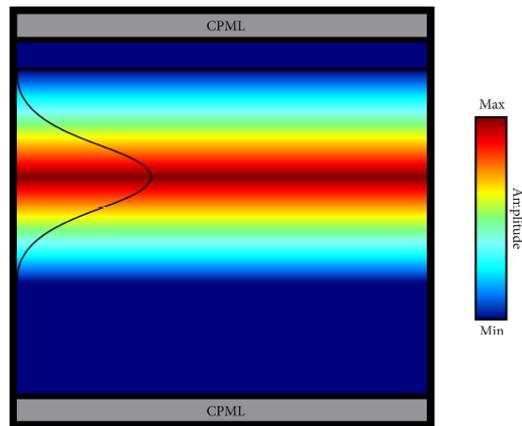
Nous souhaitons simuler les propriétés optiques sur la gamme d'utilisation du matériau, à savoir entre  $0.3 \mu\text{m}$  et  $0.7 \mu\text{m}$ . Afin d'obtenir un signal modulé riche en fréquence, on

multiplie une onde monochromatique de longueur d'onde  $0.45 \mu\text{m}$  par une gaussienne de largeur adaptée (**Figure 4-15a**). L'intérêt de ce type de source est de pouvoir obtenir par transformée de Fourier des résultats sur une large plage de longueurs d'onde avec un seul calcul. La transformée de Fourier de la fonction précédente permet d'obtenir l'amplitude de la source dans le domaine spectral (**Figure 4-15b**).



**Figure 4-15 : Représentation de la source d'excitation injectée dans le domaine de calcul a) représentation temporelle b) représentation spectrale (après transformée de Fourier)**

La source est injectée entre la CPML et la structure décrivant le matériau poreux. Elle se propage selon l'axe  $z$  croissant. Nous précisons que la visualisation des différentes données complexes est possible par le calcul de leurs modules. (**Figure 4-16**).



***Figure 4-16 : Illustration de l'onde incidente dans le domaine de calcul***

## **Conclusion du chapitre 4**

Ce chapitre a permis de définir la stratégie expérimentale mise en place pour l'élaboration et les caractérisations des revêtements par projection plasma. L'ensemble des outils utilisés a été présenté ici et le lecteur pourra s'y référer lors de la présentation des résultats obtenus dans les chapitres 5 et 6.

# Chapitre 5 : Elaboration, optimisation et caractérisations physico-chimique et microstructurale du système bicouche d'alumine

## Sommaire

<b>5.1) DEVELOPPEMENT TECHNOLOGIQUE DU BICOUCHE APS/SPS .....</b>	<b>155</b>
5.1.1) OPTIMISATION DE LA COUCHE ELABOREE PAR APS .....	155
5.1.1.1) <i>Choix de la poudre</i> .....	155
5.1.1.2) <i>Influence des conditions de projections sur la microstructure</i> .....	158
5.1.1.3) <i>Optimisation de la réflectance</i> .....	161
5.1.2) DEVELOPPEMENT DE LA COUCHE PROJETEE PAR SPS.....	165
5.1.2.1) <i>Influence des conditions de projection sur l'adhérence</i> .....	165
5.1.2.2) <i>Influence de l'épaisseur de la couche projetée par SPS</i> .....	166
5.1.3) REALISATION DE PIECES DE FORME DE GRANDES DIMENSIONS.....	169
5.1.3.1) <i>Description de la cinématique</i> .....	169
5.1.3.2) <i>Transfert de la couche APS</i> .....	170
5.1.3.3) <i>Transfert de la couche SPS</i> .....	171
5.1.3.4) <i>Principales réalisations et perspectives</i> .....	173
<b>5.2) CARACTARISATIONS DU SYSTEME BICOUCHE ET COMPREHENSION DE L'AMELIORATION DE LA REFLECTANCE PAR LA COUCHE PROJETEE PAR SPS.....</b>	<b>175</b>
5.2.1) INFLUENCE DE LA PHYSICO-CHIMIE DES COUCHES .....	176
5.1.1.1) <i>Détection d'impuretés par fluorescence X</i> .....	176
5.1.1.2) <i>Influence de la phase cristallographique</i> .....	178
5.2.2) INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE .....	181
5.2.2.1) <i>Observation au MEB</i> .....	181
5.2.2.2) <i>Analyses d'images</i> .....	184
5.2.2.3) <i>Distribution en taille de pore par Porosimétrie Hg</i> .....	187
5.2.2.4) <i>Analyses USAXS</i> .....	189
5.2.3) RECONSTRUCTION TRIDIMENSIONNELLE DU MATERIAU.....	194

**Contenu :** Ce chapitre a pour objectif de synthétiser les différents résultats obtenus concernant le développement technologique du revêtement bicouche d'alumine ainsi que les caractérisations physico-chimiques et microstructurales réalisées. L'optimisation des propriétés optiques de chacune des couches sur échantillons de faibles dimensions et le transfert nécessaire à la réalisation de pièces de grandes dimensions sont présentés. Les caractérisations microstructurales et physico-chimiques réalisées permettent de comprendre l'amélioration de la réflectance par la couche projetée par SPS et de proposer un modèle tridimensionnel pour représenter la microstructure de chacune des couches.

## Introduction

A partir des synthèses bibliographiques des chapitres 2 et 3, l'objectif de ce cinquième chapitre est de présenter les résultats obtenus concernant l'optimisation de la réponse en réflectance sur la gamme 300-800 nm d'un revêtement d'alumine mise en forme par projection plasma. Dans un premier temps, l'influence des paramètres d'élaboration sur les propriétés optiques du matériau, les choix technologiques réalisés pour optimiser ce comportement et le transfert nécessaire à la réalisation de pièce de forme de grandes tailles sont présentés. Dans un second temps, la physico-chimie et la microstructure du matériau bicouche obtenues sont caractérisées afin d'explicitier et de comprendre l'amélioration de la réflectance par la couche projetée par SPS. Les caractérisations microstructurales sont utilisées afin de proposer une représentation tridimensionnelle simplifiée de chacune des couches en vue de la simulation des propriétés optiques par résolution des équations de Maxwell (méthode FDTD).

## 5.1) Développement technologique du bicouche APS/SPS

### 5.1.1) Optimisation de la couche élaborée par APS

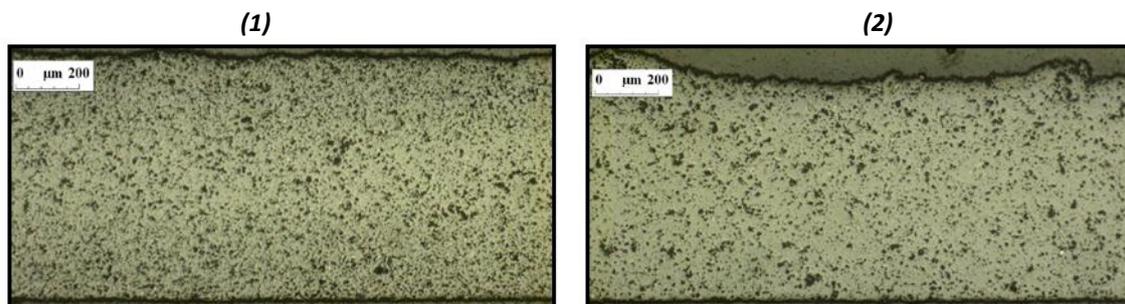
#### *5.1.1.1) Choix de la poudre*

Deux granulométries différentes de poudre d'alumine  $\alpha$ , l'Amperit 740.0 (5-22 $\mu$ m) et l'Amperit 22-45  $\mu$ m, sont mises en forme à partir d'une même condition issue de la littérature [Nakamichi, 1998] (cf paragraphe 4.1.2.1). Le rendement de dépôt étant différent pour les 2 poudres, il est nécessaire d'ajuster le nombre de cycles de projection afin d'obtenir des épaisseurs de dépôts similaires et de pouvoir comparer les propriétés de réflectances des revêtements obtenus. Les conditions opératoires sont récapitulées dans le **Tableau 5-1**. Ces dépôts sont recuits à 600°C pendant 6h sous air pour s'affranchir du phénomène de sous-stœchiométrie en oxygène. La réalisation de cette étape supplémentaire est justifiée dans le paragraphe 5.1.1.3.1 à suivre.

**Tableau 5-1 : Récapitulatif des conditions opératoires pour l'étude de l'influence de la granulométrie de la poudre**

Référence du dépôt	Référence de la poudre	Conditions de projection	Injection de la poudre	Nombre de cycles	Epaisseur obtenue
Dépôt 5-22	Amperit 740.0 5-22 $\mu$ m	Ar/He/H <sub>2</sub> 40/0/13 NLPM	d <sub>Ar</sub> =2.5 g/min d <sub>poudre</sub> =19.6 g/min	40	650 +/- 15 $\mu$ m
Dépôt 22-45	Amperit 740.1 22-45- $\mu$ m	I=600A d=115mm	d <sub>Ar</sub> =2.5g/min d <sub>poudre</sub> =19.8 g/min	50	642 +/-14 $\mu$ m

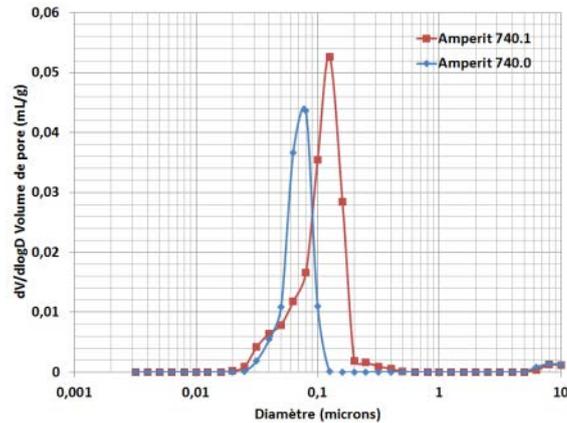
La porosité des dépôts obtenus est mesurée par poussée hydrostatique. Le dépôt, noté 5-22, en référence à la granulométrie de la poudre (5-22  $\mu$ m), possède une porosité ouverte de 12.8 +/- 0.6%. Le revêtement, noté 22-45 et obtenu à partir de la poudre Amperit 740.1 (22-45  $\mu$ m), a une porosité ouverte de 11.8% +/- 0.8%. Malgré l'incertitude élevée sur les valeurs de porosité déterminées par poussée hydrostatique, on remarque que le dépôt réalisé à partir de la poudre la plus fine possède la porosité ouverte la plus importante. En effet, pour atteindre un même volume de dépôt, il est nécessaire d'empiler plus de lamelles de petites tailles que de grandes tailles. L'empilement obtenu à partir de la poudre la plus fine est donc susceptible de présenter plus de défauts, ce qui peut expliquer le taux de porosité légèrement plus important pour le dépôt 5-22. L'observation au microscope optique confirme ces affirmations. En effet, le dépôt 5-22 apparaît plus finement structuré (**Figure 5-1**) et les pores globulaires, de tailles microniques et submicroniques, apparaissent plus petits et plus nombreux que pour le dépôt 22-45, à grossissement égal.



**Figure 5-1 : Micrographies optiques de revêtements Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mis en forme par APS à partir de la poudre Amperit 740.0 (1) et Amperit 740.1 (2) et des paramètres d'élaboration du Tableau 1**

L'analyse de la porosité par porosimétrie par intrusion de mercure montre que les répartitions en taille de pores des 2 revêtements sont similaires (**Figure 5-2**). On remarque que la distribution en taille de pores obtenue pour le dépôt 5-22 présente un pic majoritaire centré sur 70 nm alors que celui du dépôt 22-45 est centré sur 100 nm. Ce pic majoritaire

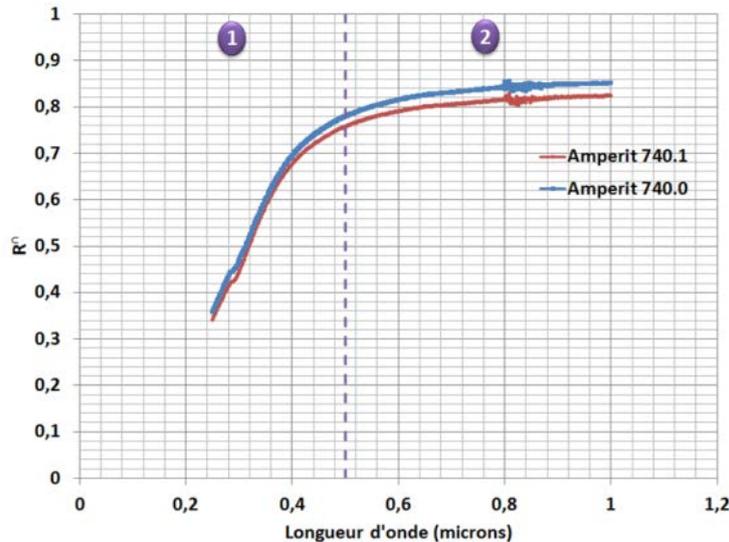
peut être associé au diamètre équivalent d'entrée du mercure liquide au sein des fissures inter-lamellaires. Les particules plus fines, théoriquement mieux traitées et fondues par le plasma, conduisent à un meilleur contact interlamellaire. L'analyse détecte les pores globulaires microniques par la légère remontée de la courbe à des diamètres de quelques microns.



**Figure 5-2 : Distributions en taille de pores obtenues par porosimétrie par intrusion de mercure de revêtements  $Al_2O_3$  mis en forme par APS à partir de la poudre Amperit 740.0 et Amperit 740.1 et des paramètres d'élaboration du Tableau 1**

Les réflectances directionnelles hémisphériques des deux dépôts sont mesurées sur le Varian Cary 5000 entre 0.25 et 1  $\mu m$  avec une acquisition réalisée tous les microns (**Figure 5-3**). Les comportements optiques des deux revêtements sont similaires et peuvent être divisés en 2 domaines :

- la zone 1, entre 0.25 et 0.5  $\mu m$ , où la réflectance augmente rapidement avec la longueur d'onde. Il apparaît dans cette zone que la réflectance est faible dans le proche UV ( $R^n < 0.7$ ). Dans cette zone, aucune différence n'est observée pour les mesures des réflectance directionnelles hémisphériques des 2 revêtements.
- la zone 2 entre 0.5 et 1  $\mu m$  où la réflectance augmente et semble converger asymptotiquement. Dans cette zone, on constate que le dépôt dépôt 5-22 est légèrement plus réflecteur, de l'ordre de 3%



**Figure 5-3 : Réflectance directionnelle hémisphérique de revêtements  $Al_2O_3$  mis en forme par APS à partir de la poudre Amperit 740.0 et Amperit 740.1 et des paramètres d'élaboration du Tableau 1**

Un premier lien peut être établi entre la microstructure des revêtements projetés plasma et leurs comportements radiatifs. Le dépôt 5-22, légèrement plus poreux, possède une réflectance plus élevée sur la gamme 0,5-1  $\mu m$ . Cette observation est en accord avec la bibliographie. En effet de nombreux auteurs ont observé ce phénomène d'augmentation de la réflectance avec l'augmentation de la porosité [Peelen, 1973] [Rozenbaum, 1999] [Debout, 2007]. Pour ces raisons, la poudre Amperit 740.0 est retenue pour la suite des travaux.

A partir de cette première approche, l'objectif du paragraphe suivant est de confirmer l'influence de la microstructure sur les propriétés de réflectance en réalisant des revêtements avec des microstructures de différences plus marquées.

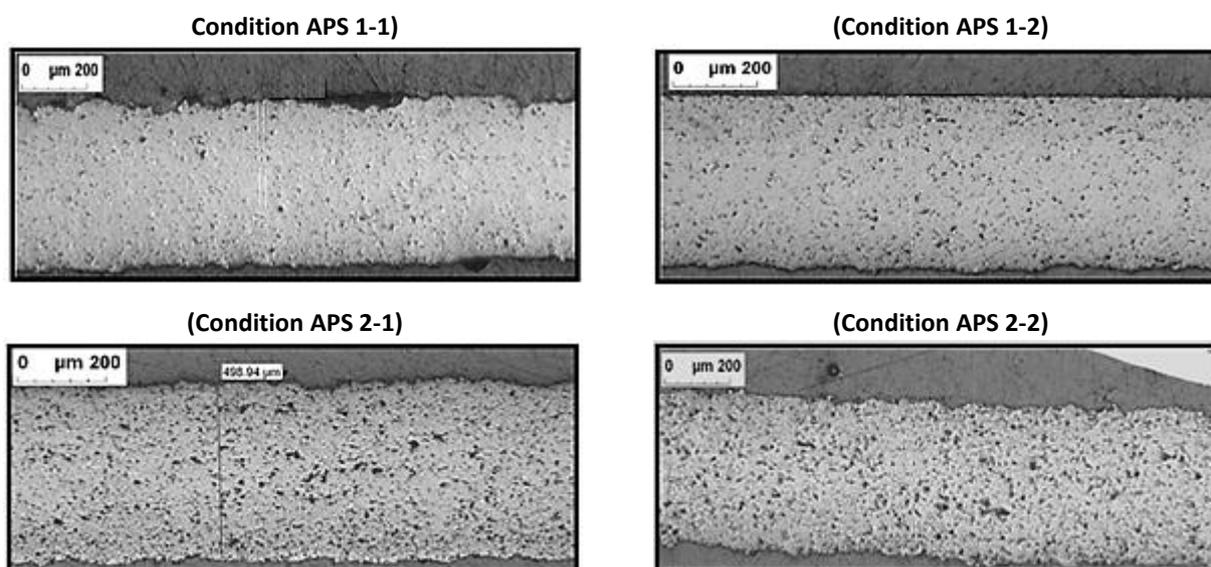
#### *5.1.1.2) Influence des conditions de projections sur la microstructure*

Les travaux de [Debout, 2007] ont permis d'identifier 4 conditions de projection afin d'obtenir des revêtements susceptibles de posséder des microstructures différentes (cf paragraphe 4.2.2.1). Les conditions d'élaboration utilisées, ainsi que les rendements de dépôts et les porosités ouvertes obtenus sont récapitulées dans le **Tableau 5-2**.

**Tableau 5-2 : Récapitulatif des conditions de projection des revêtements mis en forme par le procédé APS, rendements de dépôts et porosités ouvertes**

	Conditions plasmagènes Ar/He/H <sub>2</sub> (NLPM) Intensité (A)	Distance de tir (mm)	Porosité ouverte du revêtement (%)	Épaisseur déposée par cycle (µm)
Dépôts APS 1-1	45/0/15 600	100	7.8+/-0.8	8 +/- 0.5
Dépôts APS 1-2		120	10.1 +/- 0.6	12 +/- 0.8
Dépôts APS 2-1	12/45/3 500	100	12.8 +/-0.8	10 +/- 0.7
Dépôts APS 2-2		120	16.7 +/- 0.9	5 +/- 0.4

La **Figure 5-4** présente les micrographies optiques de chaque dépôt obtenu. L'épaisseur des dépôts est d'environ 500 microns.



**Figure 5-4 : Micrographies optiques des échantillons élaborés avec les conditions décrites dans le Tableau 2**

Les dépôts APS 1-1 et 1-2 possèdent les porosités les plus faibles, respectivement 7.8 +/- 0.8% et 10.1 +/- 0.6 %. Ces taux de porosité peuvent s'expliquer par les conditions plasmagènes utilisées, relativement énergétiques, et qui permettent d'atteindre une fusion complète des particules. De plus, avec ces paramètres, les gouttelettes d'alumine fondues impactent le substrat à des vitesses élevées. Il en résulte un contact lamellaire important et un taux de porosité relativement bas.

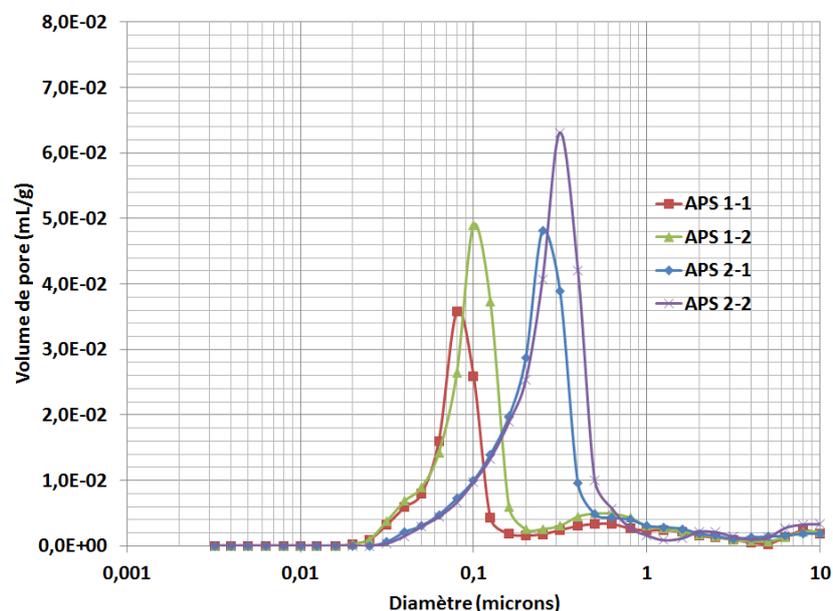
Les dépôts APS 2-1 et 2-2 possèdent des porosités plus importantes, respectivement 12.8 +/- 0.8 % et 16.7 +/- 0.9 %. Les conditions plasmagènes utilisées, moins énergétiques, induisent la présence de particules partiellement fondues. La présence de ces infondues favorise la formation de défauts dans l'empilement et est responsable de la formation des pores

globulaires. De plus, la plus faible vitesse des particules à l'impact imposée par ces conditions d'élaboration induit un contact entre les lamelles moins important et donc une épaisseur de fissures interlamellaires plus élevée. Ces 2 phénomènes conduisent à une porosité ouverte plus élevée de ces revêtements.

Dans les 2 cas, l'augmentation de la distance de tir implique une augmentation de la porosité. Ce phénomène peut être expliqué par une diminution de la vitesse et un refroidissement des particules à l'impact sur le substrat.

Les micrographies optiques de la **Figure 5-4** permettent de vérifier visuellement et de manière qualitative les porosités relatives des 4 dépôts obtenus.

L'analyse de la porosité par intrusion de mercure de ces revêtements permet de comparer les différentes distributions en tailles de pores obtenues (**Figure 5-5**).



**Figure 5-5 : Distributions en taille de pores obtenues par porosimétrie par intrusion de mercure de revêtements  $Al_2O_3$  mis en forme par APS à partir de 4 conditions d'élaboration différentes**

Les distributions en tailles de pores des dépôts APS 1-1 et 1-2 présentent un pic majoritaire pour des diamètres plus faibles (respectivement 80 et 100 nanomètres) que pour les dépôts APS 2-1 et 2-2 (respectivement 150 et 200 nm). Ce pic, attribué à l'intrusion du mercure au sein des fissures interlamellaires, confirme le meilleur contact entre les différentes lamelles superposées pour la condition plasmagène APS 1. Cette dernière procure en effet aux gouttelettes entièrement fondues une vitesse à l'impact élevée. Pour les 2 conditions plasmagènes, on remarque une épaisseur de fissures interlamellaires plus élevée pour les projections réalisées avec les distances de projection les plus élevées (120 mm). Ce léger

décalage du pic majoritaire avec l'augmentation de la distance de tir est causé par la diminution de la vitesse des particules à l'impact et donc à un contact interlamellaire plus faible. Le pic majoritaire, obtenu avec la condition APS 2 couvre une large gamme de tailles de pores (entre 50 nm à 700 nm) comparativement à celle des dépôts obtenus à partir de la condition plasmagène APS 1 (entre 30 nm à 150 nm). On remarque pour les dépôts APS 1 un pic secondaire, de moindre intensité, centré sur 500 nm. Enfin, on note une quantité similaire de pores micrométriques pour les 4 revêtements. Il est bon de préciser que ces derniers représentent en volume une proportion importante de la porosité, malgré la perception faussée induite par l'échelle logarithmique.

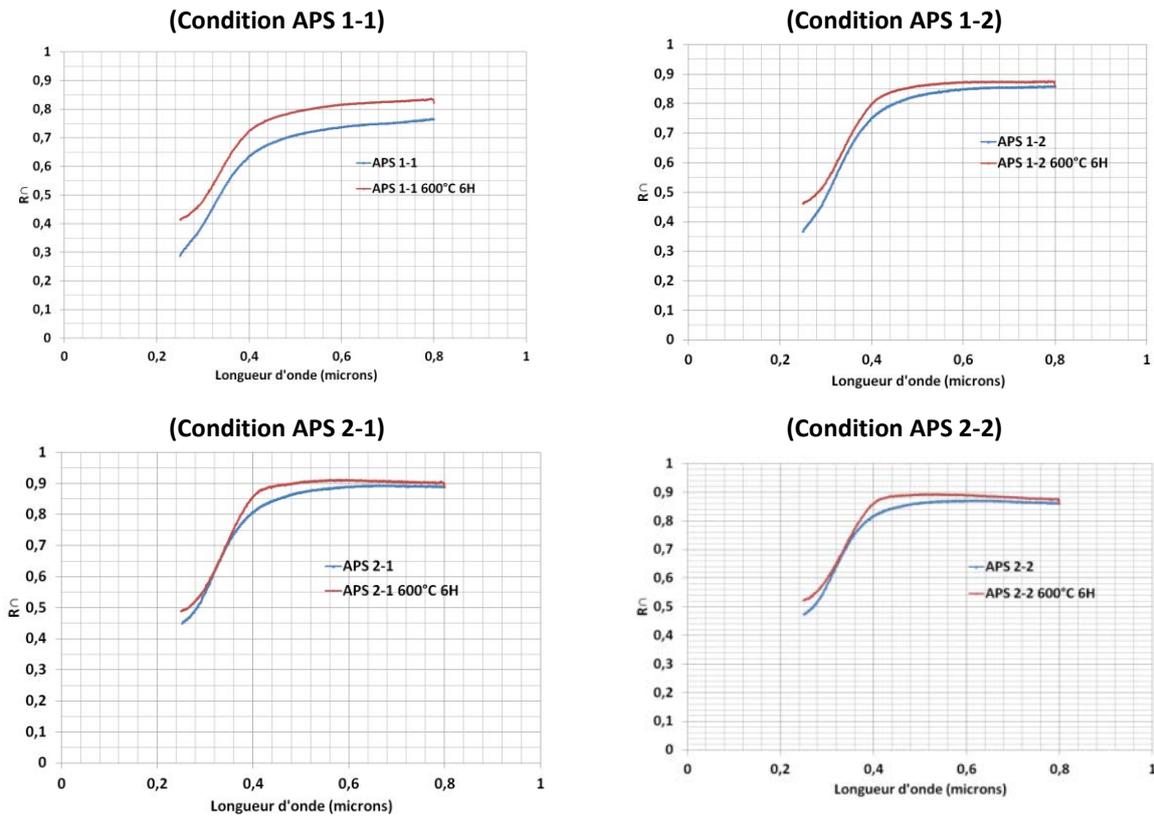
Enfin, les descriptions et comparaisons réalisées ci-dessus sont à considérer avec prudence. En effet, les distributions en tailles de pores sont obtenues en utilisant le modèle de l'orthocylindre et les résultats obtenus peuvent ainsi être faussés lorsque la forme des éléments mesurés s'éloigne de ce modèle.

La sélection des paramètres d'élaboration a permis d'obtenir des revêtements possédant des microstructures relativement différentes. Le paragraphe suivant a pour objectif d'observer l'influence de ces différentes microstructures sur les propriétés de réflectance.

### ***5.1.1.3) Optimisation de la réflectance***

#### ***5.1.1.3.1) Phénomène de sous-stœchiométrie***

En fonction de sa composition, le plasma peut imposer à certains oxydes une réduction chimique et conduire à la formation de dépôts sous-stœchiométriques en oxygène (paragraphe 2.3.4). Ce phénomène a été constaté sur certains revêtements d'alumine élaborés précédemment, qui présentent un aspect « jaunâtre » alors que la poudre de départ est blanche. Des mesures de réflectances, directement après élaboration et après un post-traitement thermique à 600°C pendant 6h, ont permis de vérifier ce phénomène. Les évolutions des réflectances pour les 4 types de dépôts sont présentées **Figure 5-6**.



**Figure 5-6 : Influence d'un traitement thermique (600°C-6H) sur la réflectance directionnelle hémisphérique de revêtements  $Al_2O_3$  mis en forme par APS sous différentes conditions d'élaboration**

Il apparaît une amélioration, plus ou moins importante, de la réflectance directionnelle hémisphérique pour l'ensemble des échantillons après traitement thermique. Ainsi, l'augmentation de réflectance la plus marquée est observée pour le dépôt APS 1-1 (+8% de réflectance sur l'ensemble de la gamme de longueurs d'onde). Une amélioration significative de la réflectance est également observée pour le dépôt APS 1-2 sur l'ensemble de la gamme, de l'ordre de 3%. Enfin, pour les dépôts APS 2-1 et APS 2-2, une amélioration de quelques pourcents est à noter entre 0.4-0.6 microns et aucune modification n'est observée pour les autres longueurs d'ondes.

La condition APS 1 possède une fraction volumique en dihydrogène plus importante, ce qui explique que les échantillons mis en forme avec ces paramètres possèdent une sous-stœchiométrie en oxygène plus marquée. Le dépôt APS 1-1 est réalisé avec une distance de projection plus faible (100 mm) que le dépôt APS 1-2 (120 mm), ce qui ne permet pas aux particules de se réoxyder en sortie de jet au contact de l'air alors que les particules projetées à 120 mm peuvent se réoxyder partiellement en sortie de jet plasma.

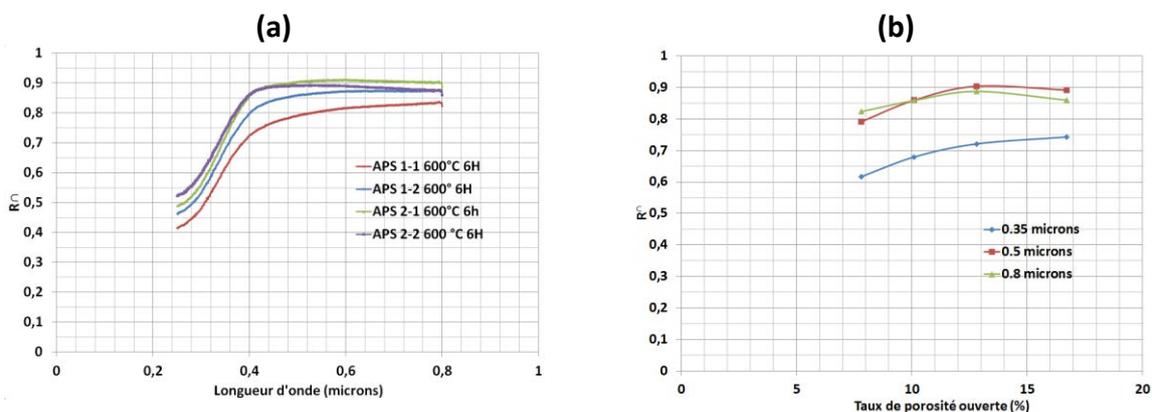
Des traitements thermiques avec des temps plus longs (15h) ont été réalisés et ces derniers n'ont pas montré d'évolution de la réflectance en comparaison avec les échantillons recuits

pendant 6H. Le temps de traitement de 6H est donc suffisant pour permettre la reprise en oxygène des revêtements. Des mesures de porosité par poussée hydrostatique et par porosimétrie par intrusion de mercure n'ont pas montré de modification de la microstructure des échantillons recuits.

Ainsi, afin de pouvoir comparer l'influence de la microstructure des revêtements sur leurs propriétés optiques, ces résultats montrent qu'un traitement thermique est nécessaire pour s'affranchir du phénomène de réduction plus ou moins marqué en fonction des paramètres d'élaboration.

### 5.1.1.3.2) Influence de la microstructure sur la réflectance

La Figure 5-7a récapitule les mesures de réflectance directionnelle hémisphérique des 4 dépôts après recuit. L'allure des résultats est similaire à ceux obtenus dans le paragraphe 5.1.1.1. La réflectance, initialement faible à  $\lambda=0.25 \mu\text{m}$ , augmente rapidement dans le proche UV jusqu'à  $\lambda=0.4 \mu\text{m}$  pour converger asymptotiquement dans le domaine visible. La Figure 5-7b montre que pour une longueur d'onde donnée, la réflectance augmente avec la porosité des revêtements. La réflectance augmente ainsi en moyenne de 10% entre les revêtements possédant les porosités extrêmes (dépôts APS 1-1 et APS 2-2, différence de porosité de 9%).



**Figure 5-7 : Evolution de la réflectance directionnelle hémisphérique de revêtements Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mis en forme par APS sous différentes conditions d'élaboration et recuit à 600° pendant 6h**

A ce stade, il est difficile de relier les distributions en taille de pores et les propriétés de réflectance directionnelle hémisphérique. On remarque tout de même que les dépôts possédant la distribution en taille de pores les plus larges présentent les réflectances les plus élevées. En effet, les résultats de la Figure 5-5 permettent d'estimer la surface totale développée par la porosité des matériaux. Ainsi, en considérant 1g d'échantillon et une densité moyenne de 3.6 on obtient les valeurs présentées dans le **Tableau 5-3**.

**Tableau 5-3 : Surfaces spécifiques des revêtements  $Al_2O_3$  projetés par APS sous différentes conditions**

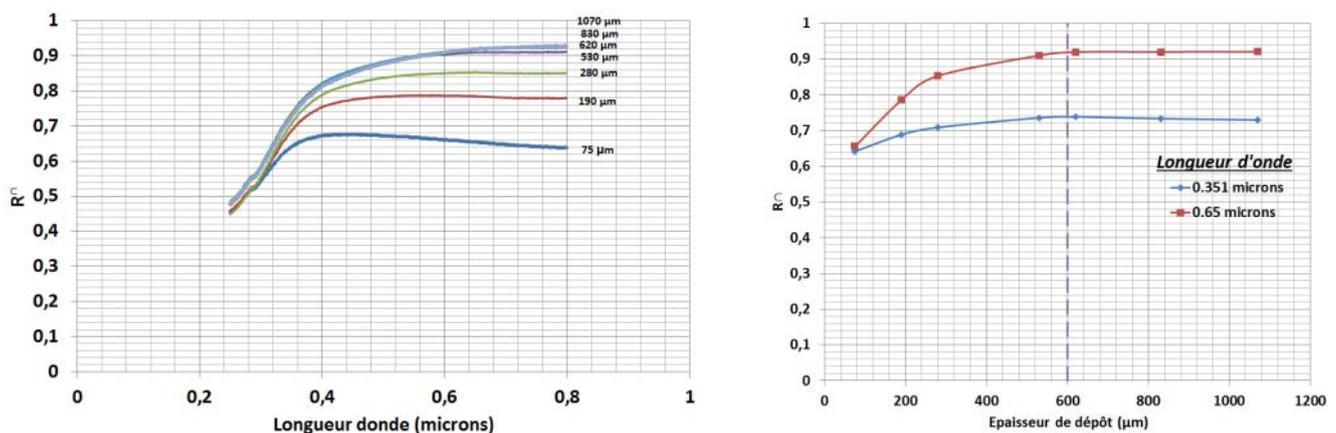
	Dépôts APS 1-1	Dépôts APS 1-2	Dépôts APS 2-1	Dépôts APS 2-2
Surface spécifique ( $m^2/g$ )	0.23	0.35	0.4	0.45

Dans son développement numérique, la théorie de Mie montre que l'intensité de diffusion est proportionnelle à la surface des diffuseurs [Mie, 1908]. Les valeurs de surfaces spécifiques mesurées sont en accord avec les réflectances relatives des échantillons : les microstructures développant les surfaces spécifiques les plus importantes sont les plus réflecteurs.

La condition APS 2-2 permet globalement d'obtenir les meilleures propriétés de réflectance sur l'ensemble de la gamme d'étude. Toutefois, ces paramètres induisent un rendement de dépôt relativement faible 5 +/- 0.4  $\mu m$ . Des pièces de grandes dimensions devant être réalisées, la condition APS 2-1 a été retenue pour un meilleur compromis entre les propriétés de réflectance et le rendement de projection.

### 5.1.1.3.3) Influence de l'épaisseur

L'épaisseur des revêtements conditionne directement le nombre d'éléments diffusants présents dans le matériau. Ainsi, des échantillons ont été réalisés à partir de la condition APS 2-1 avec des épaisseurs comprises entre 100 nm et 1 mm et leurs réflectances sont mesurées (Figure 5-8).



**Figure 5-8 : Influence de l'épaisseur sur la réflectivité directionnelle hémisphérique d'un revêtement  $Al_2O_3$  mis en forme par APS à partir de la condition APS 2-1**

Dans un premier temps, la réflectance directionnelle hémisphérique mesurée augmente progressivement avec l'épaisseur du revêtement, puis dans un second, cette dernière converge de manière asymptotique et aucune évolution n'est observée au-delà de 600 microns d'épaisseur. Cette évolution peut être interprétée par la notion d'épaisseur limite introduite par [Rozenbaum, 1999] explicitée dans le paragraphe 2.4.2. On remarque que

l'épaisseur a très peu d'effet sur la réflectance pour les longueurs d'onde les plus basses de l'étude.

Afin d'optimiser la réflectance de la couche APS, cette dernière est réalisée dans la suite de ces travaux en utilisant la condition APS 2-1 avec une épaisseur minimale de 600 microns.

Il apparaît que l'optimisation de ce revêtement ne permet pas d'obtenir des valeurs de réflectance directionnelle hémisphérique satisfaisante sur la gamme 0.3-0.5  $\mu\text{m}$ . Pour cette raison, nous avons choisi de réaliser sur cette première couche une seconde couche plus finement structurée mise en forme par SPS afin d'améliorer la diffusion du rayonnement aux courtes longueurs d'onde.

### 5.1.2) Développement de la couche projetée par SPS

#### *5.1.2.1) Influence des conditions de projection sur l'adhérence*

La poudre utilisée pour mettre en forme la couche par SPS, fournie par Goodfellow, est de granulométrie centrée sur 100 nm et de cristallographie  $\gamma$ .

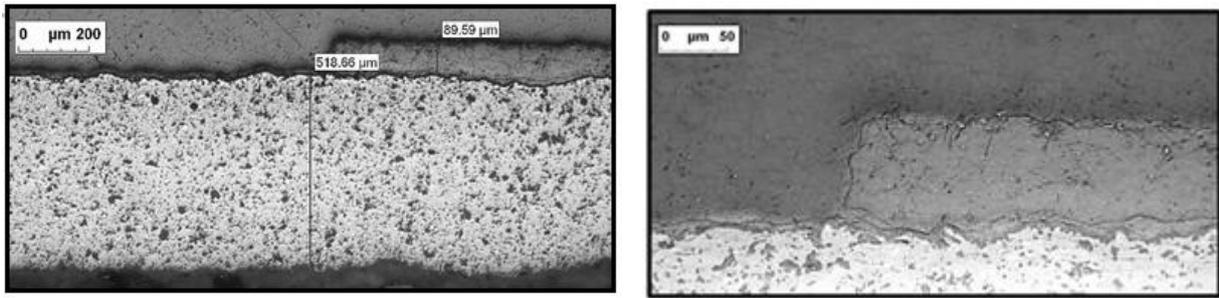
Un des critères primordiaux pour la réalisation de la couche projetée par SPS est d'obtenir une bonne adhérence avec la première couche projetée par APS. Ainsi, 3 conditions plasmagènes différentes ont été testées pour la réalisation de cette dernière. Ces conditions et les résultats obtenus sont récapitulés (**Tableau 5-4**).

**Tableau 5-4 : Récapitulatif des conditions utilisées pour la réalisation de la couche projetée par SPS**

	Conditions plasmagènes Ar/He/H <sub>2</sub> (NLPM) Intensité (A)	Distance de tir (mm)	Adhérence entre les 2 couches	Épaisseur déposée par cycles ( $\mu\text{m}$ )
<b>Condition SPS 1</b>	12/45/3 500 A	40	-	2.5
<b>Condition SPS 2</b>	30/30/3 600 A	40	++	0.65
<b>Condition SPS 3</b>	40/0/10 600 A	40	++	1.8

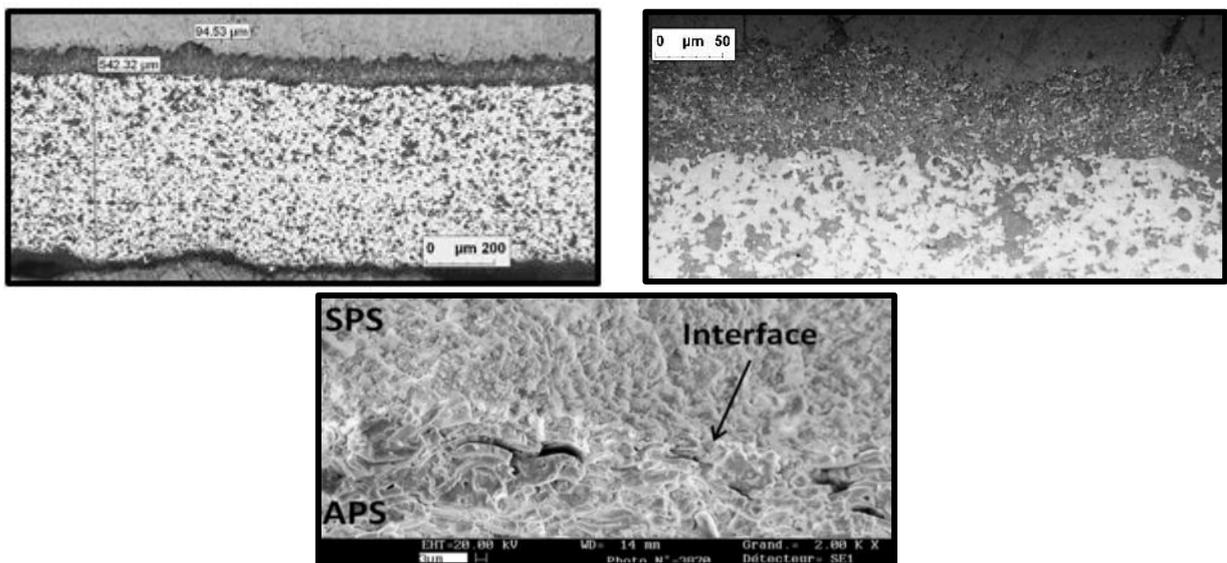
La condition SPS 1, utilisant un mélange plasmagène identique à celui utilisé pour la réalisation de la couche par APS, permet d'obtenir la fusion des poudres nanométriques et de former un revêtement cohésif avec une distance de tir de 40 mm. Toutefois, une très mauvaise adhérence avec la première couche est observée. En effet, cette dernière s'est décollée lors de la préparation métallographique et l'interface entre les 2 couches est très nettement visible sur les micrographies optiques (**Figure 5-9**). On peut supposer que les

poudres fondues n'impactent pas la couche APS avec une vitesse assez élevée pour obtenir une adhérence suffisante.



**Figure 5-9 Micrographie optique du bicouche  $Al_2O_3$  APS/SPS élaboré à partir de la condition SPS 1**

Les conditions SPS 2 et SPS 3, nettement plus énergétiques, procurent aux particules des vitesses plus élevées : elles permettent d'obtenir les propriétés d'adhérence recherchées. En effet, les clichés optiques et MEB de la **Figure 5-10** montrent la réalisation d'une couche cohésive et d'une continuité à l'interface entre les 2 couches, synonyme d'une bonne adhérence. Aucune fissure ou décollement n'a été observé sur l'ensemble des échantillons observés.

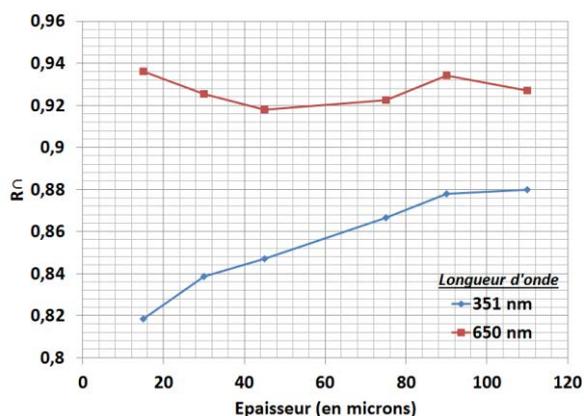


**Figure 5-10 : Micrographies optiques et MEB du bicouche  $Al_2O_3$  APS/SPS élaboré à partir de la condition SPS 3**

Le choix s'est porté sur la condition SPS-3 qui possède un rendement de dépôt nettement plus élevé (1.8 microns par cycle) que la condition SPS-2 (0.65 microns/cycle).

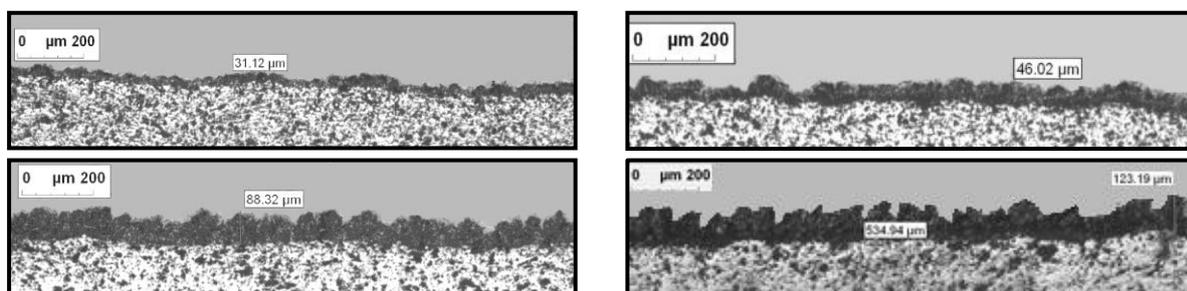
#### **5.1.2.2) Influence de l'épaisseur de la couche projetée par SPS**

De la même manière que pour la couche projetée par APS, nous avons fait varier l'épaisseur de la couche projetée par SPS entre 10 et 110  $\mu m$  (**Figure 5-11**).



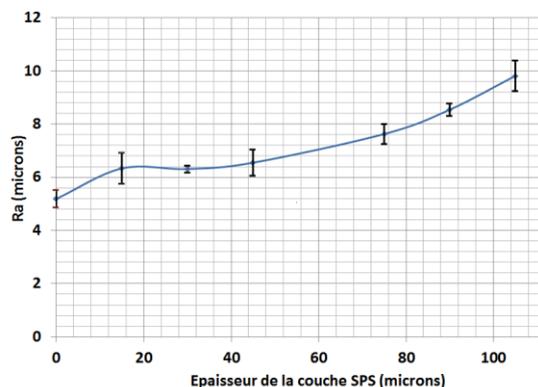
**Figure 5-11 : Evolution de la réflectance hémisphérique directionnelle du système bicouche d'alumine en fonction de l'épaisseur de la couche projetée par SPS à partir de la condition SPS 3**

L'épaisseur de la couche SPS n'a que très peu d'influence sur la réflectance du bicouche pour les hautes longueurs d'onde de la gamme d'étude (0.5-0.8  $\mu\text{m}$ ). On peut penser que sur cette gamme de longueur d'onde, le rayonnement traverse la couche supérieure sans être diffusé puis est réfléchi par la couche inférieure. En revanche, une augmentation significative de la réflectance est observée avec l'augmentation de l'épaisseur sur la gamme 0.3-0.5  $\mu\text{m}$ . Les micrographies optiques de la **Figure 5-12** montrent un phénomène d'amplification de la rugosité de surface lorsque l'épaisseur de la couche SPS augmente.



**Figure 5-12 : Micrographies optiques de l'évolution de la rugosité de la couche projetée par SPS en fonction de l'épaisseur**

Ces observations sont confirmées par les mesures de rugosité présentées **Figure 5-13**.



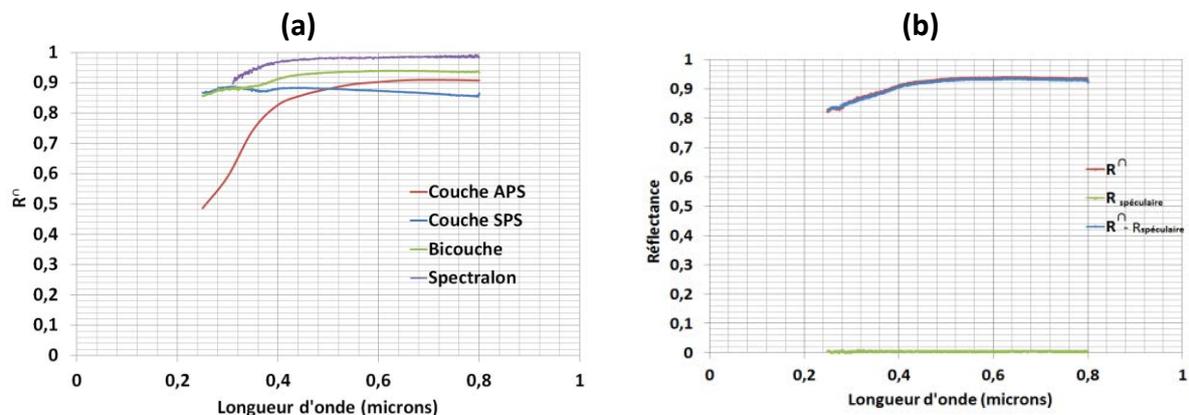
**Figure 5-13 : Evolution de la rugosité des revêtements en fonction de l'épaisseur de la couche SPS**

Ainsi, la rugosité arithmétique Ra est de 5.2 +/- 0.3 microns pour le dépôt APS seul. La valeur de Ra augmente progressivement avec l'épaisseur de la couche SPS pour atteindre une valeur de Ra supérieure à 10 microns pour une épaisseur de l'ordre de 105 microns.

Le profil de rugosité obtenu est imposé par le profil initial de la rugosité du substrat (ici la couche d'alumine déposée par APS). Ce phénomène a également été observé par [Vert, 2011] sur la mise en forme de zircone yttrée par SPS. Ainsi, au-delà d'une certaine épaisseur, la rugosité de surface devient trop importante pour permettre la croissance de la couche. On atteint ainsi une valeur d'épaisseur limite d'environ 120 microns

Afin de limiter ce phénomène et, la réflectance n'évoluant quasiment plus au-delà de cette valeur, l'épaisseur retenue pour la couche projetée par SPS est de 90 microns.

La **Figure 5-13a** présente les courbes de réflectances finales de la couche APS, de la couche SPS, du système bicouche et du spectralon (matériau de référence à remplacer). La couche SPS autoportée est réalisée sur un substrat en acier optiquement poli et le revêtement se décolle en fin de projection lors du refroidissement grâce aux dilatations thermiques légèrement différentes de l'acier ( $8.10^{-6} K^{-1}$ ) et de l'alumine ( $12.10^{-6} K^{-1}$ ).



**Figure 5-14 : (a) Réflectance directionnelle hémisphérique du système bicouche  $Al_2O_3$ , de la couche APS, de la couche SPS et du spectralon (b) Réflectance diffuse et spéculaire du bicouche  $Al_2O_3$**

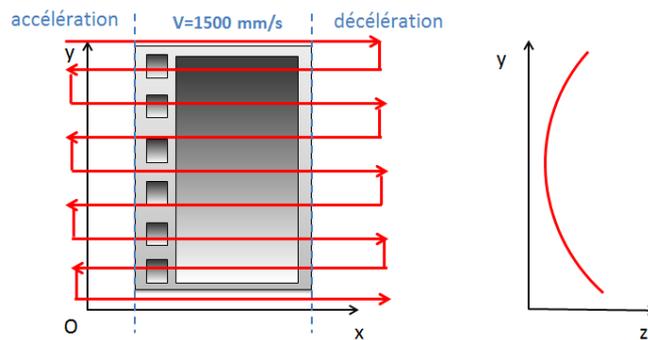
L'amélioration de la réflectance aux plus courtes longueurs d'ondes par la couche SPS apparaît clairement sur cette figure. La partie 2 de ce même chapitre s'attache à expliciter les raisons de cette amélioration, notamment par les caractérisations physico-chimie et microstructurales de chacune de couches. Aux courtes longueurs de la gamme d'étude (entre 0.3 et 0.4 microns), les réflectances de la couche SPS et du bicouche sont identiques. Aux hautes longueurs d'onde de l'étude, la réflectance du bicouche tend à se rapprocher de celle de la couche APS seule.

La **Figure 5-14b** montre que la réflexion dans la direction spéculaire est très faible. Le matériau projeté plasma, par sa microstructure, réfléchit le rayonnement de manière quasiment totalement diffus et permet ainsi de répondre au cahier des charges. En effet, le matériau réflecteur perdrait tout son intérêt si le rayonnement était réfléchi dans la direction spéculaire car il endommagerait de la même manière les caméras de mesure que lorsqu'elles sont placées en visée directe de l'énergie rétrodiffusée au sein du LMJ. Un des objectifs du chapitre 6 est de qualifier au mieux la répartition spatiale du rayonnement réfléchi par le matériau développé. Les propriétés en réflectance du matériau étant jugées satisfaisantes, le paragraphe suivant présente la réalisation de prototype de plus grandes dimensions.

### **5.1.3) Réalisation de pièces de forme de grandes dimensions**

#### **5.1.3.1) Description de la cinématique**

Les pièces à réaliser possèdent des formes planes ou elliptiques. Il est ainsi nécessaire d'utiliser une installation de projection plasma différente (MAP 12) dotée d'un robot 6 axes permettant de balayer les substrats statiques à revêtir en conservant une distance de projection constante. La programmation de ces cinématiques planes et elliptiques est réalisée par les techniciens du Laboratoire de Projection Thermique du CEA Le Ripault. Le bras du robot balaie horizontalement le substrat à une vitesse de 1500 mm/s avec un pas de 5 mm. La programmation doit prendre en compte le temps que met le robot pour atteindre cette vitesse de déplacement élevée en accélérant avant d'arriver devant le bord du substrat ; puis de décélérer. Le cycle de projection correspond au balayage de la surface complète du substrat et contrairement à un cycle en géométrie cylindrique qui constitue en un aller-retour de la torche le long du cylindre, la torche ne passe qu'une seule fois devant un point donné lors d'un cycle dans cette configuration (**Figure 5-15**). Dans le cas de la cinématique elliptique, une rotation de la torche est programmée pour que cette dernière reste constamment perpendiculaire au substrat.

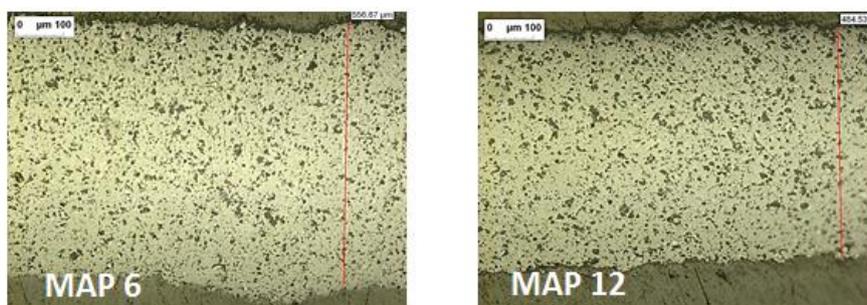


**Figure 5-15 : Représentation schématique de la trajectoire de la torche lors d'un cycle de projection en géométrie elliptique**

### 5.1.3.2) Transfert de la couche APS

La première étape du transfert est de vérifier l'influence de l'ensemble du dispositif de projection plasma des 2 machines utilisées (torche, cryogénie, longueurs des différentes lignes d'injection...) sur la microstructure des dépôts. Ainsi, des échantillons ont été réalisés sur la MAP 12 avec une cinématique à géométrie cylindrique identique à celle de la MAP 6. La puissance utile du plasma utilisé est très proche d'une machine à l'autre (15.3 kW pour la MAP 6 et 15.1 kW pour la MAP 12) pour la condition d'élaboration APS 2-1. Un traitement thermique similaire des particules est donc attendu.

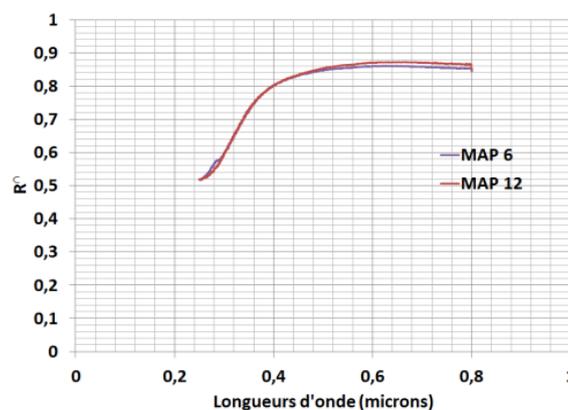
Les caractéristiques des dépôts obtenus par APS sont très proches de celles obtenues précédemment. Les porosités moyennes des échantillons élaborés sur la MAP 6 sont de 12.8 % celles issues de la MAP 12 sont de 12,4%. L'écart relatif entre ces 2 valeurs est relativement faible et bien en dessous de l'erreur de mesure faite pour la détermination de la mesure de porosité par poussée hydrostatique. Les observations au microscope optique révèlent des microstructures et des rendements de dépôts similaires pour ces dépôts réalisés sur les 2 machines (**Figure 5-16**).



**Figure 5-16 : Micrographies optiques comparant la microstructure des échantillons obtenus sur la MAP 6 et la MAP 12 (substrat en rotation sur cylindre)**

On peut donc considérer que les paramètres d'élaboration sont transposables tel que d'une machine à l'autre pour une cinématique de projection identique.

Des échantillons de faibles dimensions sont réalisés en cinématique avec substrat fixe et les caractéristiques de ces derniers sont comparées à ceux élaborés en géométrie cylindrique. La porosité moyenne de ces derniers est de 15.2%, plus élevée que celle obtenue en cinématique cylindrique (12.4 %). Cependant, on remarque que cela n'a quasiment aucune incidence sur la réflectance des dépôts. Cette dernière est même très légèrement supérieure (+2%) pour les dépôts réalisés sur substrat statique (**Figure 5-17**). Ces observations sont conformes à l'étude faite lors du développement des échantillons de petites tailles : plus la porosité augmente, meilleure est la réflectance directionnelle hémisphérique aux plus hautes longueurs d'onde de la gamme d'étude lors que la taille de pores est adaptée. Le rendement de dépôt est de l'ordre de 6 microns par cycle dans ces conditions.



**Figure 5-17 : Réflectances des dépôts projetés par APS sur les MAP 6 et MAP 12 (épaisseur 300 microns) en géométrie cylindrique et elliptique**

### 5.1.3.3) Transfert de la couche SPS

Contrairement à la couche projetée par APS, il est difficile de caractériser la couche nanostructurée et de vérifier si la microstructure de cette dernière est semblable à celle obtenue en cinématique cylindrique. Toutefois, il est bon de montrer la faisabilité de cette couche, d'en quantifier le rendement de dépôt avec ce type de cinématique et de vérifier les propriétés de réflectance obtenues.

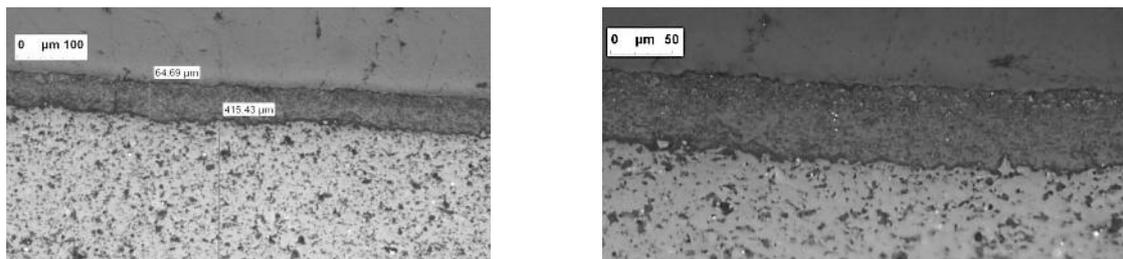
Plusieurs essais dans cette configuration ont conduit à un rendement de dépôt de l'ordre de 2 microns par cycle. Les difficultés liées à la réalisation de cette couche sont multiples :

- Sous l'effet thermique du plasma, la suspension sédimente en sortie d'injecteur, ce qui provoque la perturbation (voir l'arrêt complet) de l'injection. Ce phénomène aléatoire a pour conséquences d'asperger le panneau de suspension sans qu'elle soit traitée par le plasma et également de perturber le jet plasma. Une fois l'injection complètement stoppée, la dissipation de l'énergie thermique du plasma par l'eau de la suspension n'a plus lieu et le

jet plasma se retrouve en contact avec le substrat, ce qui peut conduire à un échauffement important de ce dernier et dégrader le dépôt. Ce phénomène est d'autant plus susceptible d'arriver que les temps de projections sont importants (4 heures).

- Pour apporter une bonne adhérence à la couche projetée par SPS, il est nécessaire de préchauffer la couche inférieure (environ 200°C pour les échantillons de faibles dimensions). Or, dans cette configuration, le préchauffage à de telles températures est très difficile du fait des tailles importantes des pièces et donc de la dissipation de l'énergie thermique. En effet, les 4 minutes nécessaires à réaliser un cycle de projection laisse tout le temps à la pièce de se refroidir entre deux passages de la torche.

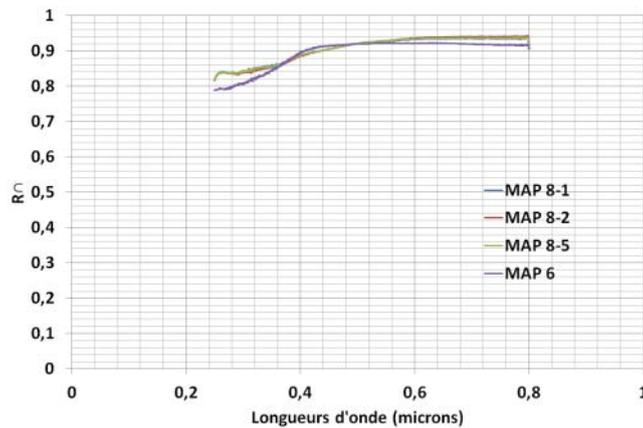
Il a été ainsi difficile de réaliser cette couche et d'obtenir une épaisseur de 90 microns. En effet, un décollement partiel de la couche projetée par SPS a été observée pour ces raisons. Des échantillons de contrôle, placés aux côtés des pièces de formes à revêtir, permettent de caractériser les dépôts réalisés. Une couche SPS possédant une épaisseur d'environ 65 microns a été réalisée (**Figure 5-18**).



***Figure 5-18 : Clichés MO visualisant l'homogénéité de l'épaisseur de la couche déposée par SPS***

Ces microscopies optiques permettent d'observer la mauvaise adhérence entre les 2 couches. En effet, on remarque une discontinuité à l'interface des 2 couches sur l'ensemble du revêtement. En revanche, on observe une très bonne homogénéité de la couche SPS avec une rugosité de surface très faible ( $R_a = 2.7 \pm 0.1$  microns). Contrairement aux revêtements réalisés sur cylindre en rotation, l'effet d'augmentation de la rugosité avec l'épaisseur du revêtement n'est pas observé.

Lors de l'étude de l'influence de l'épaisseur de la couche projetée par SPS sur la MAP 6, un échantillon avec une couche nanostructurée d'épaisseur environ 75 microns avait été élaboré. Il est alors possible de comparer sa réflectance à celle obtenue pour les échantillons réalisés sur la MAP 12 avec une épaisseur de couche déposée par SPS comparable (65 microns).



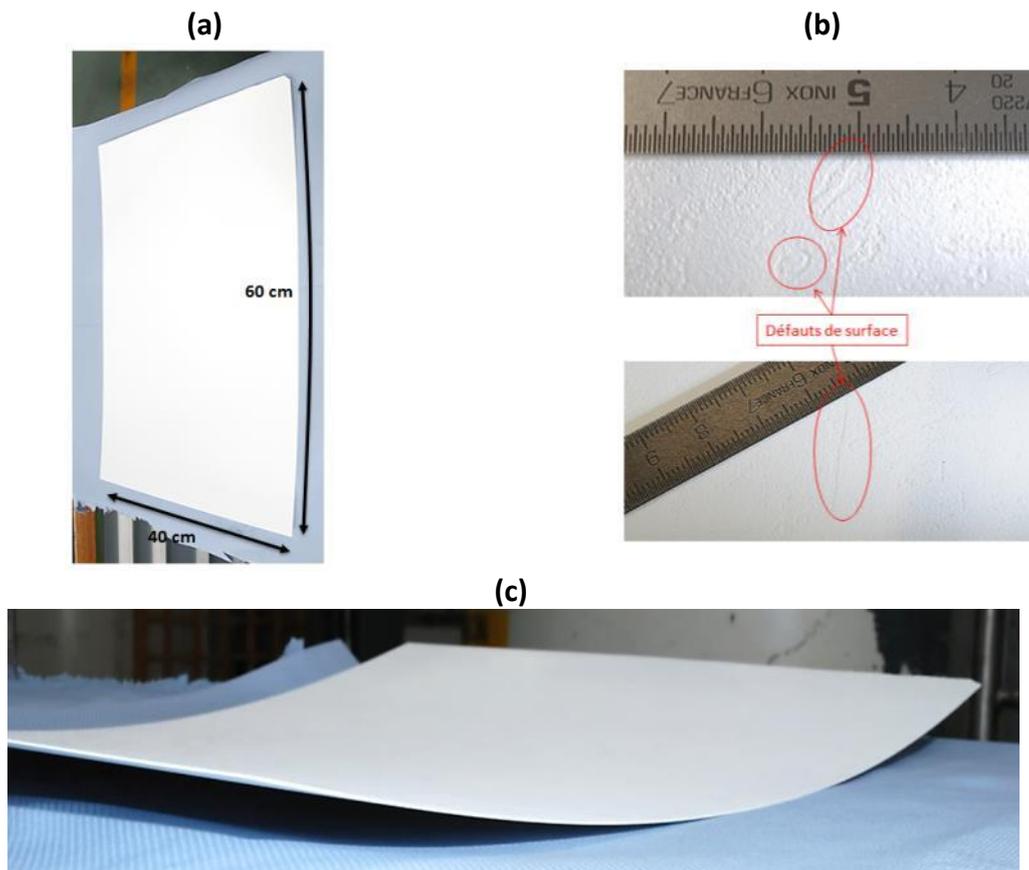
**Figure 5-19 : Réflectance de dépôts possédant une couche nanostructurée de 30 microns élaborés sur la MAP 6 et sur la MAP 12**

On remarque que les réflectances des échantillons réalisés avec des cinématiques différentes sont très similaires (**Figure 5-19**). Les dépôts élaborés sur substrat statique présentent même une réflectance légèrement supérieure. Même si ces points n'ont pas été vérifiés, on peut penser que ces différences peuvent s'expliquer par une microstructure différente des revêtements obtenues ou par la porosité générée entre les 2 couches causées par la mauvaise adhérence. Cette « couche d'air » serait en effet favorable à l'augmentation de la réflectance.

#### **5.1.3.4) Principales réalisations et perspectives**

Des prototypes elliptiques et plans à échelle  $\frac{1}{4}$  (0.25 m<sup>2</sup>) ont été réalisés, à la fois autoportés et sur substrat. Dans chaque cas, l'aspect visuel de la couche APS est très satisfaisant avec une bonne homogénéité sur l'ensemble des pièces réalisées. La couche SPS présente de nombreux défauts de surface, témoins d'une mauvaise adhérence. Ces défauts ont une taille de l'ordre de quelques millimètres.

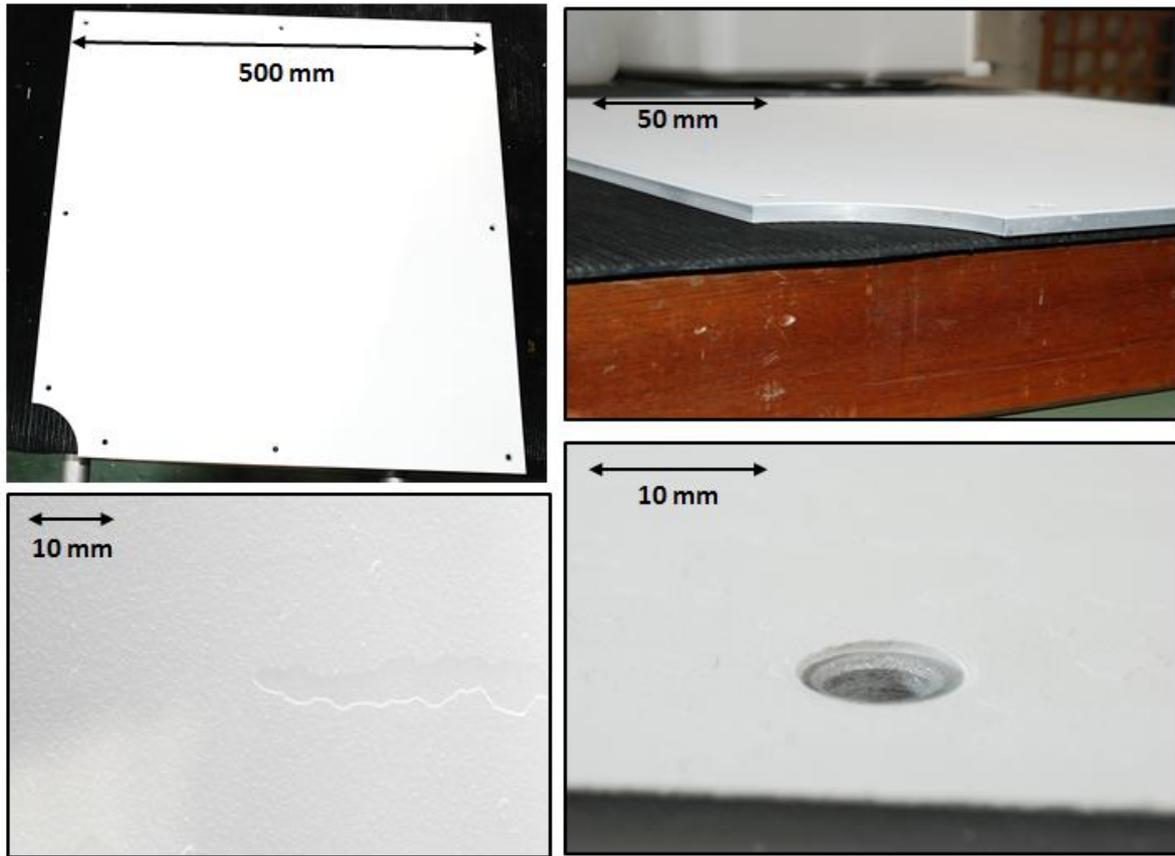
La **Figure 5-20** présente quelques clichés réalisés avec un appareil photo numérique du prototype échelle  $\frac{1}{4}$  en géométrie elliptique.



**Figure 5-20 : Clichés réalisés avec un appareil photo numérique du prototype échelle 1/4 autoporté à géométrie elliptique (a) vue globale (b) défauts de surface (c) visualisation de la flexibilité**

On remarque sur le premier cliché la légère courbure de la pièce. Son épaisseur de l'ordre de 0.8 mm lui confère une certaine flexibilité et le fait de la poser sur un support tend à l'aplanir sous son propre poids (**Figure 5-20a**). Pour visualiser cette flexibilité, un cliché a été réalisé en surélevant les extrémités de la pièce (**Figure 5-20c**). Grâce à ce degré de liberté, il serait possible de retrouver la géométrie elliptique de la pièce en l'insérant dans son support (système de glissières, positionnement 3 points...). Cette flexibilité peut être largement limitée en augmentant l'épaisseur de la pièce. Un autre essai avait été réalisé avec une épaisseur de l'ordre de 1 mm et sa forme était beaucoup plus figée.

L'aspect fragile et cassant du matériau, confirmé par les caractérisations mécaniques présentées en **Annexe B**, a entraîné le choix de conserver le revêtement sur un substrat en aluminium (**Figure 5-21**). Les pièces ainsi élaborées possèdent de meilleures propriétés mécaniques et conservent la géométrie souhaitée. La contrepartie est l'augmentation significative de leur poids (de l'ordre de 16 kg/m<sup>2</sup>).



**Figure 5-21 : du prototype échelle ¼ sur substrat à géométrie plane**

Une étude devra être menée pour améliorer l'adhérence de la couche SPS. Plusieurs pistes peuvent être envisagées. Afin de modifier la thermique d'élaboration, une campagne faisant varier les conditions de refroidissement ainsi que la vitesse d'éclairement peut être entreprise. La vitesse de croissance de la couche étant relativement rapide (2,5 microns par cycle), il est possible de diminuer le taux de charge ou le diamètre de l'injecteur pour diminuer le rendement de dépôt par cycle de projection et limiter les contraintes. Enfin, une dernière idée est de travailler directement sur la texturation du substrat par un rainurage qui permettrait de relâcher les contraintes au sein du revêtement.

Afin de répondre au cahier des charges imposé, plusieurs campagnes de caractérisation du matériau ont été réalisées. Les résultats ainsi que les conclusions obtenues lors des tests sous irradiations X et neutroniques sont présentés en **Annexe C**. Les caractéristiques relatives au comportement sous vide (dégazage) sont récapitulées en **Annexe D**. Des tests de tenue aux chocs laser et à l'impact de débris sont en cours lors de la rédaction de ce mémoire.

## 5.2) Caractérisations du système bicouche et compréhension de l'amélioration de la réflectance par la couche projetée par SPS

Nous avons mis en évidence dans la partie précédente que la couche SPS permet d'améliorer la réflectance du revêtement dans le proche UV (**Figure 5-13**). Cette partie a pour objectif d'expliquer les raisons de cette amélioration par l'exploration de la physico-chimie respective de chacune de couches et de leurs microstructures.

### 5.2.1) Influence de la physico-chimie des couches

#### *5.1.1.1) Détection d'impuretés par fluorescence X*

L'étude bibliographique du chapitre 2 démontre qu'une très faible quantité d'impuretés absorbantes au sein d'un matériau peut en modifier de manière significative les propriétés optiques. Il convient alors de vérifier dans un premier temps la présence d'éventuelles impuretés au sein des poudres utilisées. En effet, en fonction du mode d'élaboration, ces dernières peuvent contenir une part plus ou moins importante de pollution. Dans un second temps, une analyse des revêtements mis en forme est réalisée afin de détecter d'éventuelles pollutions induites par le procédé (vaporisation de cuivre ou de tungstène de la cathode par exemple). Ces analyses sont réalisées par fluorescence X. En préambule, nous rappelons que cette analyse détecte la nature des éléments présents à la surface d'un matériau.

#### *5.1.1.2.1) Analyses des poudres*

De par la nature des poudres, l'analyse de fluorescence X détecte l'élément aluminium comme majoritaire. L'oxygène possède un numéro atomique trop faible pour être détecté par cette technique (**Tableau 5-5**).

En ce qui concerne la poudre utilisée en APS (Amperit 740.0, H.C. Starck), le fournisseur annonce la présence d'impuretés sous forme de  $\text{SiO}_2$ , de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et de  $\text{Na}_2\text{O}$  de quelques dixièmes de pourcent au maximum. L'analyse de fluorescence X détecte effectivement du silicium et du sodium à l'état de trace. On observe également la présence d'autres éléments à l'état de trace non annoncés par le fournisseur : du soufre, du chlore, du calcium, du zinc et du gallium. On est donc en droit de s'interroger sur la provenance de ces éléments.

La poudre nanométrique, fournie par Goodfellow, contient uniquement de l'aluminium et du silicium à l'état de trace. Ces analyses sont cohérentes avec la haute pureté (99,99%) annoncée par le fournisseur.

**Tableau 5-5 : Résultats de l'analyse qualitative des poudres Amperit 740.0 et Goodfellow par analyse de fluorescence X**

Matériau analysé	Éléments majoritaires	Éléments en quantité significative	Éléments à l'état de traces	Donnée fournisseur
<b>Poudre Amperit 740.0 (H.C Starck)</b>	Al	/	Na, Si, S, Cl, Ca, Zn, Ga	Présence de SiO <sub>2</sub> (max 0.1%), Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (max 0.05%) et Na <sub>2</sub> O (0.3%)
<b>Poudre Goodfellow</b>			Si	

#### 5.1.1.2.2) Analyses des revêtements

Au sein des revêtements analysés, l'élément majoritaire est naturellement l'aluminium. Pour la couche mise en forme par APS, on retrouve des impuretés (Si, S et Ca) déjà présentes dans la poudre utilisée (HC Starck Amperit 740.0). Au sein de la couche projetée par SPS, seuls du silicium et du calcium sont détectés à l'état de trace. Enfin, une quantité significative d'éléments provenant de la sous-couche de démoulage est observée (**Tableau 5-6**).

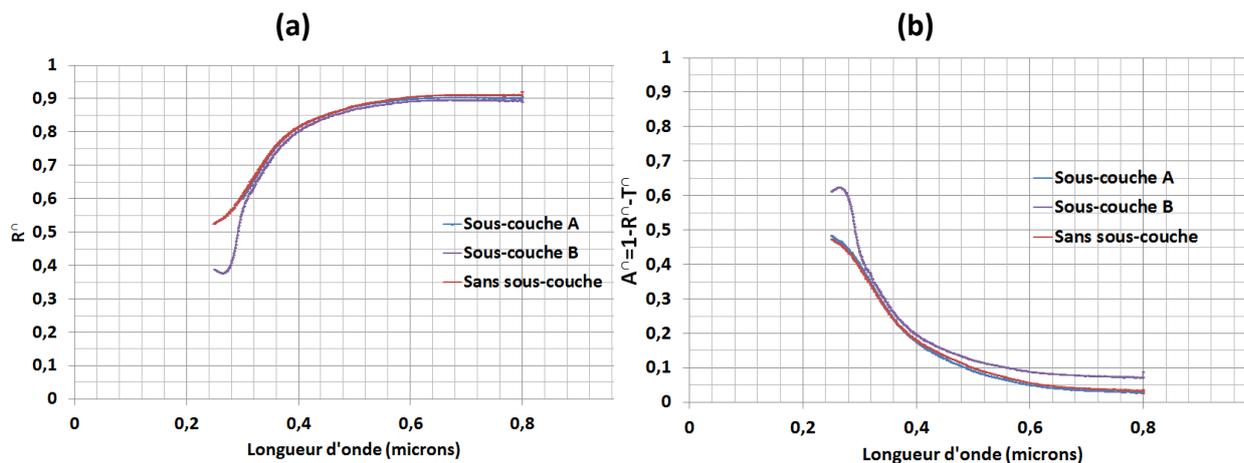
**Tableau 5-6 : Résultats de l'analyse qualitative des poudres Amperit 740.0 et Goodfellow par analyse de fluorescence X**

Matériau analysé	Éléments majoritaires	Éléments en quantité significative	Éléments à l'état de traces
<b>Dépôt APS</b>	Al	Éléments constitutifs de la couche de démoulage	Si, S, Ca
<b>Dépôt SPS</b>			Si, Ca

La géométrie des revêtements analysés a permis de réaliser des analyses semi-quantitatives sur une zone représentative du matériau (spot circulaire  $\phi$  18 mm). Ainsi, les différents éléments détectés sont associés à leurs oxydes respectifs les plus fréquents. Il est ainsi possible de quantifier les différentes espèces présentes. Les impuretés provenant de la sous couche de démoulage sont respectivement de 1.5% et de 0.15% pour les couches APS et SPS. La différence constatée peut s'expliquer par un nettoyage de l'échantillon APS mesuré moins bien réalisé. Une autre explication est la diffusion en surface des impuretés sous l'effet de la température et les flux thermiques très importants lors de la projection de suspension entraînent leurs dégradations.

Il apparaît que la principale source de pollution provient de la sous-couche de démoulage. Le procédé de projection en lui-même n'apporte aucune pollution. On observe même l'absence au sein des revêtements de certaines pollutions, probablement vaporisées par le plasma, de types métalliques (Zn, Ga) présentes dans les poudres de départ. Le procédé permet donc

dans une certaine mesure de purifier les poudres mises en forme en vaporisant les impuretés. Les indices optiques des éléments constitutifs de la sous-couche ont été vérifiés et l'indice d'extinction est très faible sur la gamme d'étude. Pour vérifier cette affirmation, nous avons comparé les mesures de réflectance directionnelle hémisphérique de la couche projetée par APS en utilisant la sous-couche de démoulage initiale noté A, une seconde couche de démoulage utilisée au laboratoire notée B et enfin un revêtement démoulé mécaniquement sans sous-couche (aluminium poli) (**Figure 5-22a**).



**Figure 5-22 : Influence de la nature de la sous-couche de démoulage sur la réflectance directionnelle hémisphérique de la couche projetée par APS**

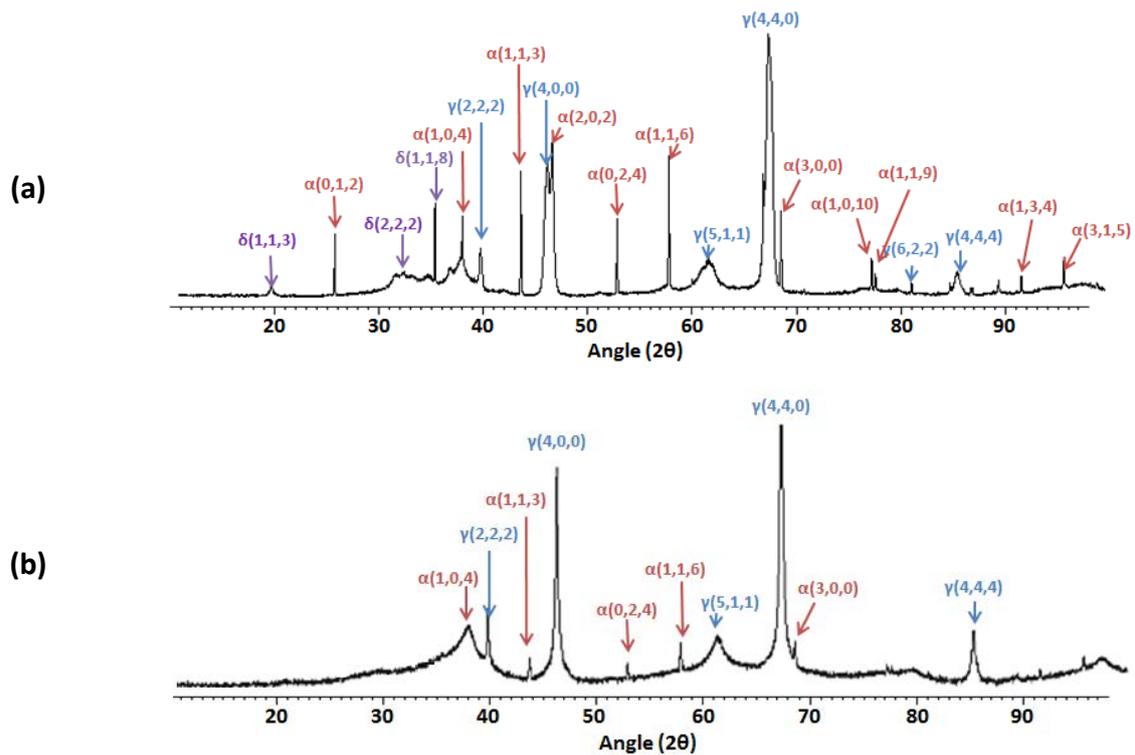
Il apparaît que la nature de la sous-couche de démoulage n'influe pas sur les propriétés de réflectance de la couche APS entre 0.3 et 0.8 micron : un écart de moins de 1% est mesuré entre les différents échantillons. La mesure de la transmittance directionnelle hémisphérique a permis de calculer l'absorbance directionnelle hémisphérique de chacun des échantillons. On observe une absorbance identique pour l'échantillon démoulé avec la sous-couche de démoulage A et celui sans sous-couche. On remarque une absorbance légèrement plus élevée avec la sous-couche B.

On peut donc affirmer que la sous-couche de démoulage n'est pas responsable de la diminution de réflectance observée dans le proche UV pour le revêtement APS. On peut attribuer cette absorption à la matrice d'alumine.

#### **5.1.1.2) Influence de la phase cristallographique**

[Marsal, 2009] montre que l'alumine possède des indices optiques différents en fonction de la phase cristalline considérée. L'auteur affirme notamment que l'alumine  $\gamma$  est moins absorbante que l'alumine  $\alpha$  pour des longueurs d'onde proches de 400 nm.

Des analyses de diffraction des rayons X des couches APS et SPS sont présentées **Figure 5-23**.



**Figure 5-23 : Diffractogramme de rayons X des couches projetées par APS (a) et par SPS (b)**

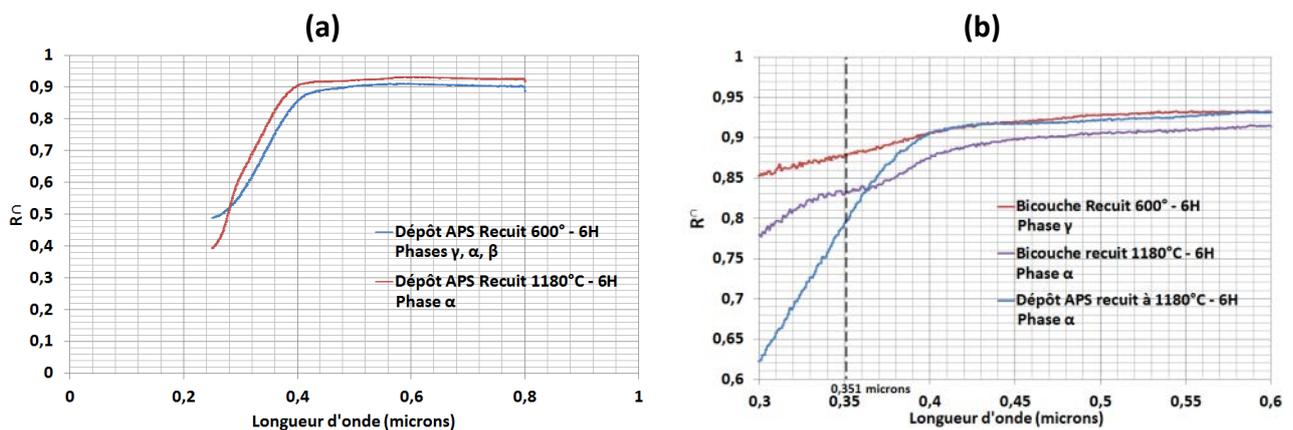
Au sein de la couche projetée par APS, la phase principale est  $\text{Al}_2\text{O}_3(\gamma)$ . Les conditions particulières de la mise en forme par projection plasma permettent la formation de cette phase métastable. En effet, [Mc Pherson, 1973] affirme que l'enthalpie libre de la réaction de solidification de l'alumine est la plus élevée lors de la formation de la phase  $\text{Al}_2\text{O}_3(\gamma)$ . Cette réaction a donc lieu préférentiellement d'un point de vue thermodynamique. Ainsi, après traitement par l'écoulement plasma, la nucléation des gouttelettes d'alumine liquide aboutit à la formation de grain d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\gamma)$ . Lors de l'impact de la particule sur le substrat, cette dernière est refroidie très rapidement et cristallise à partir des grains initiaux en  $\text{Al}_2\text{O}_3(\gamma)$ . Des quantités non négligeables d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$  sont également détectées par l'analyse. La présence de cette phase est due à la poudre initiale, de cristallographie  $\alpha$ , non fondue et piégée au sein du dépôt. Enfin, une faible proportion d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\delta)$  est détectée. Cette phase métastable apparaît lors de la transformation de l' $\text{Al}_2\text{O}_3(\gamma)$  sous l'effet de la température. En négligeant la faible quantité d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\delta)$ , des analyses semi quantitatives permettent d'estimer un ratio  $\text{Al}_2\text{O}_3(\gamma)/\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$  de l'ordre de 4/1.

Pour la couche projetée par SPS, la phase  $\text{Al}_2\text{O}_3(\gamma)$  est majoritairement présente. En effet, la poudre initiale utilisée étant de cristallographie ( $\gamma$ ), la poudre éventuellement non fondue présente dans le revêtement possède la même cristallographie que la poudre traitée par le

plasma. Une très faible quantité d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$ ) est détectée, probablement obtenue sous l'effet des températures élevées.

Ces analyses montrent que l'amélioration des propriétés de réflectance par la couche SPS peut être due à la phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\gamma$ ) majoritaire dans ce revêtement et moins absorbante que la phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$ ) [Marsal, 2009] et potentiellement  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\delta$ ), toutes deux présentes dans la couche APS.

Afin de confirmer cette hypothèse et d'observer l'influence de la phase  $\alpha$  sur la réflectance directionnelle hémisphérique du matériau, des traitements thermiques des revêtements à  $1180^\circ\text{C}$  pendant 6h ont permis de transformer l'ensemble des phases présente en phase  $\alpha$ . Les mesures de réflectance directionnelle hémisphérique des échantillons sont comparées aux mesures des échantillons après reprise en oxygène (traitement thermique à  $600^\circ\text{C}$  pendant 6h) (Figure 5-24).



**Figure 5-24 : Influence de la phase cristallographique sur la réflectance directionnelle hémisphérique des couches (a) APS et (b) SPS**

Pour le revêtement APS (Figure 5-24a), une légère augmentation des propriétés de réflectance de l'ordre de 3 % sur l'ensemble de la gamme de longueurs d'onde est observée après recuit. Ce dépôt ne permet pas de tirer directement de conclusion sur l'influence des phases  $\alpha$  et  $\gamma$  car le matériau possède également une faible quantité de phase  $\delta$ .

Pour la couche projetée par SPS (Figure 5-24b), initialement majoritairement composée d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\gamma$ ), on observe après recuit à  $1180^\circ$  pendant 6h, une diminution de la réflectance de 4% à  $\lambda=0.351\mu\text{m}$ . Les valeurs de transmission directionnelle hémisphérique étant très proches de 0 à cette longueur d'onde dans les 2 cas, on vérifie ainsi que l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$ ) est plus absorbante que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\gamma$ ) dans le proche UV comme annoncée par [Marsal, 2009]. En considérant cette hypothèse, les résultats obtenues sur la couche APS laissent penser que la troisième phase en présence, à savoir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\delta$ ), absorbe encore plus que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$ ).

On peut alors affirmer qu'une partie de l'amélioration de la réflectance observée est causée par la structure cristallographique de la couche SPS.

Il est difficile de découpler l'influence de la phase cristallographique et des modifications microstructurales engendrées lors des recuits. En effet, l'ensemble des conclusions précédentes considère que la microstructure des revêtements n'a pas été modifiée par les traitements thermiques à 1180°C. Or, les échantillons recuits présentent des déformations géométriques relativement importantes dues à la dilatation engendrée par les changements de phase cristallographique (cf paragraphe 1.4.4.2). Ainsi, il est permis de penser que les modifications observées macroscopiquement sont répercutées sur la microstructure du matériau (par exemple par une diminution de la taille des pores) et influent sur le comportement optique des revêtements.

La Figure 5-24b montre également l'influence de la microstructure sur la réflectance des revêtements entre le dépôt APS et le matériau bicouche, tous deux recuits à 1180°C et uniquement composés de phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$ ). En effet, le matériau bicouche présente une réflectance supérieure de 4% par rapport aux dépôts APS sans couche SPS à une longueur d'onde de 351 nm.

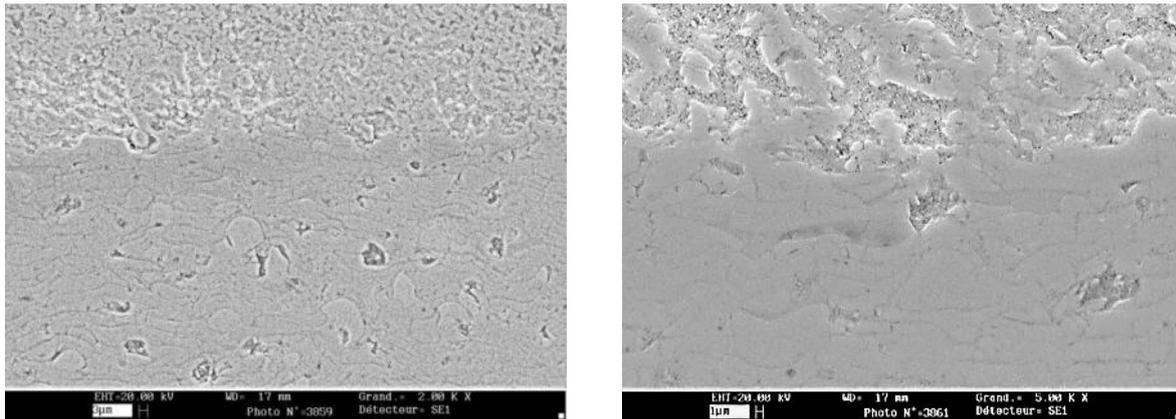
Le paragraphe suivant a pour objectif d'analyser cette amélioration de la réflectance apportée par la couche projetée par SPS en explorant la microstructure des 2 couches constitutives du matériau de l'étude.

### **5.2.2) Influence de la microstructure**

La bibliographie réalisée dans le chapitre 3 montre l'importance des caractéristiques microstructurales des matériaux lors de l'interaction rayonnement/matière. En effet, la quantité d'hétérogénéités, leurs tailles, leurs formes, leurs distances respectives influent sur le comportement optique du matériau. Ce paragraphe s'attache à décrire au mieux la microstructure des couches APS et SPS.

#### **5.2.2.1) Observation au MEB**

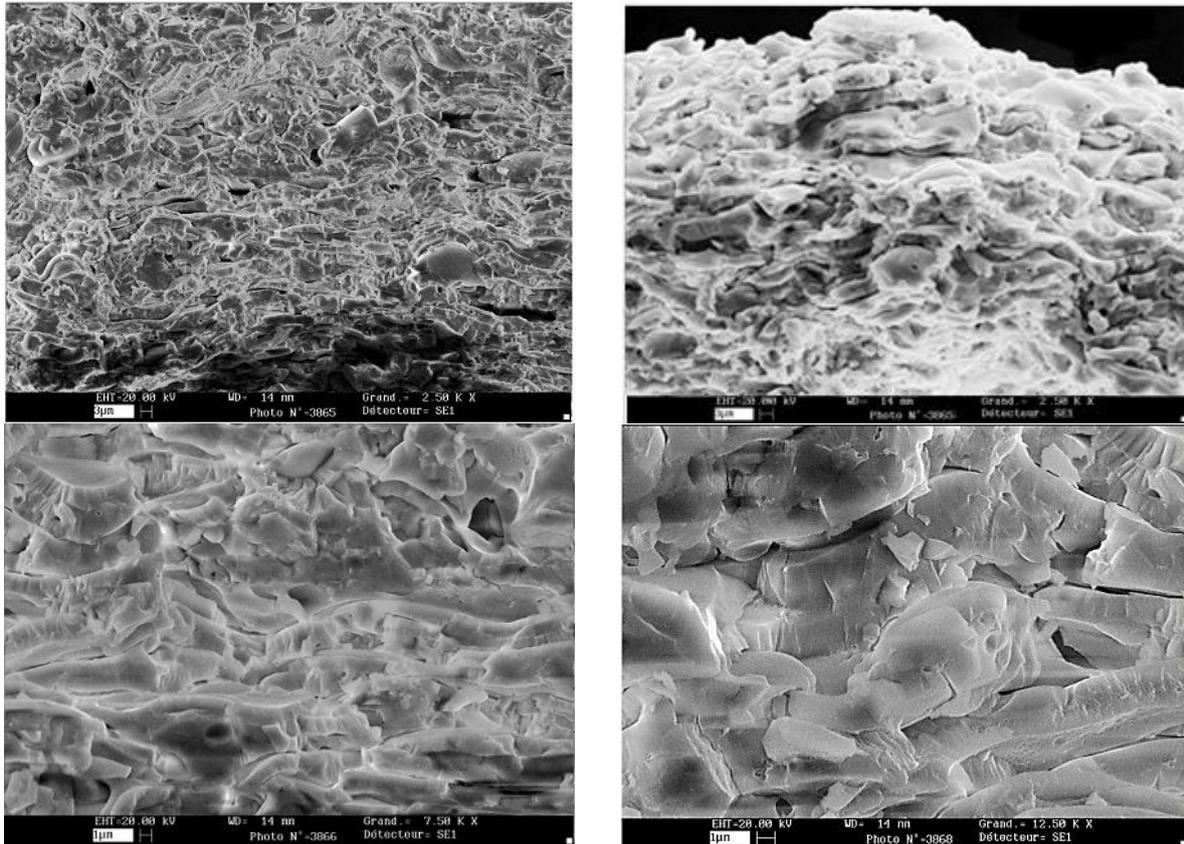
Dans un premier temps, la microstructure des deux couches est explorée par observation au microscope électronique à balayage. Ainsi, la **Figure 5-25** présente des clichés MEB en coupe polie du matériau.



**Figure 5-25 : Micrographies MEB en coupe polie du bicouche**

La couche APS possède une structure lamellaire et les clichés réalisés laissent apparaître les fissures inter-lamellaires, de longueur estimée à environ 15 microns en moyenne. On remarque également, au sein de la structure, des particules de formes quasi sphériques. Ces dernières correspondent aux particules d'alumine partiellement fondues et piégées dans le matériau. Leurs présences résultent des faibles vitesses des particules qui se retrouvent en périphérie du jet plasma, induisant en vol un refroidissement plus élevé au contact de l'air environnant. Une pellicule solide se forme avant impact et les particules s'étalent peu et conservent ainsi leur forme sphérique. Leurs tailles, inférieures à la dizaine de microns, correspondent aux particules les plus petites de la distribution en taille de la poudre utilisée (5-22 microns) et sont donc celles qui ont le moins bien pénétré dans le plasma. Enfin, cette couche possède une porosité globulaire avec des pores compris entre 1 et 10 microns. Certains de ces défauts, et notamment ceux possédant une forme très éloignée de la sphère, peuvent être attribués à un enlèvement de matière lors du polissage. L'interface entre les couche APS et SPS révèle une très bonne adhérence et aucun signe de discontinuité n'est à noter sur l'ensemble des échantillons observés. La couche SPS apparaît très poreuse sur ces clichés. Il est difficile d'estimer la quantité de matière arrachée par polissage et la porosité réellement présente après élaboration.

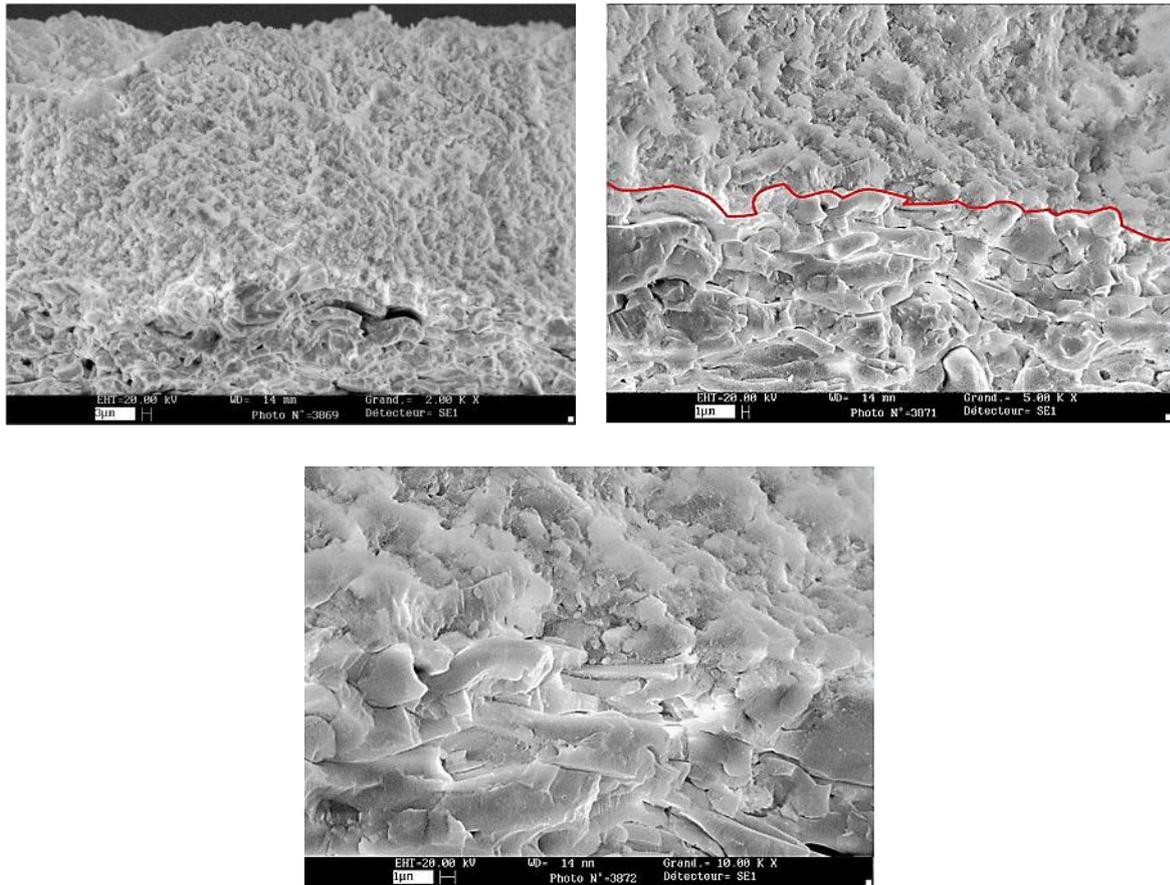
Afin de limiter au maximum la modification de la microstructure lors de la préparation métallographique des matériaux en coupe polie (arrachage de matière par polissage), des clichés MEB en fracture ont été réalisés. Ce mode d'observation permet d'avoir une certaine profondeur de champ et ainsi de mieux appréhender la structure volumique du matériau, comparativement à l'observation en coupe polie. Les clichés de la **Figure 5-26** permettent d'observer la microstructure du revêtement APS en fracture.



***Figure 5-26 : Micrographie MEB en fracture de la couche projetée par APS***

La structure se présente comme la superposition et l'enchevêtrement de lamelles étalées. A partir de ces observations, il est possible d'estimer l'épaisseur des lamelles à environ 2 microns. Les porosités globulaires et interlamellaires, ainsi que les particules partiellement fondues, sont également observables sur ces clichés.

Les clichés de la **Figure 5-27** permettent d'observer l'interface entre les deux couches projetées et témoignent une nouvelle fois d'une bonne adhérence. Cette figure présente également la microstructure de la couche SPS.



**Figure 5-27 : Micrographies MEB en fracture de l'interface entre les couches APS et SPS et microstructure de la couche SPS**

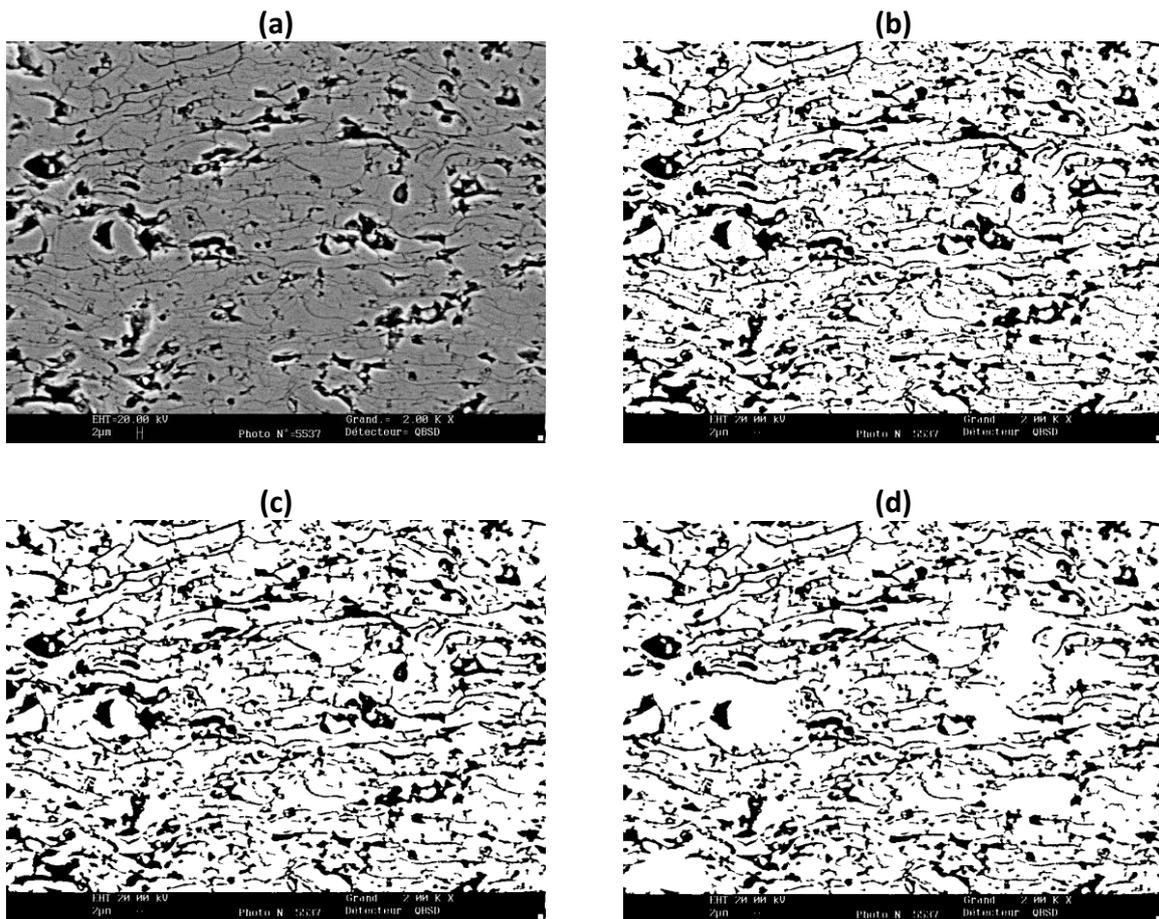
Le changement de microstructure entre les couches apparait clairement. En effet, à l'échelle d'observation présentée, la couche projetée par SPS ne possède pas de structure lamellaire. La résolution du MEB ne permet pas d'observer la porosité de cette couche qui parait dense sur les clichés présentés. La microstructure apparait comme l'enchevêtrement compact de particules globulaires. Ainsi, il est difficile de qualifier la couche SPS grâce au MEB utilisé et aucune analyse d'image ne sera réalisée sur cette couche pour ces raisons.

#### **5.2.2.2) Analyses d'images**

Afin d'obtenir des informations quantitatives et plus précises qu'une simple évaluation visuelle des grandeurs caractéristiques de la porosité, des analyses d'images ont été réalisées sur une dizaine de clichés de la couche APS en coupe polie. L'ensemble de ces clichés est réalisé avec un grossissement x2000. Les informations tirées de cette analyse étant directement liées au grossissement utilisé, elles sont donc à considérer avec prudence. Pour cette raison, la détermination de la porosité globale n'a pas été réalisée sur ces clichés.

En effet, la porosité étant multi-échelle, il n'est par exemple pas possible d'observer à la fois les pores de tailles micrométriques et nanométriques.

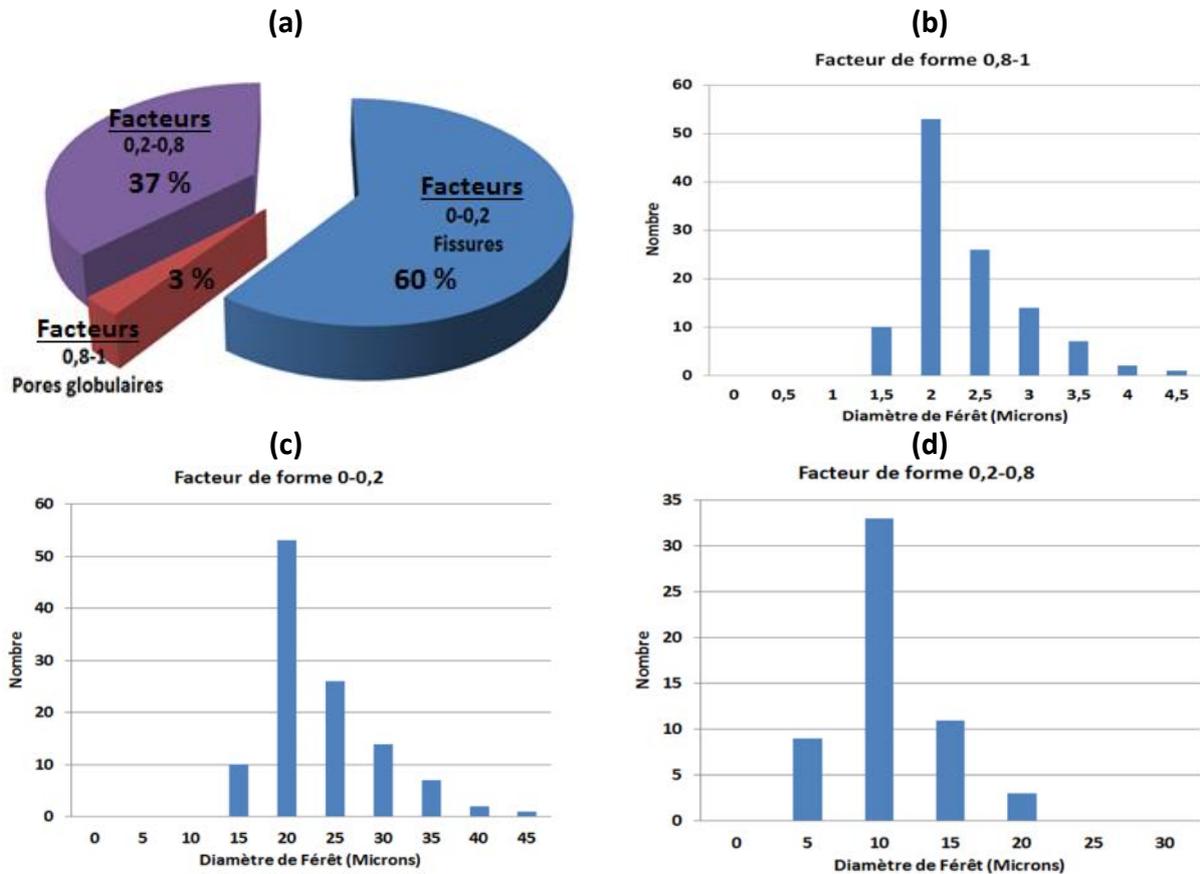
Un seuillage des clichés est réalisé pour obtenir une image bichromatique (blanc pour la matrice d'alumine, noire pour la porosité). L'aspect granuleux de certaines images est corrigé par un filtre supprimant les zones possédant une aire inférieure ou égale à 5 pixels carrés. Enfin, les zones identifiées comme de l'arrachage de matière par polissage sont supprimées manuellement (**Figure 5-28**).



**Figure 5-28 : Processus utilisé pour le seuillage des images (a) Cliché MEB brut, (b) Conversion en noir et blanc, (c) Suppression de l'aspect granuleux (d) Suppression des zones d'enlèvement de matière par polissage**

Le logiciel Image J permet de classer les différentes formes détectées en fonction du facteur de forme  $f$  ( $f = 1$  pour un disque et  $f \rightarrow 0$  pour une fissure). De plus, le logiciel donne accès à une grandeur caractéristique de la forme appelée diamètre de Fétet. Cette dernière correspond à la plus grande distance entre deux droites parallèles et tangentes à la forme. Le diamètre de Fétet permet donc d'estimer la taille de la forme analysée dans le cas de fissures et de pores globulaires.

Nous avons choisi de diviser les formes analysées en trois catégories et les résultats statistiques en nombre sont présentés **Figure 5-29**.



**Figure 5-29 : Résultats en nombre des analyses d'images de la couche APS (a) Répartition globale des formes détectées en fonction du facteur de forme, (b) (c) et (d) Répartition du nombre d'éléments en fonction du diamètre de Férêt pour chaque classe de facteur de forme**

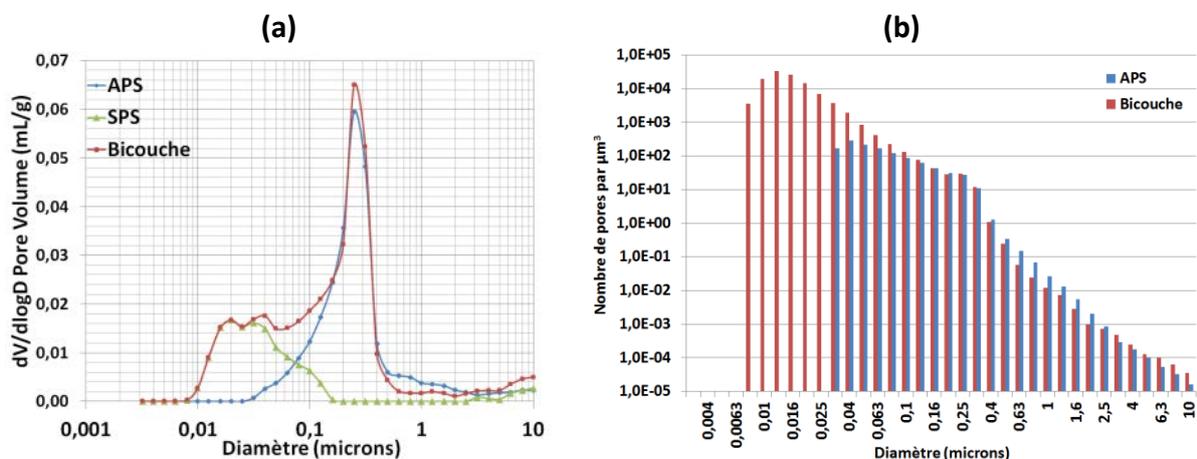
- Les hétérogénéités possédant un facteur de forme compris entre 0 et 0,2 peuvent être associées aux fissures. Ces dernières sont majoritaires en nombre (60%). L'analyse de taille donne une distribution centrée sur un diamètre de Férêt de 20 microns. Cette longueur moyenne de fissures est cohérente avec celle estimée à partir d'observation MEB (15 microns). L'analyse détecte également des fissures plus longues (jusqu'à 45 microns). La présence de ces dernières témoigne de l'interconnexion du réseau de fissures.
- Les pores de forme globulaire avec un facteur de forme compris entre 0,8 et 1 représentent une faible quantité des hétérogénéités détectées (seulement 3%). Ces derniers ont un diamètre compris entre 1 et 5 microns centré sur 2 microns. Le grossissement utilisé pour permettre l'observation des fissures implique probablement une sous-estimation du nombre de pores globulaires de taille plus importante.

- Le reste de la porosité, de forme intermédiaire, (facteur de forme entre 0.2 et 0.8) représente 37% des formes détectées. La taille moyenne de ces dernières est de l'ordre de la dizaine de microns.

Cette analyse permet ainsi d'estimer de manière quantitative la taille des différents éléments constitutifs (pores globulaires et fissures) de la porosité. Toutefois, cette technique est peu adaptée pour déterminer les proportions relatives de ces derniers car le résultat est fortement dépendant du grossissement d'observation utilisée. De plus, cette étude n'est pas réalisable sur des clichés de la couche SPS. Ces limitations impliquent l'utilisation de techniques d'explorations multi-échelles pour décrire au mieux la porosité des revêtements projetés plasma.

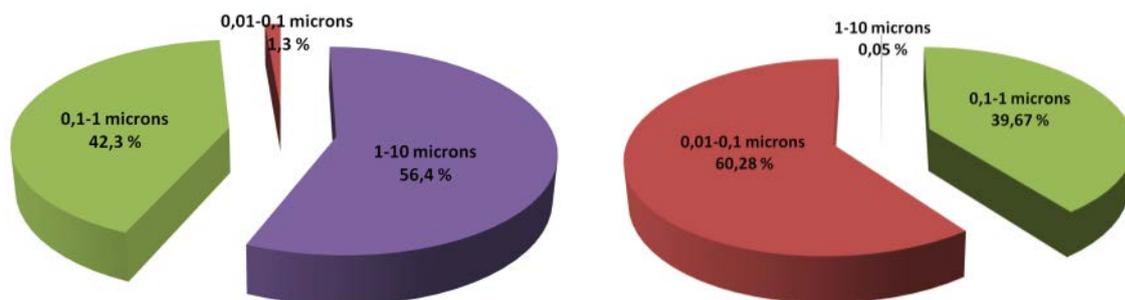
### 5.2.2.3) Distribution en taille de pore par Porosimétrie Hg

Des analyses de porosimétrie par intrusion de mercure sont réalisées sur le matériau bicouche et les résultats sont comparés à la distribution en taille de pore obtenus pour la couche APS seule du paragraphe 5.1.1.2. Cette comparaison permet d'estimer la distribution en taille de pores au sein de la couche projetée par SPS (**Figure 5-30**). La faible épaisseur et donc la faible tenue mécanique de cette couche ne permet pas des analyses de type intrusives telles que la porosimétrie Hg sur la couche seule. En effet, les pressions imposées pourraient fracturer l'échantillon, d'autant plus que les pressions nécessaires pour accéder aux pores de très faibles diamètres sont importantes. Cette fissuration peut également avoir lieu sur le bicouche mais la tenue mécanique est tout de même renforcée par l'adhérence entre les couches.



**Figure 5-30 : Distribution en taille de pores obtenue par porosimétrie par intrusion de mercure des revêtements APS et bicouche (a) répartition volumique (b) répartition en nombre**

La **Figure 5-30a** met en évidence la présence d'un volume important de pores de faibles diamètres (entre 10 et 100 nanomètres) grâce à la couche projetée par SPS. L'allure de la distribution de la couche SPS est bimodale avec deux pics centrés sur 20 et 40 microns. Cette distribution présente également un nombre non négligeable de pores de tailles microniques. Il est possible de convertir ce volume de mercure introduit en nombre de pores pour  $1 \mu\text{m}^3$  de revêtement (**Figure 5-30b**). Il apparaît ainsi que le nombre de pores de petites tailles au sein de la couche SPS est très important (de l'ordre de  $10^4$ ). Les nombre de pores au sein de la couche SPS n'est pas placé sur cet histogramme. En effet, les courbes de la couche APS et du bicouche sont très similaires et il apparaît que pour certains diamètres, la couche APS présente plus de pores que dans le bicouche, et donc un nombre de pores négatif pour la couche SPS, ce qui n'a pas physiquement de sens. Cette analyse permet également d'estimer la répartition en volume et en nombre des pores présents au sein de la couche APS (**Figure 5-31**).



**Figure 5-31 : Répartitions volumique (a) et en nombre (b) par classes de la distribution en taille de la couche APS obtenues par porosimétrie Hg**

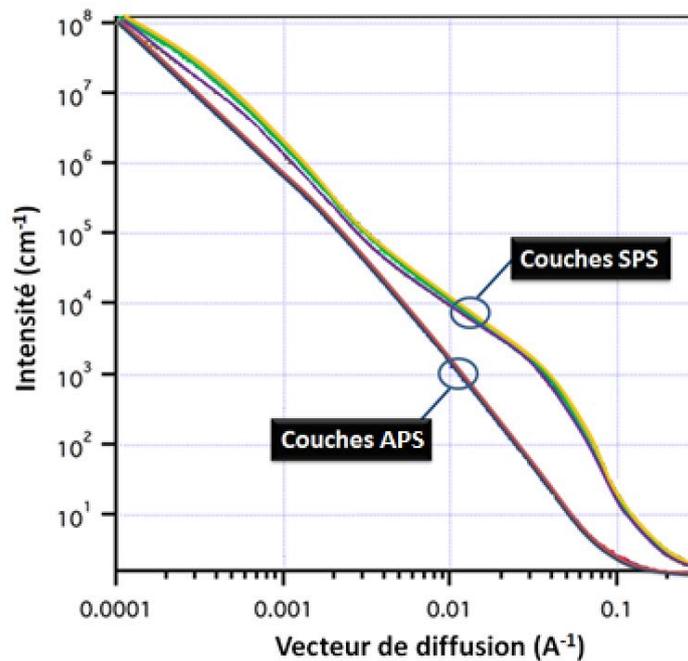
En volume, la porosité est répartie principalement entre les pores de diamètres compris entre 1 et 10 microns (56.4%) et ceux compris entre 0.1 et 1 microns (42.3%). La répartition en nombre montre qu'il y a en réalité une majorité de pores ayant un diamètre compris entre 0.01-0.1 microns malgré le faible volume qu'ils représentent.

Malgré les limites imposées par la porosimétrie Hg (porosité ouverte, modèle de l'orthocylindre, contraintes mécanique importantes, limite de détection), et notamment pour l'analyse de la couche projetée par SPS finement structurée, cette technique permet de vérifier que la distribution en taille de pores au sein du matériau est étendue aux pores de plus petites tailles grâce à la couche projetés par SPS. Afin d'obtenir plus d'information sur la microstructure de la couche SPS, des analyses USAXS ont été réalisées.

#### 5.2.2.4) Analyses USAXS

Les résultats bruts fournis par l'analyse USAXS correspondent à l'intensité du rayonnement X diffusé en fonction du vecteur de diffusion  $q$  (**Figure 5-32**). Afin de vérifier la reproductibilité de la mesure, cette dernière est réalisée sur 2 échantillons mis en forme par APS issues de la même projection et 3 mis en forme par SPS. Le logiciel permettant de traiter ces données pour obtenir la distribution en taille de pores au sein du matériau propose de modéliser les hétérogénéités sous plusieurs formes (cylindre, core/shell, disque, sphère, ellipsoïde...).

Dans un premier temps, les pores sont considérés comme sphériques.



**Figure 5-32 : Intensité de rayonnement X diffusé en fonction du vecteur de diffusion des couches projetées APS et SPS**

Il apparaît que les courbes de diffusion des différents échantillons obtenus avec les mêmes conditions d'élaboration sont très proches et les mesures apparaissent donc comme très reproductibles.

Les allures des courbes de diffusion des deux couches font apparaître une différence importante de comportement pour les vecteurs de diffusion élevée, c'est-à-dire pour les pores de plus faible diamètre ( $q$  est inversement proportionnel à la dimension du pore). En effet, l'intensité de diffusion pour la couche projetée par SPS est plus importante pour  $q \in [10^{-4}; 3 \cdot 10^{-3}]$  que celle de la couche projetée par APS. Elle présente une inflexion dans cette zone alors que la courbe de diffusion de la couche APS diminue quasi-linéairement.

A partir de mesure en transmission, il est possible de déterminer la quantité d'énergie absorbée par la matrice et de relier cette dernière à l'épaisseur de l'échantillon réellement

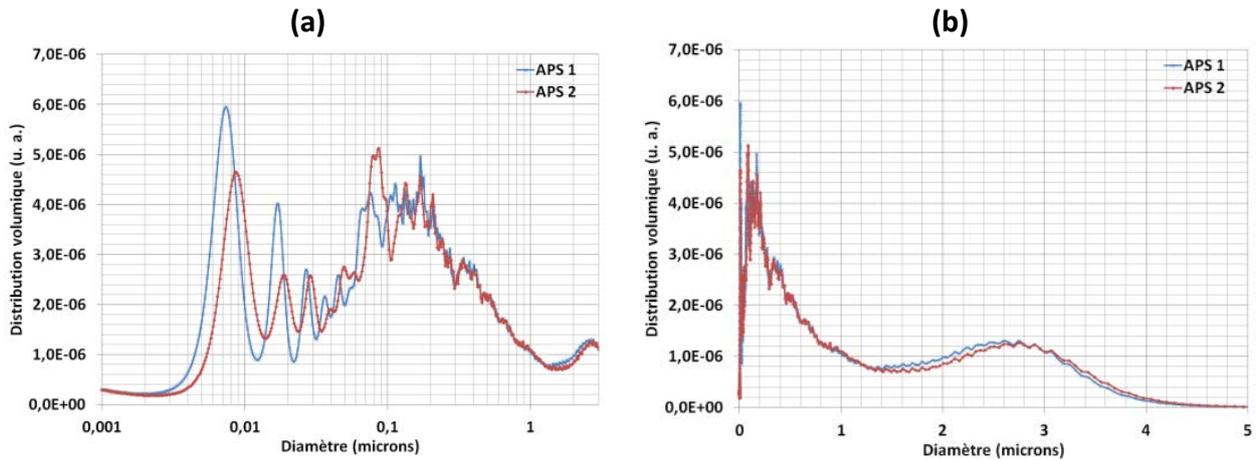
vu par le rayonnement X. En faisant le rapport entre cette épaisseur et l'épaisseur réelle de la couche, déterminée en coupe au microscope optique, il est possible d'estimer la porosité totale du matériau.

La porosité globale du revêtement APS est ainsi estimée à 4.80 +/- 0.03%. Ce faible taux de porosité (proche de 13% par poussée hydrostatique) est dû au fait que l'analyse ne détecte pas les pores de tailles supérieures à 2 microns qui représentent une partie importante de la porosité. Les 2 échantillons analysés présentent des résultats très proches d'où une très faible estimation de l'erreur commise.

La porosité globale du revêtement SPS mesurée est de 14.5% +/- 1.1%. Des différences plus importantes sur les valeurs obtenues pour les 3 échantillons impliquent une estimation de l'erreur commise plus élevée. La précision des résultats obtenus est directement liée à la précision de la valeur de la détermination de l'épaisseur de l'échantillon par observation au microscope optique et des phénomènes de multidiffusion du rayonnement X peuvent fausser ces résultats.

#### *5.2.2.4.1) Distribution volumique*

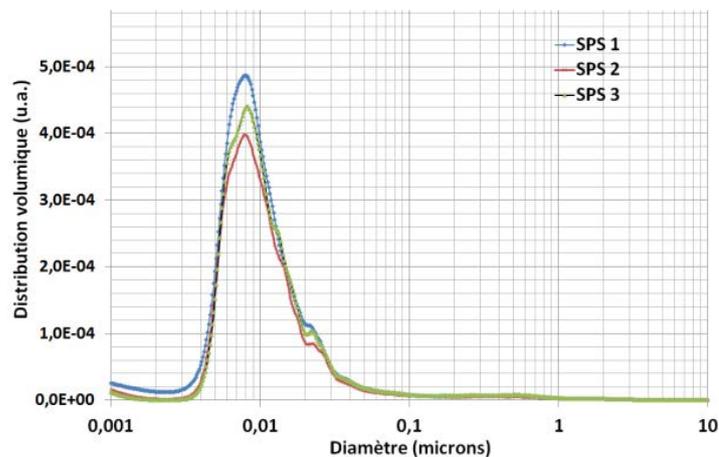
La **Figure 5-33** présente la distribution en taille de pores obtenue pour le dépôt projeté par APS.



**Figure 5-33 : Distribution en taille de pores obtenue par analyse USAXS de revêtements d'alumine projetés par APS**

Cette distribution est multimodale et s'étend sur une large gamme de taille. La représentation en échelle linéaire (**Figure 5-33b**) permet d'identifier deux domaines. Le premier domaine présente un signal large centré sur 170 nm et s'étendant de 10 nm jusqu'à environ 800 nm. Ce domaine peut être assimilé au pic majoritaire identifié par porosimétrie Hg (à environ 200 nm) et correspond aux fissures interlamellaires pour les pores de plus grande taille et intra lamellaires pour les plus petits (de l'ordre de la dizaine de nm) On peut également penser qu'il existe des pores globulaires submicroniques dans ce large domaine. Un second domaine de 1.7 à 4 microns correspond aux pores globulaires microniques. L'échelle linéaire permet d'observer que ces pores sont en proportion relativement nombreux, d'autant plus que l'analyse ne détecte pas les pores ayant une taille supérieure à quelques microns.

La **Figure 5-34** présente la distribution obtenue pour la couche mise en forme par SPS.

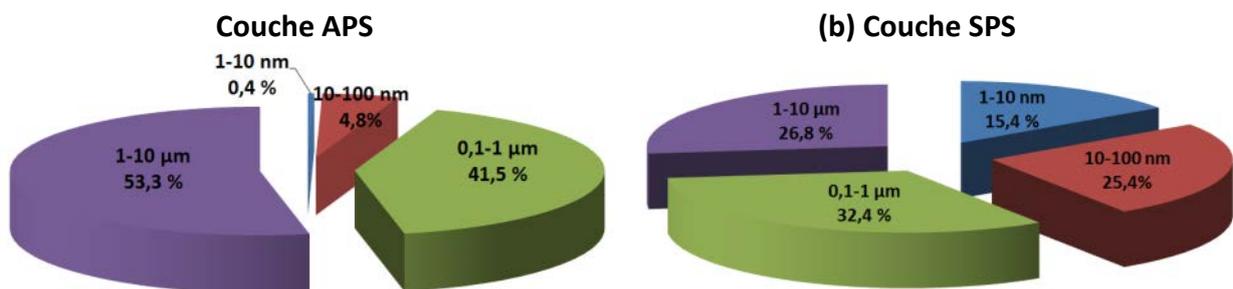


**Figure 5-34 : Distribution en taille de pores obtenue par analyse USAXS de revêtements d'alumine projetés par SPS**

La distribution en taille de pores du dépôt SPS apparaît comme pseudo-gaussienne, comprise entre 4 et 50 nm et centrée sur 8 nm. Un second pic sortant légèrement de la

gaussienne est observé vers 20 nm. En comparaison avec les résultats obtenus par porosimétrie Hg, la distribution obtenue par USAXS est décalée vers les pores de plus faibles dimensions. Enfin, un nombre non négligeable de pores micrométriques est détecté par l'analyse même si l'échelle linéaire pour l'axe des ordonnées ne permet pas de les faire apparaître sur la figure présentée.

La **Figure 5-35** montre pour les 2 types de dépôts la répartition volumique en taille de pores divisée en 4 classes de tailles.



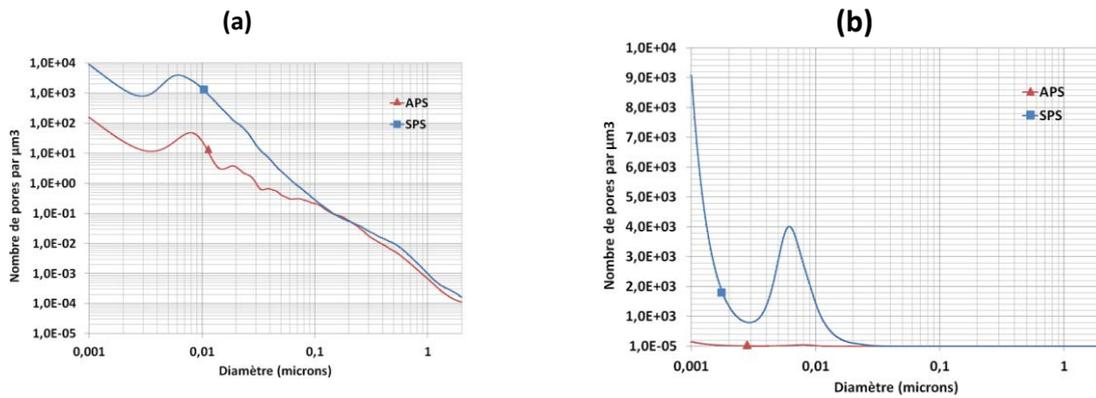
**Figure 5-35 : Répartitions volumiques de la distribution en taille de pores des dépôts APS et SPS obtenues par analyse USAXS**

Cette figure fait apparaître la différence de répartition des pores au sein des couches APS et SPS et il est possible d'affirmer que le volume de la porosité de la couche SPS est constitué d'environ 40% de pores de taille inférieure à 100 nm alors qu'au sein de la couche APS, cette gamme de pores ne représente que 5 % du volume total de pores.

#### 5.2.2.4.2) Distribution en nombre

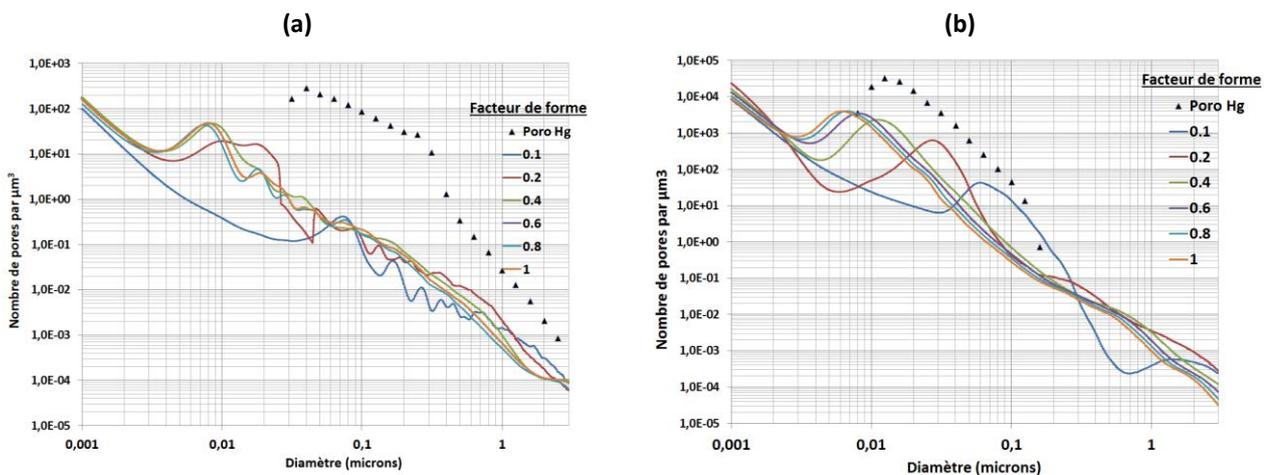
Afin de réaliser la représentation en 3 dimensions des revêtements élaborés, la répartition en nombre de la distribution en taille de pores est plus pratique.

La **Figure 5-36** montre l'évolution des distributions en tailles de pores précédentes converties en nombre. Nous rappelons que les données présentées sont discrètes malgré l'impression de continuité du pas de calcul relativement faible utilisé pour les valeurs de diamètres. Par souci de clarté, ces données ne sont pas présentées sous forme d'histogramme.



**Figure 5-36 : Distribution en taille de pores obtenue par analyse USAXS en modèle sphérique (a) échelle logarithmique (b) échelle linéaire**

En échelle logarithmique (**Figure 5-36a**), on observe que les répartitions des pores présentées semblent posséder des allures relativement similaires pour les dépôts APS et SPS. Toutefois, la différence d'environ 2 ordres de grandeurs pour le nombre de pores de chaque diamètre entre les 2 dépôts implique en réalité des microstructures nettement différentes comme le montre la **Figure 5-36b** représentant les mêmes distributions en échelle linéaire. On note également d'importantes différences entre les résultats obtenus par porosimétrie Hg et USAXS, en particulier un plus grand nombre de pores de faibles dimensions détectés par USAXS au sein des revêtements. Cette observation peut s'expliquer par le fait que le mercure accède uniquement à la porosité ouverte et ne pénètre probablement pas au sein des hétérogénéités les plus petites. Le rayonnement X permet d'analyser l'ensemble du matériau, même les zones inaccessibles pour le mercure liquide. Par exemple, les lamelles des revêtements peuvent contenir des pores très fins invisibles en porosimétrie Hg. Le logiciel de traitement permet également d'imposer une forme ellipsoïdale aux pores. Il est ainsi possible de faire varier le paramètre de forme des pores (**Figure 5-37**).



**Figure 5-37 : Influence du facteur de forme sur la distribution en taille de pores des dépôts APS (a) et SPS (b)**

Pour la couche APS (**Figure 5-37a**), le facteur de forme a relativement peu d'influence sur la distribution en taille de pores obtenue lorsque que  $f \geq 0.4$ . On observe toutefois des modifications plus marquées lorsque le facteur de forme devient très faible  $f \leq 0.2$  et surtout  $f=0.1$ . On voit en effet un décalage vers les plus grands pores du pic majoritaire (environ 80 microns pour  $f=0.1$ ). Pour la couche SPS (**Figure 5-37b**), on observe nettement l'influence du facteur de forme avec un décalage marqué du pic majoritaire vers les plus grands pores lorsque le facteur de forme diminue. On passe ainsi d'un pic centré sur 7 nm avec un facteur de forme  $f \geq 0.8$  à un pic centré sur environ 100 nm pour  $f = 0.1$ . Ainsi, ces résultats montrent l'importance du choix de la forme avec laquelle les hétérogénéités sont modélisées. On remarque une cohérence relativement bonne entre les mesures par intrusion de mercure et USAXS pour la couche SPS pour des formes de pores proche de la sphère. En revanche, pour le dépôt APS, les mesures sont relativement différentes. Les mesures par porosimétrie Hg sont probablement faussées par le modèle en sphère équivalente imposé aux fissures interlamellaires.

L'ensemble des caractérisations microstructurales réalisées démontre que la couche projetée par SPS permet d'étendre la distribution en taille de pores du matériau aux pores de plus petites tailles avec une augmentation de leur nombre très significative. On peut alors affirmer qu'une partie de l'augmentation de la réflectance dans le proche UV du bicouche d'alumine s'explique par la présence des pores de taille adaptée pour diffuser le rayonnement aux plus courtes longueurs d'onde.

### 5.2.3) Reconstruction tridimensionnelle du matériau

Afin de prédire le comportement optique d'un matériau, une des données d'entrée des codes de calculs est la microstructure du matériau. Cette dernière peut-être plus ou moins complexe suivant les outils utilisés (cf paragraphe 2). Dans le cadre de cette étude et de l'utilisation du code FDTD, il est nécessaire de posséder une structure en trois dimensions de la structure du matériau. De plus, pour que la représentation dans l'espace du matériau soit utilisable par le code numérique, cette dernière doit être transcrite en fichier de points. Une matrice 3x3 permet d'indiquer en chaque point du maillage s'il y a présence d'alumine (matrice) ou d'air (pore).

Les précédents travaux sur les codes numériques FDTD montrent qu'il est nécessaire d'utiliser un pas de l'ordre du vingtième de la longueur d'onde pour avoir convergence des

calculs. Dans le cadre de cette étude, la prédiction des propriétés optiques est réalisée entre 300 et 800 nm. Il est donc nécessaire d'utiliser un pas maximal de 15 nm pour décrire la structure.

Une géométrie elliptique a été retenue pour la forme des pores pour plusieurs raisons :

- En faisant varier le paramètre de forme, il est possible de décrire à la fois les pores globulaires ( $f \sim 1$ ) et les fissures inter et intralamellaires ( $f \rightarrow 0$ ).
- L'ellipsoïde est une forme géométrique pour laquelle il existe une équation algébrique relativement simple. En effet, elle s'exprime dans un repère cartésien (0,x,y,z) uniquement en fonction de la longueur de ses 3 demi-axes  $a$ ,  $b$  et  $c$  et des coordonnées de son centre  $E(X_E, Y_E, Z_E)$  par :

$$\frac{(x - X_E)^2}{a^2} + \frac{(y - Y_E)^2}{b^2} + \frac{(z - Z_E)^2}{c^2} = 1$$

Pour chaque pore ainsi défini, une boucle de calcul est réalisée pour déterminer si l'ensemble des point  $M(X_M, Y_M, Z_M)$  du maillage appartient ou non à ce pore.

Ainsi, si  $\frac{(X_M - X_E)^2}{a^2} + \frac{(Y_M - Y_E)^2}{b^2} + \frac{(Z_M - Z_E)^2}{c^2} \leq 1$ , le point M appartient au pore et un indice 0 est placée dans la matrice aux cordonnées  $(X_M, Y_M, Z_M)$  ;

si  $\frac{(X_M - X_E)^2}{a^2} + \frac{(Y_M - Y_E)^2}{b^2} + \frac{(Z_M - Z_E)^2}{c^2} \geq 1$ , le point M est à l'extérieur du pore et un indice 1 est placé dans la matrice aux cordonnées  $(X_M, Y_M, Z_M)$ .

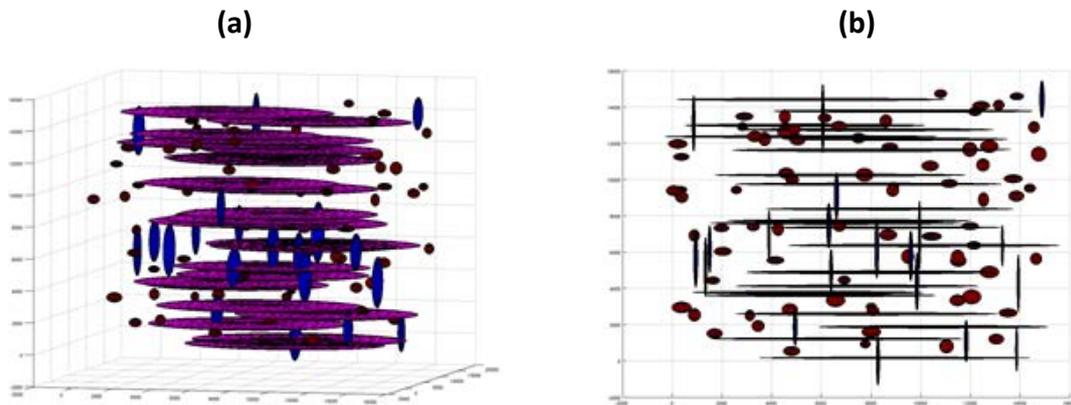
Pour représenter la microstructure simplifiée de la couche projetée par APS, nous avons considéré les différents résultats obtenus précédemment :

- une porosité totale de 13%
- des pores sphériques monodisperses (par exemple 2 microns)
- des fissures interlamellaires de 15 microns de longueur et de 150 nm d'épaisseur orientées parallèlement au plan du substrat
- des fissures intralamellaires de 2 microns de longueurs et de très faible épaisseur (20 nm par exemple) orientées perpendiculairement au plan du substrat
- une proportion en nombre entre fissures et pores de globulaire de 60/40.

L'interaction physique des différents pores n'est pas gérée. On peut se permettre cette facilité car la porosité des revêtements plasma est interconnectée. L'objectif de ce modèle est de pouvoir modifier très simplement les différentes caractéristiques de la porosité afin

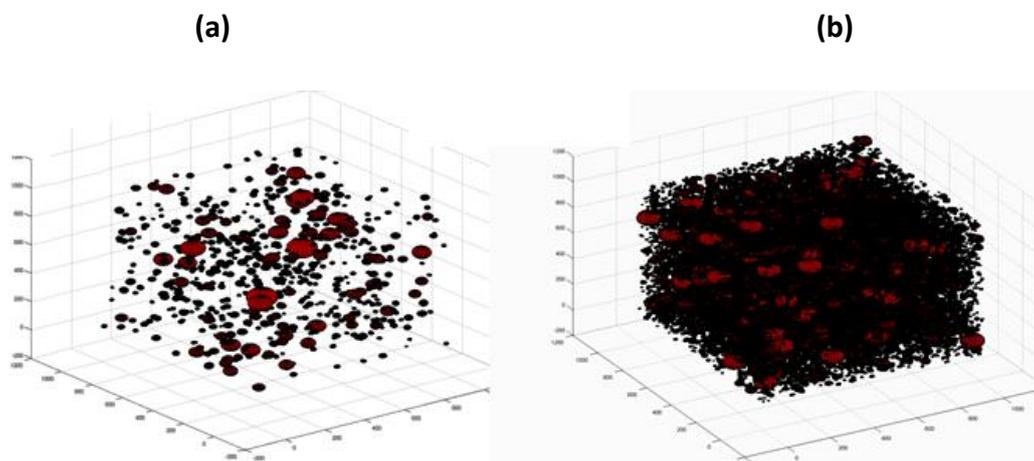
d'observer leurs influences sur les propriétés optiques. Il est également possible d'insérer les différentes distributions en tailles obtenues pour se rapprocher du matériau élaboré.

La **Figure 5-38** illustre le type de structure générée pour représenter le dépôt projeté par APS.



**Figure 5-38 : Illustration de la représentation 3D d'un revêtement projetés par APS (a) Vue tridimensionnelle (b) Vue de côté**

Pour représenter la structure tridimensionnelle du revêtement projeté par SPS, nous avons cherché à respecter la distribution en taille de pore obtenue par USAXS à partir du modèle sphérique ainsi que la porosité globale estimée aux alentours de 15% (**Figure 5-39**).



**Figure 5-39 : Illustration de la représentation 3D d'un revêtement projeté par SPS d'un volume d' $1 \mu\text{m}^3$  (a) Représentation du motif de la distribution en taille de pores (b) Duplication du motif pour atteindre 15% de porosité globale**

Les résultats obtenus à partir du code FDTD et de ces structures sont présentés dans le chapitre 6 de ce mémoire.

## Conclusions du chapitre 5

Au cours de ce chapitre, nous avons détaillé la réalisation et l'optimisation d'un système bicouche d'alumine projeté plasma possédant une réflectance élevée sur la gamme 300-800 nm. Les mesures spectrométriques réalisées ont montré que l'ajout d'une couche supérieure projetées par SPS permet d'améliorer significativement la réflectance du revêtement sur la gamme 300-500 nm. Les différentes caractérisations réalisées permettent d'affirmer que cette amélioration s'explique, d'une part par la cristallographie de l'alumine différente dans chacune des couches, et d'autre part par la microstructure plus adaptée pour diffuser le rayonnement aux courtes longueurs d'onde dans la couche SPS. L'exploration de la microstructure avec différentes techniques a également permis de réaliser une représentation tridimensionnelle simplifiée de chacune des couches afin de réaliser la simulation des propriétés optiques par méthode FDTD. Enfin, le transfert technologique pour réaliser des pièces de grandes dimensions a été entrepris. Une optimisation de l'adhérence de la couche SPS reste nécessaire concernant la réalisation de ces pièces.

# Chapitre 6 : Caractérisation des propriétés radiatives par méthode inverse et tentative de prédiction des propriétés optiques par la méthode FDTD

## Sommaire

<b>6.1) INDICE OPTIQUE DE L'ALUMINE .....</b>	<b>199</b>
6.1.1) MONOCRISTAL D'AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A) .....	199
6.1.2) ALUMINE POLYCRISTALLINE .....	202
6.1.3) LOI DE DISPERSION DE L'ALUMINE .....	203
6.1.4) MATERIAUX HETEROGENES ET LOIS DE MELANGES.....	205
<b>6.2) DETERMINATIONS EXPERIMENTALES DES PROPRIETES OPTIQUES PAR MESURES SPECTROMETRIQUES .....</b>	<b>206</b>
6.2.1) REFLECTANCE ET TRANSMITTANCE HEMISPHERIQUES.....	206
6.2.2) SOUS-ECHANTILLONNAGE DES SPECTRES EXPERIMENTAUX.....	211
6.2.3) MESURES BRDF .....	213
<b>6.3) IDENTIFICATION DES PROPRIETES RADIATIVES PAR METHODE INVERSE .....</b>	<b>216</b>
6.3.1) MODELE D'HENYET ET GREENSTEIN .....	217
6.3.2) MODELE DE NICOLAU .....	219
6.3.3) COMPARAISON DES 2 MODELES .....	221
<b>6.4) PREDICTION DES PROPRIETES OPTIQUES DES MATERIAUX PROJETS PLASMA PAR FDTD .....</b>	<b>222</b>
6.4.1) CONDITIONS DE SIMULATION .....	222
6.4.2) VALIDATION DU CODE .....	223
6.4.3) APPLICATION A UN MOTIF REPRESENTATIF DE LA COUCHE SPS.....	226

**Contenu :** Ce chapitre a pour objectif de présenter les caractérisations radiatives des revêtements élaborés dans le précédent chapitre. Ainsi, la couche APS, la couche SPS et le revêtement bicouche sont plus particulièrement étudiés. La description du comportement optique s'effectue du proche UV jusqu'à l'infrarouge (10 microns). L'ensemble des données expérimentales est utilisé pour réaliser les caractérisations des propriétés radiatives par inversion de l'équation du transfert radiatif. Enfin, des tentatives de prédiction des spectres optiques sont réalisées au moyen d'un code FDTD appliqué à des structures virtuelles (numériques) tridimensionnelles poreuses représentatives des revêtements construits dans le chapitre précédent.

## Introduction

Dans le chapitre 5, le développement du matériau a été réalisé sur la gamme d'utilisation du panneau réflecteur, à savoir entre 0.3 et 0.8 micron et en considérant la réflectance directionnelle hémisphérique comme étant la grandeur de sortie à optimiser. Nous allons détailler dans ce chapitre le comportement optique des couches APS, SPS et du revêtement bicouche de manière plus précise : réflectance et transmittance, hémisphérique et bidirectionnelle, et sur une gamme de longueurs d'onde nettement plus large que la plage de fonctionnement du matériau puisque couvrant le spectre : de 0.25 à 10 microns.

Dans un premier temps, l'importance de bien connaître les indices optiques de l'alumine est explicitée afin de comprendre l'allure des spectres optiques expérimentaux et de simuler le comportement optique d'un matériau poreux.

Dans un second temps, les spectres optiques obtenus en mesures hémisphériques et bidirectionnelles sont détaillés. Les évolutions de ces derniers sont explicitées à partir des indices optiques de l'alumine et des caractéristiques microstructurales des revêtements.

La troisième partie a pour objectif de présenter et de décrire les résultats de l'inversion de l'ETR à partir de deux modèles de fonction de phase : la fonction de phase d'Henye et Greenstein et celle de Nicolau.

Une dernière partie présente la validation du code de calcul FDTD par comparaison aux résultats théoriques de Mie et les outils mis en place pour la simulation des propriétés optiques avec cet algorithme.

### 6.1) Indice optique de l'alumine

La connaissance de l'indice optique complexe  $\bar{m} = n + ik$  de la matrice d'alumine, grandeur fonction de la longueur d'onde, est nécessaire pour la compréhension et la prédiction des comportements optiques des revêtements élaborés. En effet, la connaissance de l'indice de réfraction et de l'indice d'extinction de l'alumine dense permet de comprendre le comportement de l'alumine poreuse et ces valeurs constituent des grandeurs d'entrées indispensables à la simulation de la diffusion du rayonnement par les pores, et ce quelle que soit la méthode prédictive utilisée.

#### 6.1.1) Monocristal d' $Al_2O_3(\alpha)$

La littérature recense les indices optiques complexes de la phase stable de l'alumine, à savoir la phase cristallographique  $\alpha$ . Ces indices sont le plus souvent déterminés à partir d'un

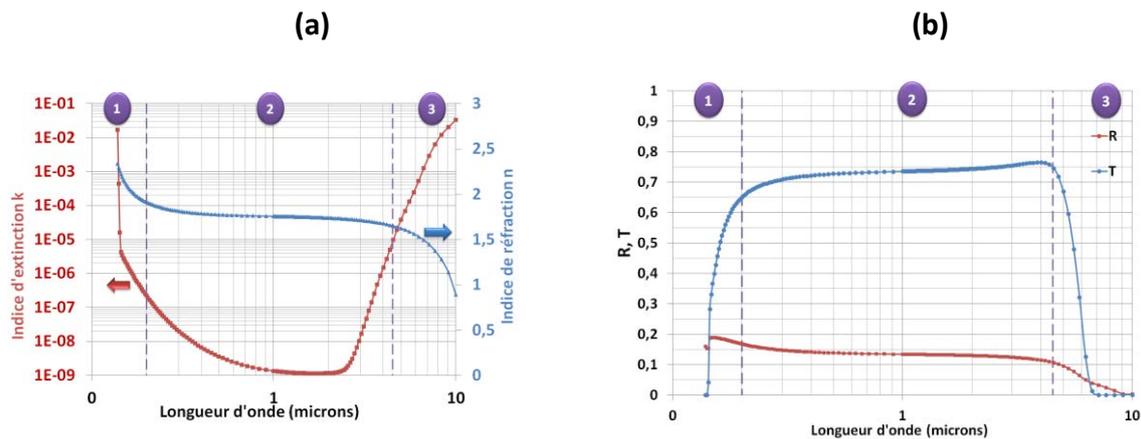
monocristal du matériau en question. La croissance d'un monocristal dans une phase métastable est très compliquée et la littérature recense donc uniquement les indices optiques d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$ , phase stable de l'alumine.

[Whitson, 1975] regroupe de nombreuses données recueillies dans la littérature concernant le comportement optique de l'alumine. Outre les valeurs des indices optiques de l'alumine pour un monocristal d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$ , il recense également des données concernant la réflectance de poudres et d'échantillons massifs d'alumine. Le nombre de références très important présentant des échantillons relativement différents, dont la description est parfois peu précise, rend difficile l'exploitation de ce document. Plus récemment, [Palik, 1998] publie les indices  $n$  et  $k$  pour un monocristal d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$  et ces derniers sont en accord avec les valeurs de [Whitson, 1975]. Il apparaît que l'indice d'extinction de l'alumine prend des valeurs extrêmement faibles entre 0.5 et 2.5  $\mu\text{m}$ , ce qui rend sa détermination délicate. Ses valeurs ne sont d'ailleurs renseignées dans aucun article de la littérature. Nous avons donc choisi de relier les valeurs de l'indice d'extinction fournies par [Palik, 1998] dans l'ultraviolet et dans l'infrarouge moyen par des valeurs très faibles proches de  $10^{-9}$  (Figure 6-1a). A partir des indices optiques de cette figure, il est possible de calculer les valeurs théoriques de la réflectivité normale  $R$  et de la transmittivité  $T$  à incidence normale pour un échantillon dense d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$  d'épaisseur  $e=600$  microns (Figure 6-1b) selon les relations ci-dessous :

$$R = \rho \frac{1 + (\tau - \rho)e^{-2Ke}}{1 - \rho^2 e^{-2Ke}} \quad (\text{Eq. 6 - 1})$$

$$T = \frac{\tau^2 e^{-Ke}}{1 - \rho^2 e^{-2Ke}}$$

Avec  $\rho = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$  et  $\tau = (1 - R)^2 e^{-Ke}$ , respectivement les coefficients de réflexion et de transmission de Fresnel et  $K = \frac{4\pi k}{\lambda_0}$  le coefficient d'absorption.



**Figure 6-1: (a) Indices optiques d'un monocristal d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$  (adapté de [Palik, 1998]) (b) Réflectivité et transmittivité théoriques à incidence normale d'un échantillon dense d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$  de 600 microns d'épaisseur**

A partir des valeurs de cette figure, le comportement optique du monocristal d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$  peut être divisé en 3 domaines :

- Domaine 1 ( $\lambda < 0.2 \mu\text{m}$ ) : Dans cette zone, les valeurs élevées de l'indice d'extinction impliquent une diminution importante du rayonnement transmis par la matrice d'alumine. L'augmentation de l'indice de réfraction aux plus courtes longueurs d'onde entraîne une légère augmentation de la réflectivité sur la face avant. Le matériau que nous développons est utilisé en bordure de cette gamme. Le chapitre 5 a montré que l'absorption de la phase  $\text{Al}_2\text{O}_3(\gamma)$  est plus faible que celle de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$ , on peut donc supposer une absorption moins importante de la matrice d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  projeté plasma.
- Domaine 2 ( $0.2 < \lambda < 4.5 \mu\text{m}$ ) : L'indice de réfraction est quasiment constant sur l'ensemble de ce domaine. De plus, le coefficient  $k$  étant très faible, la matrice d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$  peut être considérée comme quasi-transparente. La transmittivité n'est toutefois pas de 100% car une partie du rayonnement est réfléchi aux interfaces air/matrice.
- Domaine 3 ( $4.5 < \lambda < 9.8 \mu\text{m}$ ) : A partir d'une certaine valeur suffisamment élevée de l'indice d'extinction, (identifiée ici à  $k=10^{-4}$ ), l'absorption de l' $\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$  devient significative et entraîne une diminution de la transmittivité. Ce phénomène est directement lié à l'épaisseur de l'échantillon. En effet, pour des épaisseurs plus faibles, la diminution de la part transmise apparaîtrait pour des valeurs de  $k$  plus élevées. Ainsi, lorsque la longueur d'onde augmente, le matériau perd progressivement son caractère semi-transparent et devient opaque ( $\lambda > 7.8 \mu\text{m}$ ). Ce

point a été défini pour un indice d'extinction supérieur à  $10^{-4}$ . Ce comportement est conservé jusqu'au point dit de « Christiansen » ( $\lambda=9.8\mu\text{m}$ ). A cette longueur d'onde, l'indice optique du matériau est identique à celui du milieu dans lequel il est plongé, ici dans de l'air ( $n=1$ ). Le rayonnement incident ne subit ainsi pas de réflexion ou de réfraction lors de son passage à l'interface air/matériau.

### **6.1.2) Alumine polycristalline**

Une des méthodes utilisées pour déterminer les indices  $n$  et  $k$  d'un matériau est de mesurer la réflectivité et la transmittivité d'un échantillon et de calculer par méthode inverse les indices optiques du milieu caractérisé expérimentalement. L'échantillon doit alors être parfaitement dense et ne comporter aucune impureté. En effet, la présence d'hétérogénéités modifie les mesures expérimentales par absorption et diffusion. De plus, l'épaisseur de l'échantillon doit être choisie afin que ce dernier soit semi-transparent : le cas idéal est d'avoir un échantillon dont l'épaisseur conduit à une réflectance et une transmittance significatives.

De plus, le matériau étant polycristallin, la taille des grains ne doit pas être du même ordre de grandeurs des longueurs d'onde pour lesquels les indices optiques sont déterminés. Classiquement, dans un matériau polycristallin, la taille des grains est comprise entre quelques dizaines de nanomètres à quelques centaines de nanomètres. Ainsi, les grains sont susceptibles de diffuser le rayonnement possédant les longueurs d'onde les plus courtes du domaine d'étude (proche UV) et il est ainsi très complexe de déterminer les indices de la matrice dans ce domaine spectral.

La difficulté réside donc dans l'obtention de ce matériau dense au plus proche des propriétés de la matrice des échantillons d'alumine projetés plasma, en conservant la présence de la phase métastable d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\gamma)$ .

Une des idées explorées est de densifier par Frittage Flash un revêtement projeté plasma afin d'en éliminer la porosité. Il en résulterait un matériau dense, traité au préalable par le plasma et relativement proche en termes de composition chimique (conservation des impuretés). Il est à noter que ce procédé, même rapide, peut toutefois apporter des modifications au niveau de la phase cristallographique de l'alumine. En effet, en fonction du temps de traitement, la phase  $\alpha$  peut se former. Des pastilles d'alumine projetées plasma de 15 mm de diamètre avec des épaisseurs différentes ont été élaborées avec les conditions de

projection APS 2-1. Ces dernières ont ensuite été frittées par frittage flash à 1500°C avec une pression de 20 MPa pendant 10 minutes. Ces essais ont été sous-traités au Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS – Unité Mixte de Recherche 5801 CNRS – Université Bordeaux-1 – CEA – Safran, Pessac, France).

Sans optimisation particulière du cycle de frittage, une diminution significative de la porosité ouverte est observée. En effet, les mesures par poussée hydrostatique témoignent d'une porosité ouverte de l'ordre de 2% pour les échantillons frittés (initialement de l'ordre de 13%). L'optimisation de ce procédé n'a cependant pas été réalisée car il s'avère que les échantillons frittés par ce biais présentent une teinte grise. Cette dernière est causée par l'utilisation lors du protocole expérimental de papier carbone pour protéger les pistons exerçant la pression sur les échantillons. Des espèces présentes dans le papier carbone diffusent en profondeur dans l'échantillon et cette pollution résiduelle n'est pas acceptable pour des matériaux dont l'objectif est d'en déterminer les propriétés optiques. Les indices optiques  $n$  et  $k$  résultants sont en effet faussés.

Il serait toutefois intéressant de modifier le mode opératoire du frittage (remplacement du papier carbone). En effet, [Kim, 2007] montre qu'il est possible, à partir de poudre nanométrique de haute pureté, d'obtenir des échantillons visuellement transparents et par conséquent très faiblement absorbants dans le visible. Ce résultat a été obtenu avec des rampes de chauffage très lentes (8°C/min) pour que la croissance des grains s'effectue dans les meilleures conditions possibles.

Une des pistes à suivre serait alors de réaliser le frittage de la poudre nanométrique, de phase cristallographique  $\gamma$ , utilisée pour la mise en forme de la couche SPS et de déterminer les indices optiques des matériaux obtenus. Ces travaux n'ont pas été entrepris dans le cadre de ce projet de thèse.

### [6.1.3\) Loi de dispersion de l'alumine](#)

A partir de poudres d'alumine  $\gamma$  (diamètre moyen de 20 nanomètres) enrobées dans une matrice de KBr, [Koike, 1995] propose une loi de dispersion pour l'alumine  $\gamma$  basée sur le modèle de [Pollack, 1973]. Les paramètres des oscillateurs harmoniques constituant le modèle sont ajustés pour obtenir une bonne concordance entre la valeur du coefficient d'extinction mesurée expérimentalement et celle calculée par la théorie de Mie (**Figure 6-2**).

$\lambda_j$	$P_j$	$T_j$
0.4	0.021	0.5
4	0.002	3.5
12	0.5	1
13	0.5	1
14.6	1.1	2.8
17.5	0.4	4.9
20.5	4	4.5
29	3	17
80	0.2	45
220	0.35	250

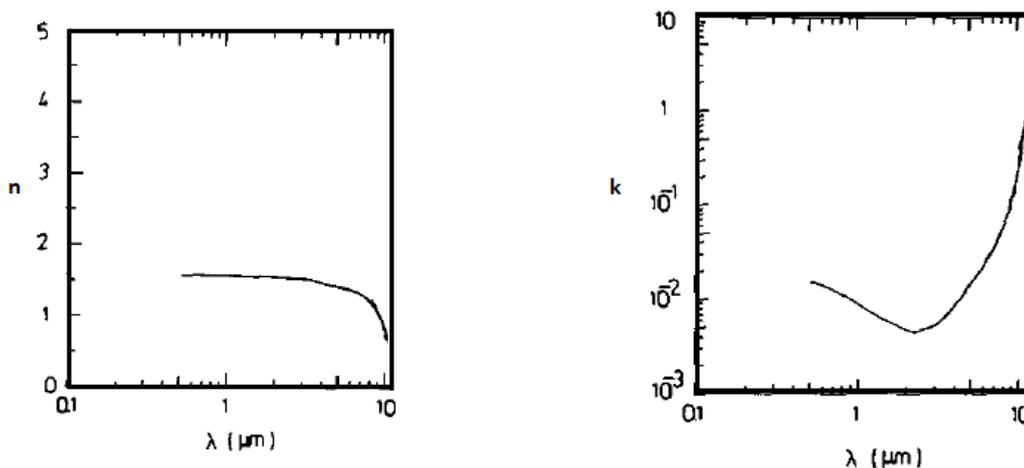
$$n^2 - k^2 = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{2P_j T_j}{\lambda_j} \frac{\lambda^2 (\lambda^2 - \lambda_j^2)}{(\lambda^2 - \lambda_j^2)^2 + T_j^2 \lambda^2} \quad (\text{Eq. 6-2})$$

$$2nk = \sum_j \frac{2P_j T_j^2}{\lambda_j} \frac{\lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_j^2)^2 + T_j^2 \lambda^2}$$

Avec  $\lambda_j$ ,  $P_j$  et  $T_j$  respectivement la longueur d'onde de vibration, l'amplitude et la largeur du jème oscillateur ;  
 $\varepsilon_\infty$  correspond à la constante diélectrique à courtes longueurs d'onde et  $\varepsilon_\infty = 2.4$  d'après [Ericksson, 1981]

**Figure 6-2 : Relation de dispersion et paramètres des oscillateurs obtenus à partir de poudre d'alumine  $\gamma$  [Koike, 1995]**

Les indices optiques résultant de cette loi de dispersion sont présentés **Figure 6-3**.



**Figure 6-3 : Indices optiques de l'alumine  $\gamma$  [Koike, 1995]**

Il apparait que les valeurs de l'indice de réfraction fourni par ces travaux sont en accord avec celles de [Palik, 1998] pour l'alumine  $\alpha$ . En revanche, les valeurs de l'indice d'extinction sont nettement plus élevées pour [Koike, 1995] (entre  $3 \cdot 10^{-3}$  et  $2 \cdot 10^{-2}$ ). L'origine de cette différence très importante repose sur la mesure de la transmission du matériau. En effet, la poudre de l'alumine peut contenir certaines impuretés absorbantes, non quantifiées dans les travaux de [Koike, 1995], et ainsi diminuer grandement la fraction du rayonnement transmis. La théorie de Mie utilisée pour déterminer les paramètres de la fonction de dispersion n'est valable qu'en régime indépendant et nous n'avons pas non plus d'informations sur la quantité de poudre introduite dans les pastilles KBr de ces travaux.

L'explication du comportement optique de l'alumine projetée plasma du paragraphe suivant s'appuie donc sur les indices optiques de la **Figure 6-1** [Palik, 1998]. Nous rappelons tout de

même que les phases cristallographiques des échantillons étudiés sont différentes et peuvent générer un comportement différent de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(α).

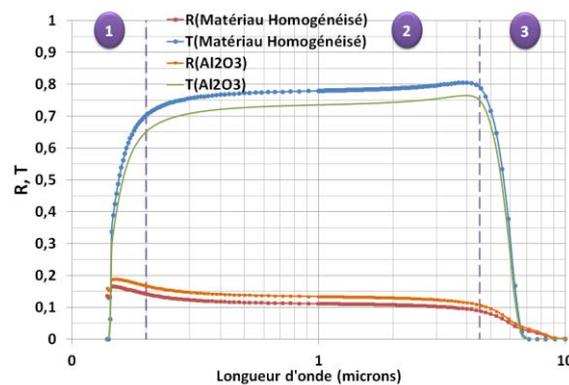
#### 6.1.4) Matériaux hétérogènes et lois de mélanges

Il existe des lois de mélange permettant d'homogénéiser les indices optiques d'un matériau hétérogènes (lois de Maxwell-Garnett et Bruggeman). Ces dernières permettent donc de calculer les indices effectifs d'un matériau poreux. La loi de Bruggeman, appliquée ici à un milieu hétérogène composé d'air (n=1, k=0, fraction p) et d'alumine, s'écrit :

$$p \frac{1 - \varepsilon_\lambda}{1 + 2\varepsilon_\lambda} + (1 - p) \frac{\varepsilon_\lambda^{Al_2O_3} - \varepsilon_\lambda}{\varepsilon_\lambda^{Al_2O_3} + 2\varepsilon_\lambda} = 0 \quad (\text{Eq. 6-3})$$

avec  $\varepsilon_\lambda$  la permittivité diélectrique du milieu homogénéisé et  $\varepsilon_\lambda^{Al_2O_3}$  la permittivité diélectrique de l'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A partir de la permittivité, il est possible de calculer les indices optiques puis la réflectivité et la transmittivité du milieu effectif.



**Figure 6- 4 : Comparaison des réflectivités et transmittivités calculées pour un milieu homogène d'alumine et un milieu homogénéisé (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/air, p=0.13) par la loi de mélange de Bruggeman**

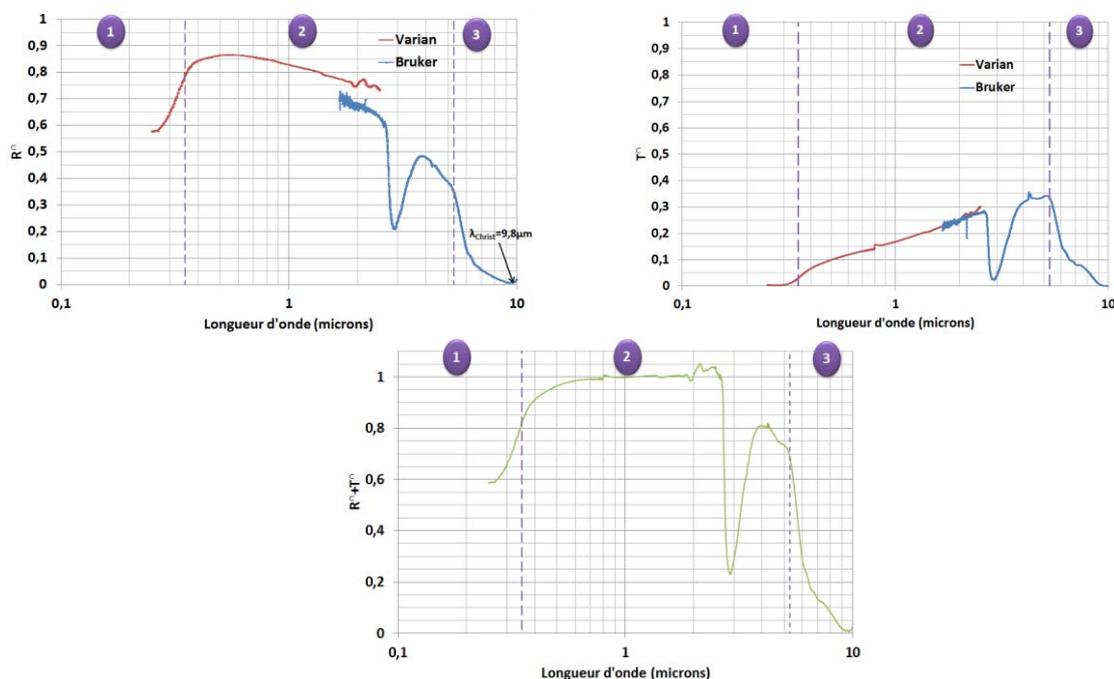
Il apparait que le matériau poreux homogénéisé possède des propriétés optiques proches du matériau d'alumine dense. Ce type de loi ne permet pas de rendre compte de la réflectance élevé du matériau dans l'UV-visible. En effet, ce modèle ne prend pas en compte le phénomène de diffusion de la lumière par les pores, phénomène prépondérant dans cette gamme spectrale comme nous le verrons par la suite.

## 6.2) Déterminations expérimentales des propriétés radiatives par mesures spectrométriques

### 6.2.1) Réflectance et Transmittance hémisphériques

#### 6.2.1.1) Evolution en fonction de la longueur d'onde

L'ensemble des échantillons élaborés présente des évolutions en réflectance et en transmittances directionnelles hémisphériques similaires. La **Figure 6-5** présente l'évolution de  $R^{\wedge}$  et de  $T^{\wedge}$  d'un échantillon élaboré par APS de 200 microns d'épaisseur et mesuré sur les spectromètres Varian et Bruker. Un échantillon peu épais est étudié ici présenté afin de faire apparaître de manière plus marquée les variations de la transmittance.



**Figure 6-5 :  $R^{\wedge}$ ,  $T^{\wedge}$  et  $R^{\wedge} + T^{\wedge}$  du dépôt APS (épaisseur : 600 microns) mesurées sur les spectromètres Varian et Bruker**

On observe dans un premier temps que les valeurs des réflectances directionnelles hémisphériques fournies par les spectromètres Varian et Bruker sont différentes de l'ordre de 10 % sur leur gamme de mesure commune (1.6-2.5  $\mu\text{m}$ ). On remarque aussi que le spectre obtenu sur le spectromètre Bruker est légèrement bruité dans cette zone. Nous verrons également par la suite que la reproductibilité des mesures est meilleure sur le spectromètre Varian. Pour ces raisons, les mesures réalisées sur le spectromètre Varian sont considérées comme la référence pour réaliser la fusion des spectres de réflectance directionnelle hémisphérique obtenue par la suite. Les mesures de transmittance directionnelle hémisphérique sont très proches pour les 2 spectromètres.

Dans la région 1,  $T^n$  est quasiment nulle. En effet, le caractère absorbant de la matrice dans cette zone empêche le rayonnement de se propager au sein du matériau.  $R^n$ , initialement très faible, augmente rapidement à l'approche de la région 2.

Au début de la région 2, on remarque que les variations de  $R^n$  et  $T^n$  sont étroitement liées. En effet, comme la matrice d'alumine absorbe très peu dans ce domaine, la diminution de la réflectance s'accompagne d'une augmentation de la transmittance pour satisfaire la relation ( $R^n + T^n \approx 1$ ). Ensuite, plus la longueur d'onde augmente, plus l'indice d'extinction de la matrice devient important et plus la somme de  $R^n$  et de  $T^n$  diminue.

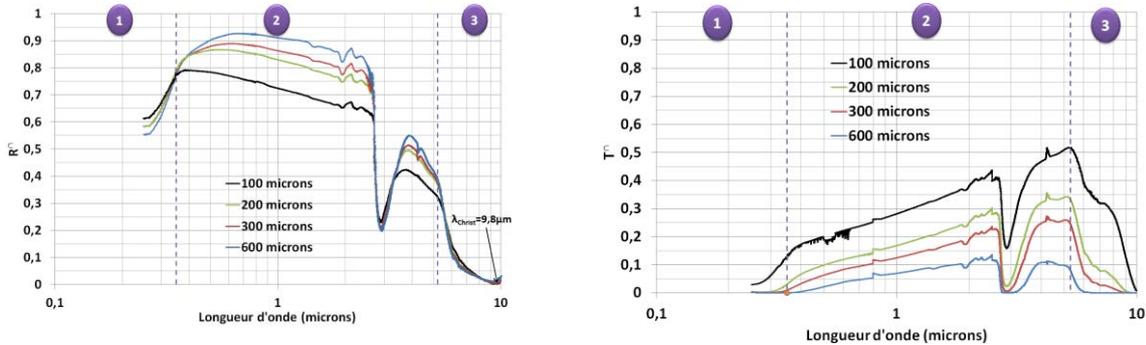
La diminution progressive de  $R^n$  illustre l'effet de la taille des pores sur la diffusion de la lumière en fonction de la longueur d'onde considérée. En effet, l'étude microstructurale des revêtements a montré une diminution de la quantité de pores avec l'augmentation de leurs diamètres. Ainsi, le nombre de diffuseurs susceptibles de diffuser le rayonnement selon le régime de Mie diminue avec l'augmentation de la longueur d'onde. En considérant un diamètre de pore fixé, l'augmentation de la longueur d'onde implique une diminution du paramètre de taille  $x$ . Ce dernier devient de plus en plus faible devant 1 et la diffusion bascule du régime général de Mie à celui de Rayleigh pour lequel l'intensité de l'énergie diffusée est proportionnelle à  $x^4$ . Ainsi, lorsque la longueur d'onde augmente pour une taille de pores donnée, la valeur de  $x$  diminue et donc l'intensité de l'énergie diffusée diminue également, ce qui renforce l'atténuation de la réflectance dans ce cas. Comme la matrice est très peu absorbante et  $R^n$  diminue, la transmittance augmente en conséquence.

Une bande d'absorption importante (diminution simultanée de la réflectance et de la transmittance) est observée aux alentours de  $3 \mu\text{m}$ . Cette dernière est associée à la présence d'eau libre et de groupements hydroxyles O-H au sein des dépôts élaborés [Eldridge, 2002].

Vers  $\lambda=5.2 \mu\text{m}$ , une modification dans le régime gouvernant la réponse optique des revêtements est observée. Dans le domaine 3, délimité par la diminution de la transmittance, la diminution de la réflectance se fait plus rapide et une inflexion est observée. Au phénomène décrit précédemment (diminution du paramètre de taille) s'ajoute l'augmentation de l'indice d'extinction de l'alumine. Ainsi, les effets conjugués de l'augmentation de l'absorption et d'une diminution de l'intensité du rayonnement diffusé entraînent une décroissance rapide de la réflectance et de la transmittance et ces valeurs sont nulles au point de Christiansen ( $\lambda=9.8\mu\text{m}$ ). On passe ainsi d'un régime de diffusion (domaine 2) à un domaine d'absorption (domaine 3).

### 6.2.1.2) Influence de l'épaisseur de la couche APS

L'épaisseur des revêtements semi-transparents est un facteur influant sur les propriétés optiques. La **Figure 6-6** présente ainsi l'évolution de la réflectance et de la transmittance directionnelles hémisphériques d'échantillons élaborés par APS en fonction de l'épaisseur.



**Figure 6-6 : Influence de l'épaisseur des dépôts APS sur les spectres  $R^n$  et  $T^n$  mesurés avec les spectromètres Varian et Bruker**

Les spectres sont fusionnés au niveau du pic d'absorption à  $\lambda=2.8\mu\text{m}$ . Avant cette longueur d'onde, on considère les valeurs fournies par le spectromètre Varian. Après cette longueur d'onde, ce sont les valeurs données par le spectromètre Bruker qui sont tracées. Les points manquants au niveau de la jonction sont ainsi très faibles.

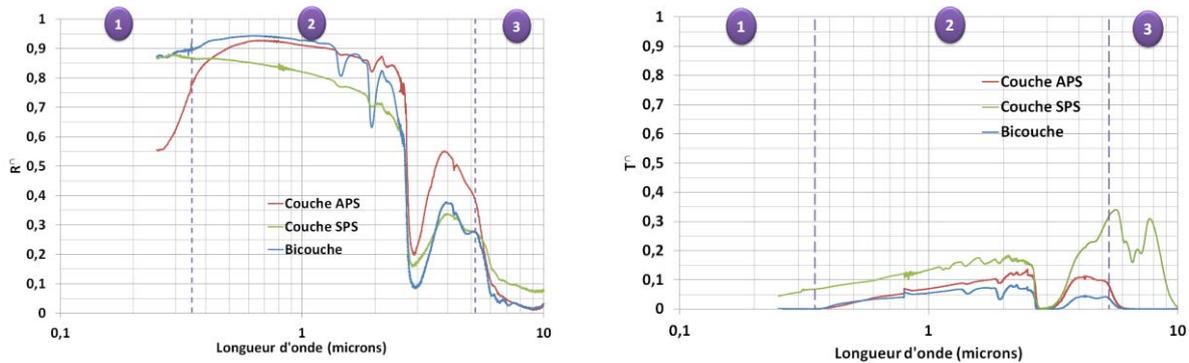
Dans la zone 1, l'augmentation de l'épaisseur a pour effet de diminuer la transmittance sans modifier la réflectance. Le rayonnement est rapidement absorbé par la matrice et la diffusion a lieu uniquement avec les pores proches de l'interface.

Dans la gamme de longueurs d'onde où la diffusion prédomine (zone 2), l'augmentation de la réflectance et la diminution de la transmittance sont observées lorsque l'épaisseur de l'échantillon augmente. La matrice n'absorbant pas dans cette gamme de fréquence, l'augmentation de l'épaisseur des dépôts implique une augmentation du nombre d'hétérogénéités susceptibles de rencontrer et donc de diffuser le rayonnement incident.

Dans la zone 3, comme dans la zone 1, le phénomène d'absorption prédomine. L'augmentation de l'épaisseur implique une diminution de la transmittance et n'a que très peu d'effet sur la réflectance. En effet, en augmentant l'épaisseur, la distance moyenne parcourue par l'onde incidente au sein de l'échantillon avant d'être transmise augmente. La matrice absorbe plus d'énergie avant que l'onde incidente n'atteigne la face inférieure du dépôt. En conséquence, la transmission de l'échantillon diminue avec l'augmentation de son épaisseur. De plus, pour les 2 échantillons les plus épais et pour  $\lambda > 7 \mu\text{m}$ , la transmission est très faible, donc on a atteint la notion d'épaisseur limite [Rozenbaum, 1999]. Dans ce cas, on vérifie que la réflectance est bien indépendante de l'épaisseur.

### 6.2.1.3) Spectres optiques des couches projetées par SPS

Ce paragraphe a pour objectif de décrire le comportement optique de la couche projetée par SPS et d'observer les modifications apportées par cette dernière dans le comportement optique du matériau bicouche. La **Figure 6-7** présente l'évolution de la réflectance et de la transmittance de la couche APS ( $e=600\mu\text{m}$ ), de la couche SPS ( $e=90\mu\text{m}$ ) et du revêtement bicouche ( $e=690\mu\text{m}$ )



**Figure 6-7 : Evolutions des réflectances et transmittances directionnelles hémisphériques des couches APS, SPS et du revêtement bicouche**

Les allures générales des courbes de réflectance et transmittance directionnelles hémisphériques sont relativement similaires pour les 3 matériaux présentés.

Dans la zone 1, on retrouve le comportement décrit dans le chapitre 5 lors de l'optimisation de la réflectance du matériau. La phase cristallographique et la nanoporosité de la couche SPS permettent d'améliorer la réflectance dans le proche UV.

Dans la zone 2, une diminution plus rapide de la réflectance pour la couche SPS et le matériau bicouche est observée. En effet, les pores étant de plus petite taille dans la couche SPS, le régime de Rayleigh apparaît à des longueurs d'onde plus faibles que pour la couche APS. Pour une longueur d'onde fixée, le paramètre de taille  $x$  est en moyenne plus faible pour le dépôt SPS que pour la couche APS. Ainsi, la quantité d'énergie diffusée étant proportionnelle à  $x^4$  dans le régime de Rayleigh, la réflexion est moindre pour le dépôt possédant la couche SPS. La couche SPS, avec une épaisseur faible (90 microns), possède la transmittance la plus élevée.

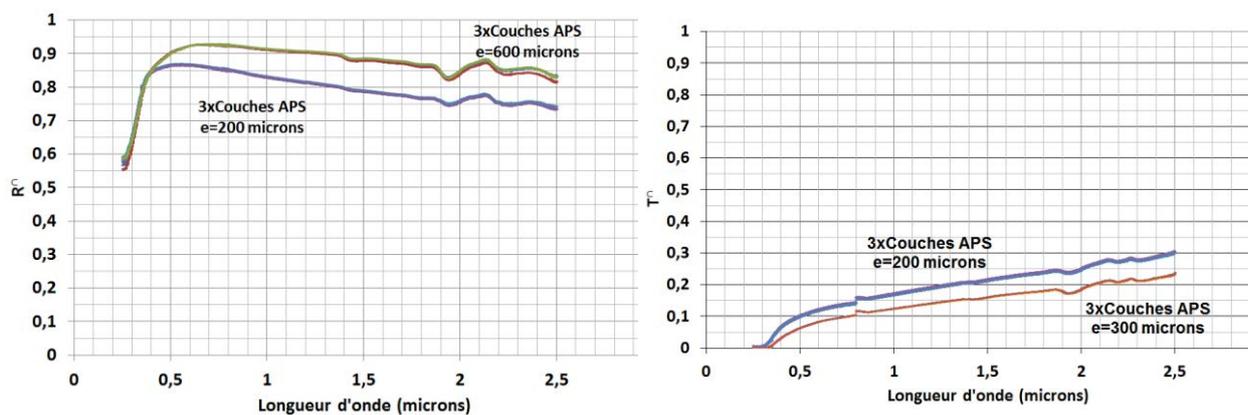
Dans la zone 3, où l'absorption prédomine, la couche APS et l'échantillon bicouche possèdent une réflectance et une transmittance quasiment nulles. En revanche, grâce à sa faible épaisseur, la couche SPS reste semi-transparente jusqu'au point de Christiansen. Sa réflectance reste constante à une valeur d'environ 10%. Des variations de sa transmittance  $T^\perp$  sont observées dans ce domaine de longueur d'onde. Pour expliquer ce phénomène, on

peut supposer que les valeurs des indices optiques de l' $\text{Al}_2\text{O}_3(\gamma)$  sont différentes de celles de l' $\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$ , présente en quantité très faible au sein de la couche SPS.

#### 6.2.1.4) Reproductibilité des mesures

Pour qualifier à la fois la reproductibilité des mesures spectroscopiques et l'homogénéité des propriétés optiques des différents échantillons élaborés, plusieurs mesures de  $R^\wedge$  et  $T^\wedge$  sur les deux spectromètres utilisés ont été réalisées sur des échantillons différents mais élaborés dans les mêmes conditions.

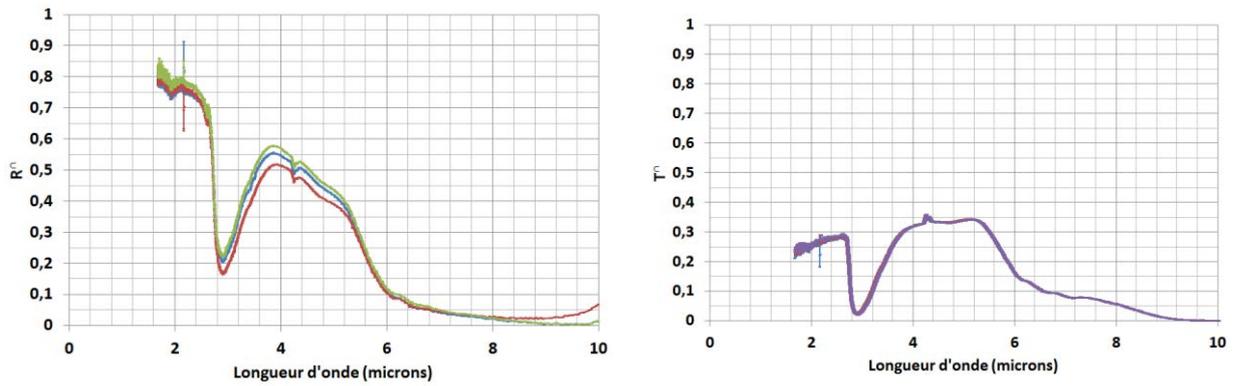
Ainsi, la **Figure 6-8** présente les mesures de  $R^\wedge$  et  $T^\wedge$  réalisées sur 6 échantillons APS avec le spectromètre Varian. Sur le graphe de gauche (spectres  $R^\wedge$ ), 3 échantillons ont une épaisseur de 200  $\mu\text{m}$  et 3 autres échantillons une épaisseur de 600  $\mu\text{m}$ . Sur le graphe de droite (spectres  $T^\wedge$ ), 3 échantillons ont une épaisseur de 200  $\mu\text{m}$  et 3 autres échantillons une épaisseur de 300  $\mu\text{m}$ .



**Figure 6-8 : Reproductibilité de  $R^\wedge$  et  $T^\wedge$  sur divers échantillons élaborés dans les mêmes conditions (épaisseur 200, 300 et 600 microns) avec le spectromètre Cary**

Pour chaque épaisseur d'échantillons mesurés, on observe une très bonne reproductibilité des mesures sur les 3 échantillons. On obtient en effet une erreur relative inférieure à 1 % en réflectance et en transmittance.

Le même type de mesure a été réalisé sur le spectromètre Bruker, et la **Figure 6-9** montre les mesures de  $R^\wedge$  et  $T^\wedge$  obtenues sur 3 échantillons APS d'épaisseur 600 microns.



**Figure 6-9 : Reproductibilité de  $R^n$  et  $T^n$  sur 3 échantillons élaborés dans les mêmes conditions (épaisseur 600 microns) mesurés avec le spectromètre Bruker**

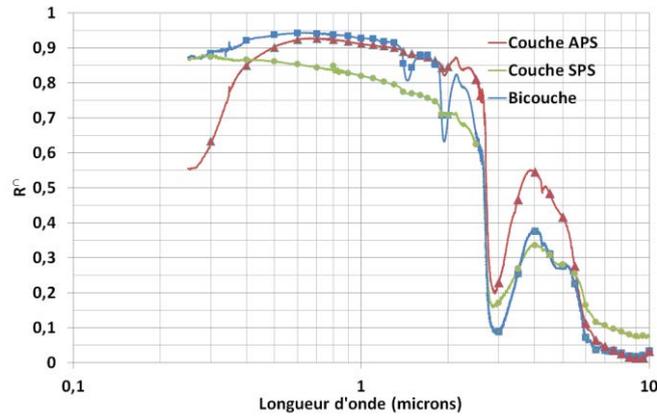
On observe une très bonne reproductibilité de la mesure de  $T^n$  avec une erreur relative de moins de 1%. En revanche, on remarque des écarts de mesures (écart absolu au maximum de 6%) entre les différents échantillons pour  $R^n$ .

Les mesures de  $R^n$  réalisés sur le spectromètre Varian possèdent une meilleure reproductibilité : ce sont donc les mesures effectués sur cet appareil qui seront utilisés dans la zone commune de mesures des 2 spectromètres.

### 6.2.2) Sous-échantillonnage des spectres expérimentaux

Par la suite, les revêtements caractérisés par identification des propriétés radiatives sont les couches APS (d'épaisseur 600 microns), SPS (d'épaisseur 90 microns) et le revêtement bicouche (690 microns).

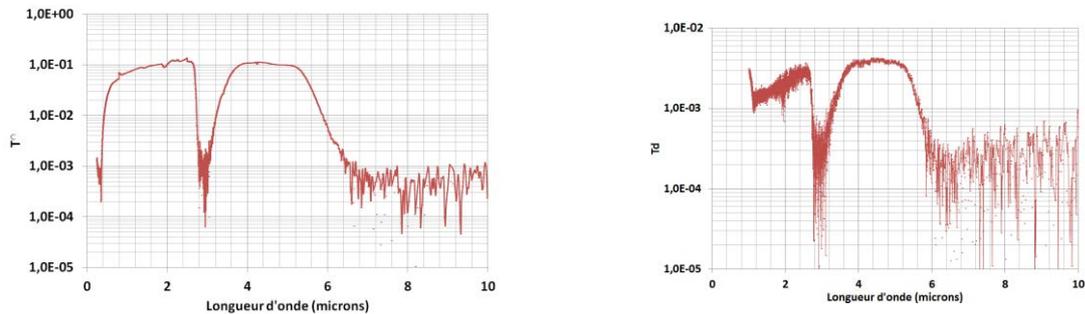
Les acquisitions expérimentales par spectroscopie comportent un nombre de longueurs d'onde très important. Pour réaliser les calculs d'inversion de l'ETR et limiter significativement les temps de calcul, on n'a pas d'autre choix que d'extraire un sous-ensemble limité des grandeurs expérimentales. Un pas de 0.5 micron a été retenu pour les longueurs d'onde comprises entre 2 et 10 microns. Pour les courtes longueurs d'onde, le pas choisi est de 0.05 micron. Un pas plus fin est choisi sur cette plage car elle couvre la gamme de fonctionnement du panneau. Le calcul est donc réalisé sur plus de longueurs d'onde pour avoir un nombre de points suffisamment représentatif entre 0.3 et 0.8 micron. La **Figure 6-10** présente les échantillonnages retenus pour  $R^n$ .



**Figure 6-10 : Discretisations de  $R^n$  des couches APS, SPS et du bicouche**

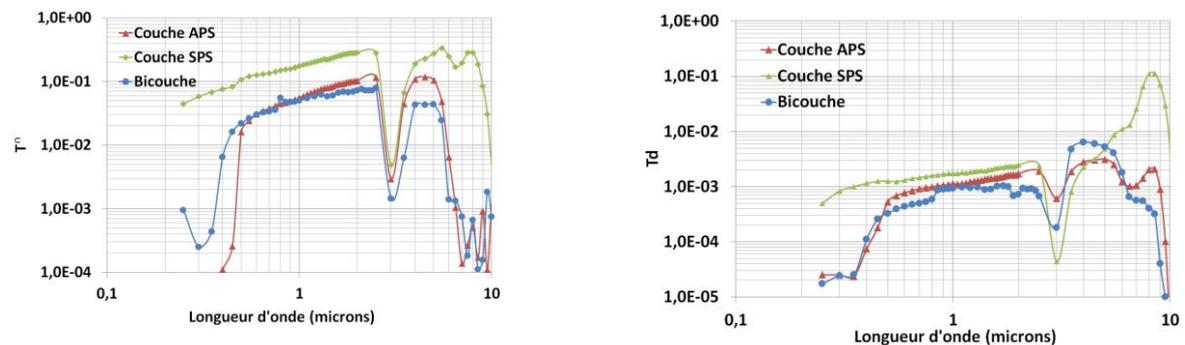
On vérifie qu'on perd relativement peu d'information (la diminution de  $R^n$  à  $\lambda=4.1 \mu\text{m}$  disparaît) sur l'évolution de  $R^n$  de chaque échantillon avec le sous-échantillonnage imposé.

Les grandeurs  $T^n$  et  $T_d$  sont plus difficiles à discrétiser. En effet, malgré l'extrême sensibilité des détecteurs utilisés, les signaux détectés en transmission sont très faibles au-delà de  $6 \mu\text{m}$  et sont en conséquence très bruités. La **Figure 6-11** présente en échelle logarithmique les spectres  $T^n$  et  $T_d$  obtenus pour la couche APS ( $600 \mu\text{m}$ ). On remarque que l'évolution de la transmittance directe  $T_d$  est globalement similaire à celle de  $T^n$  mais avec des valeurs nettement plus faibles.



**Figure 6-11 : Spectres de  $T^n$  et  $T_d$  de la couche APS présentés en échelle logarithmique**

Pour  $\lambda > 6 \mu\text{m}$ , le sous-échantillonnage se traduit par des oscillations des spectres  $T^n$  et  $T_d$  (**Figure 6-12**).



**Figure 6-12 : Discretisations de  $T^n$  et  $T_d$  des couches APS, SPS et du bicouche**

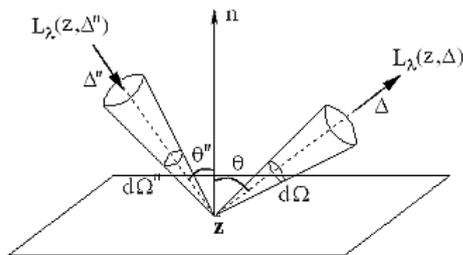
L'incertitude sur les valeurs discrétisées de  $T^\cap$  et  $T_d$  au-delà de  $6 \mu\text{m}$  implique que les conclusions que nous tirerons des résultats d'inversion de l'ETR sur cette gamme de longueurs d'onde sont à considérer avec précaution. Par ailleurs, il est à noter que la valeur de  $T_d$  de la couche SPS augmente significativement vers  $\lambda=8\mu\text{m}$ , avec des valeurs de l'ordre de 10%. La transmission de cette couche est donc relativement directionnelle dans ce domaine de longueur d'onde.

### 6.2.3) Mesures BRDF

Nos échantillons étant très diffusants, le signal réfléchi selon une direction donnée est très faible. Pour cette raison, nous limitons la mesure de la BRDF au domaine où les échantillons sont les plus réflecteurs, et qui correspond à la gamme d'utilisation du panneau réflecteur, à savoir entre 0.35 et 1 micron.

Nous rappelons que les mesures bidirectionnelles sont réalisées sur le spectromètre Bruker. Avec ce dernier, l'utilisation de sources et de détecteurs différents implique que la gamme à analyser se subdivise en 2 plages de longueurs d'onde :  $[0.33-0.5 \mu\text{m}]$ ,  $[0.5, 1.1 \mu\text{m}]$ . Des mesures sur la gamme  $[0.9-2 \mu\text{m}]$  ont également été réalisées. Des discontinuités peuvent ainsi apparaître lors du passage d'une gamme à l'autre.

Pour illustrer les relations mathématiques à suivre, nous rappelons par la **Figure 6-13** la définition de la BRDF introduite dans le chapitre 3.



$$r_\lambda''(z, \vec{\Delta}'', \vec{\Delta}) = \frac{L_\lambda(z, \vec{\Delta})}{L_\lambda(z, \vec{\Delta}'') \cos\theta''} d\Omega'' \quad (\text{Eq. 6-4})$$

**Figure 6-13 : Schéma illustrant la définition de la BRDF**

Lors de la mesure de la réflectance bidirectionnelle à l'angle  $\theta$ , le signal détecté  $\Phi_{\text{ech}}^r(\theta)$  correspond au flux réfléchi dans la direction  $\vec{\Delta}$  par la surface de l'échantillon et est défini par :

$$\Phi_{\text{ech}}^r = C_{\text{ech}} \cdot \cos\theta \cdot L_\lambda^{\text{ech}}(0, \vec{\Delta}) \cdot d\Omega_{\text{ech}} \quad (\text{Eq. 6-5})$$

où  $C_{\text{ech}}$  est une constante dépendante du dispositif expérimental et des conditions de mesures (étendue géométrique du faisceau).

Le signal de référence est mesuré sur un miroir (Au ou Al) pour lequel la réflexion est totale ( $R=100\%$ , donc  $L_{\lambda}^{ref}(0, \vec{\Delta}) = L_{\lambda}(0, \vec{\Delta}'')$ ) et spéculaire ( $\theta = \theta''$ ). Le rayonnement réfléchi par le miroir s'écrit alors :

$$\Phi_{ref}^r = C_{ref} \cdot \cos\theta \cdot L_{\lambda}^{ref}(0, \vec{\Delta}) d\Omega_{ref} = C \cdot \cos\theta'' \cdot L_{\lambda}(0, \vec{\Delta}'') d\Omega_{ref} \quad (\text{Eq. 6-6})$$

Si on considère que les rayonnements réfléchis par l'échantillon et le miroir se propagent dans un angle solide plus grand que l'angle solide de détection, il vient que  $d\Omega_{ech} = d\Omega_{ref}$ . De plus, si les mesures de l'échantillon et de la référence sont réalisées dans les mêmes conditions, alors  $C_{ech} = C_{ref}$ .

Ainsi, le rapport des flux réfléchis par l'échantillon et par la référence s'écrivent dans la direction  $\vec{\Delta}$  :

$$\frac{\Phi_{ech}^r}{\Phi_{ref}^r} = \frac{\cos\theta \cdot L_{\lambda}^{ech}(0, \vec{\Delta})}{\cos\theta'' \cdot L_{\lambda}(0, \vec{\Delta}'')} \quad (\text{Eq. 6-7})$$

En combinant les relations **(Eq. 6-4) et (Eq. 6-7)**, on en déduit l'expression de la réflectance bidirectionnelle  $r_{\lambda}''(z, \vec{\Delta}'', \vec{\Delta})$ :

$$r_{\lambda}''(0, \theta) = \frac{1}{\cos\theta} \frac{\Phi_{ech}^r}{\Phi_{ref}^r} \quad (\text{Eq. 6-8})$$

Les signaux détectés lors de la mesure des échantillons étant très faibles, il est nécessaire d'utiliser une ouverture de diaphragme très large (5-8 mm) afin de détecter le signal réfléchi. Or, avec une telle ouverture, il est impossible de mesurer le signal de référence d'un miroir en or ou en aluminium car les flux arrivant au niveau du détecteur sont trop importants et saturent ce dernier. Les mesures de la référence et des échantillons sont donc réalisées avec une ouverture de diaphragme différente ; mais il n'est pas possible d'utiliser directement la relation précédente de  $r_{\lambda}''(0, \theta_r)$ . En effet, les valeurs des constantes  $C$  ne sont pas les mêmes pour les mesures de la référence et de l'échantillon et elles ne peuvent plus être simplifiées dans l'expression de la réflectance bidirectionnelle:

$$r_{\lambda}''(0, \theta) = \frac{C_{ref}}{C_{ech}} \frac{1}{\cos\theta} \frac{\Phi_{ech}^r}{\Phi_{ref}^r} \quad (\text{Eq. 6-9})$$

L'idée est alors d'introduire une constante  $K=C_{ref}/(d\Omega''C_{ech})$ , représentative des conditions dans lesquelles sont faites les mesures et quantifiant le rapport des 2 constantes  $C$ . Cette grandeur, même si elle n'a pas de signification physique directe, doit être constante sur une

gamme de longueurs d'onde donnée quelle que soit la nature de l'échantillon mesuré, puisqu'elle est uniquement dépendante des caractéristiques du montage expérimental.

Ainsi,  $r_{\lambda}''(0, \theta_r) = \frac{B(\theta)}{K}$  avec  $B(\theta) = \frac{1}{\cos\theta} \frac{\Phi_{\text{ech}}^r(\theta)}{\Phi_{\text{ref}}^r}$  obtenu expérimentalement.

La constante K peut être déterminée en intégrant les mesures réalisées sur  $2\pi sr$  et en égalisant cette valeur à la réflectivité directionnelle hémisphérique.

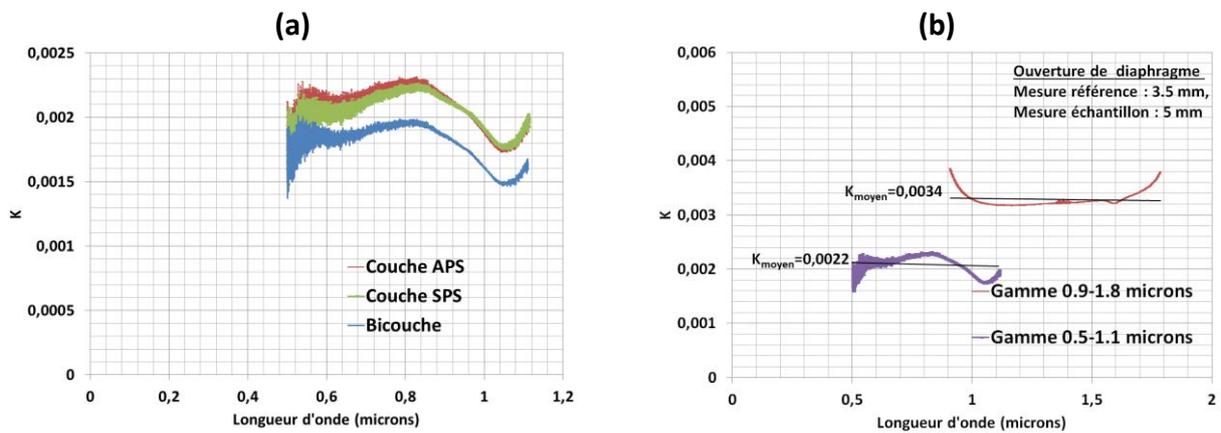
$$R^{\Omega} = \int_{2\pi} r_{\lambda}''(0, \theta) \times \cos\theta \times d\Omega = \int_{2\pi} \frac{B(\theta)}{K} \times \cos\theta \times d\Omega \quad (\text{Eq. 6-10})$$

Pour réaliser cette intégration, on suppose que la BRDF mesurée pour un angle d'incidence de  $11^\circ$  (angle minimal autorisé, étant donné l'encombrement du système de goniométrie) est très proche de celle que l'on obtiendrait à  $0^\circ$ , et on postule une symétrie azimutale de la BRDF.

Il vient que :

$$R^{\Omega} = \frac{2\pi}{K} \int_0^{\pi/2} B(\theta) \times \cos\theta \times \sin\theta \times d\theta = \frac{\pi}{K} \int_0^{\pi/2} B(\theta) \times \sin 2\theta \times d\theta \quad (\text{Eq. 6-11})$$

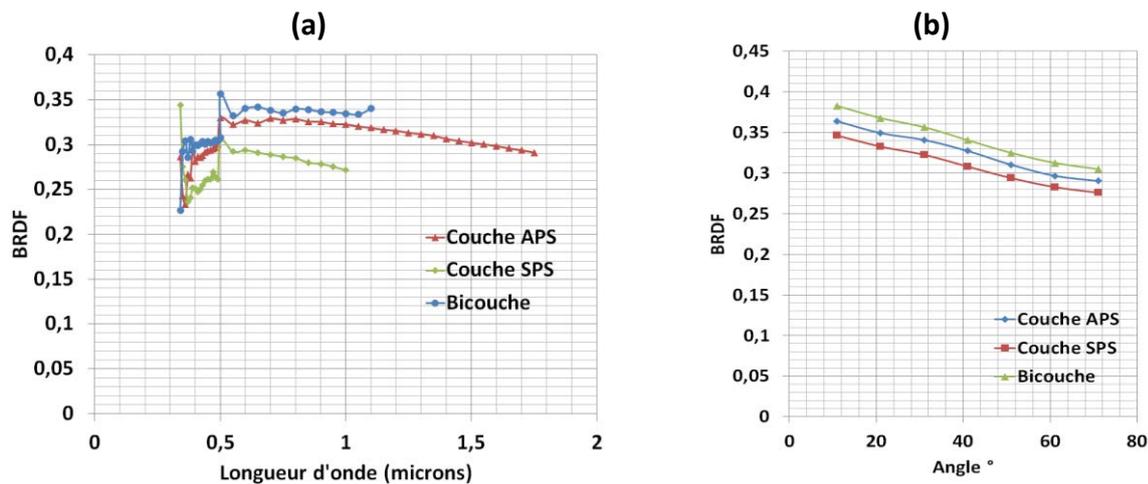
La **Figure 6-14** présente des valeurs de K obtenues à partir des mesures expérimentales et de ce calcul.



**Figure 6-14 : Valeurs de K calculés à partir de mesures expérimentales ; à droite : échantillons APS ( $e=600\mu\text{m}$ ), SPS ( $90\mu\text{m}$ ) et bicouche ( $690\mu\text{m}$ ); à gauche : échantillon APS ( $e=600\mu\text{m}$ )**

On observe sur la **Figure 6-14a** une stabilité satisfaisante des valeurs de K sur la gamme 0,5-1,1  $\mu\text{m}$  pour les 3 revêtements analysés. Cette grandeur est relativement constante ( $K \approx 0,02$ ) sur l'ensemble de la gamme. La **Figure 6-14b** présente les valeurs de K issues de l'analyse du dépôt APS sur deux gammes de mesure différentes (détecteurs, séparatrices et sources différentes) mais réalisées avec les mêmes ouvertures relatives de diaphragme. Dans ces conditions, K doit être constant sur les 2 gammes de mesure. On observe une

légère différence entre les valeurs obtenues sur les 2 gammes. Toutefois, au vu des très faibles signaux mesurés, cette faible différence des valeurs de K est largement acceptable, d'autant plus que les valeurs obtenues pour une gamme donnée sont quasiment constantes. Ainsi, à partir des valeurs de K déterminées précédemment, il est possible de calculer la BRDF pour chacune des couches. La **Figure 6-15** présente les BRDF discrétisées obtenues sur la gamme d'utilisation des matériaux.



**Figure 6-15 : BRDF discrétisées des couches APS, SPS et bicouche (a) En fonction de la longueur d'onde, mesurées à 41°, b) En fonction de l'angle de mesure, à  $\lambda=0.6 \mu\text{m}$**

On observe que l'allure des BRDF est cohérente avec celle obtenue pour  $R^{\perp}$ . On observe ainsi une augmentation de la valeur de la BRDF jusqu'à environ 0.6 micron puis une lente diminution avec l'augmentation de la longueur d'onde. Le changement de détecteur lors de la mesure se traduit par une légère discontinuité de la BRDF à  $\lambda=0.5 \mu\text{m}$  (**Figure 6-15a**). La **Figure 6-15b** démontre le caractère relativement isotrope de la réflectance des échantillons élaborés. La diminution de la BRDF avec l'augmentation de l'angle de mesure est en effet très faible.

L'ensemble de mesures expérimentales présentées dans ce paragraphe constitue les grandeurs d'entrée permettant l'identification des propriétés radiatives des 3 revêtements étudiés par inversion de l'ETR.

### 6.3) Identification des propriétés radiatives par méthode inverse

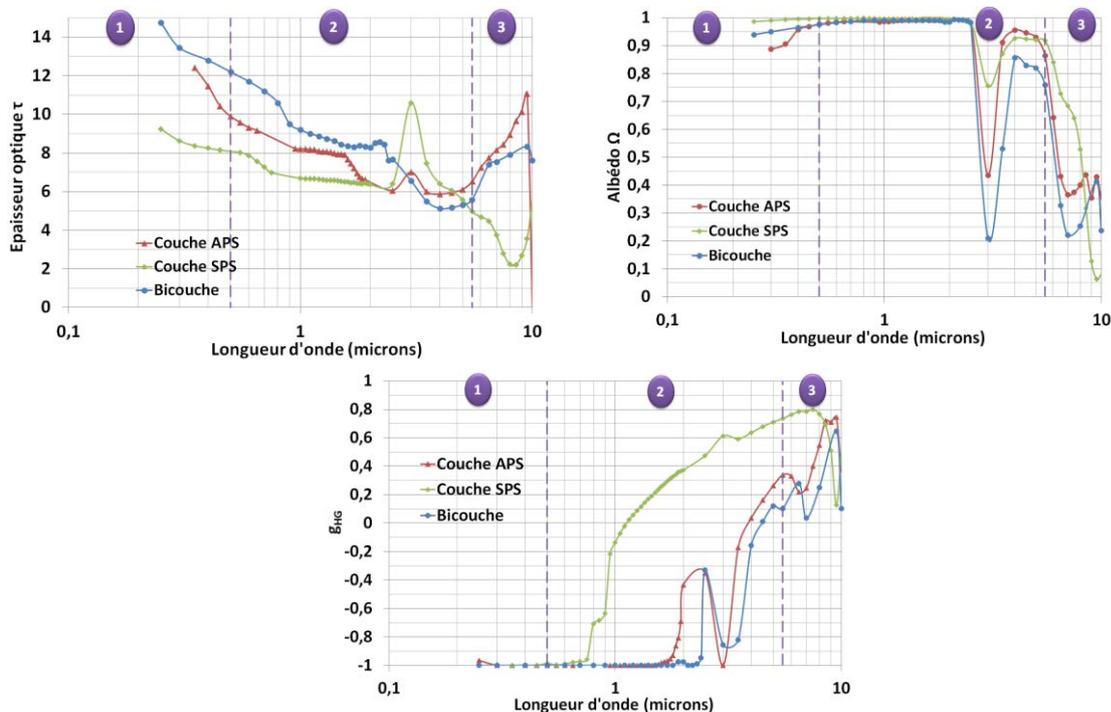
L'inversion de l'équation du transfert radiatif permet, à partir de grandeurs expérimentales, de déterminer les propriétés radiatives d'un matériau, à savoir son épaisseur optique  $\tau$ , son albédo  $\Omega$  et sa fonction de phase. Le nombre de paramètres d'entrée a un impact direct sur le modèle que l'on peut choisir pour exprimer la fonction de phase. Le chapitre 3 détaille le

principe de l'inversion de l'ETR. Dans un premier temps, le modèle d'Henry et Greenstein défini à partir d'un unique paramètre  $g_{HG}$  est utilisé pour sa facilité de mise en œuvre. Dans un second temps, l'ETR est inversée en utilisant le modèle de Nicolau afin d'avoir une information plus précise sur la répartition spatiale de l'énergie diffusée.

### 6.3.1) Modèle d'Henry et Greenstein

La fonction d'Henry et Greenstein est fonction d'un unique paramètre  $g_{HG}$ . Ainsi, avec trois grandeurs mesurées expérimentalement ( $R^n$ ,  $T^n$  et  $T_d$ ), il est possible de déterminer les trois paramètres que sont l'épaisseur optique  $\tau$ , l'albédo  $\Omega$  et le facteur d'asymétrie  $g_{HG}$ .

Les résultats de l'inversion de l'ETR et les valeurs de l'épaisseur optique  $\tau$ , de l'albédo  $\Omega$  et du coefficient d'asymétrie  $g_{HG}$  des trois revêtements étudiés sont présentées **Figure 6-16**.



**Figure 6-16 : Epaisseur optique, albédo et facteur d'asymétrie obtenus à partir d'une fonction de phase d'Henry et Greenstein des couches APS, SPS et du revêtement bicouche**

Dans la zone 1, l'épaisseur optique des revêtements augmente lorsque la longueur d'onde diminue. Cette évolution s'explique par l'augmentation du caractère absorbant de l'alumine dans le proche UV. Cette augmentation est nettement plus marquée pour la couche APS et le revêtement bicouche car nous avons montré que la présence de la phase  $\alpha$  de l'alumine favorise l'absorption du rayonnement dans cette plage spectrale. De plus, pour le revêtement bicouche, les effets des couches APS et SPS s'additionnent. Ces résultats sont en accord avec les très faibles valeurs des transmittances hémisphérique et directe mesurées. L'albédo, caractérisant l'importance du phénomène de diffusion, est élevé. On remarque

toutefois que le phénomène de diffusion a tendance à diminuer vers les courtes longueurs d'onde. La couche SPS, possédant les pores de plus petites tailles, est la plus diffusante dans cette gamme de longueurs d'onde. La couche APS est la moins diffusante et le système bicouche possède une diffusion intermédiaire. La valeur de  $g_{HG}$  très proche de -1 nous informe que la diffusion s'effectue en totalité vers l'arrière, ce qui est en accord avec les propriétés de réflectance élevée des matériaux élaborés.

Dans la zone 2, le phénomène de diffusion est prédominant  $\Omega \rightarrow 1$  (jusqu'à  $\lambda=3\mu\text{m}$ ). Au-delà de cette longueur d'onde, on observe une diminution progressive de l'albédo avec l'augmentation de la longueur d'onde. Les pores présents sont de moins en moins efficaces pour diffuser les rayonnements de longueurs d'onde de plus en plus grandes (diminution du paramètre de taille  $x$ ). On observe une diminution progressive de l'épaisseur optique lorsque la longueur d'onde augmente sur l'ensemble de ce domaine pour l'ensemble des revêtements étudiés, traduisant une propagation plus importante du rayonnement dans le matériau. Cette évolution est à rapprocher de la valeur du facteur d'asymétrie  $g_{HG}$ . En effet, initialement constant et égal à -1,  $g_{HG}$  augmente rapidement pour atteindre des valeurs positives. On passe ainsi d'une diffusion initialement complètement dirigée vers l'arrière à une diffusion isotrope puis dirigée vers l'avant. Cette inversion du sens de diffusion n'a pas lieu à la même longueur d'onde pour les 3 revêtements. En effet, l'augmentation de la valeur de  $g_{HG}$  survient vers  $\lambda=1.8 \mu\text{m}$  pour la couche APS,  $\lambda=0.8 \mu\text{m}$  pour la couche SPS et  $\lambda=2.3 \mu\text{m}$  pour le bicouche. Du point de vue des propriétés optiques, ces modifications se traduisent par l'augmentation de la transmittance (cohérent avec la diminution de  $\tau$ ) et par une diminution de la réflectance aux longueurs d'onde définies ci-dessus.

Ainsi, il existe une longueur d'onde à partir de laquelle le sens de diffusion s'inverse et cette longueur d'onde est directement liée à la microstructure du matériau (passage à la diffusion de Rayleigh).

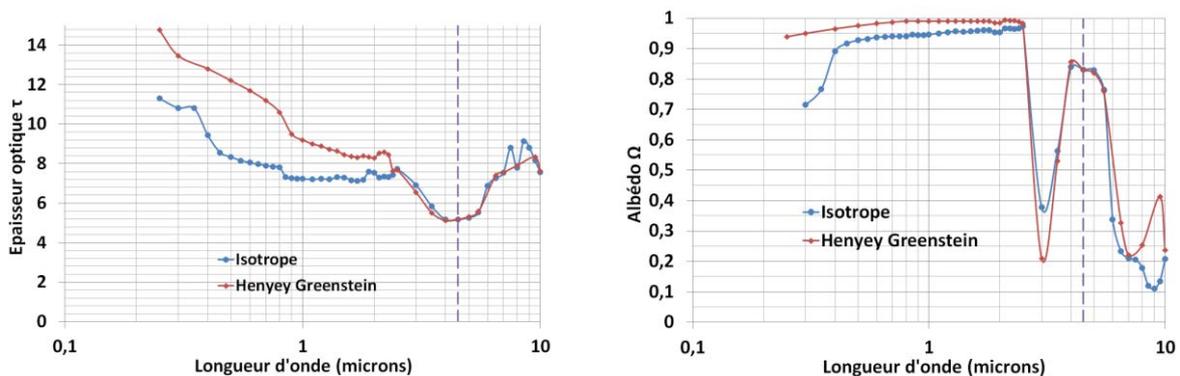
Dans la zone 3, le caractère absorbant de l'alumine devient prédominant. On observe ainsi une diminution très importante de l'albédo dans ce domaine avec l'augmentation de la longueur d'onde. L'absorption mise à part, l'albédo diminue car l'efficacité de diffusion des pores diminue à ces longueurs d'onde. L'épaisseur optique augmente pour les revêtements APS et bicouche en accord avec l'augmentation de l'absorption de l'alumine  $\alpha$ . En revanche, on remarque une diminution de l'épaisseur optique pour la couche SPS avec l'augmentation de la longueur d'onde, en accord avec l'augmentation des valeurs de  $T^\wedge$  et  $T_d$  sur cette

gamme. On peut alors supposer que l'absorption de l'alumine  $\gamma$  dans cette zone n'évolue pas de la même manière que celle de l'alumine  $\alpha$  et que l'indice d'extinction de  $(Al_2O_3)\gamma$  diminue sur ce domaine de longueur d'onde.

Pour l'ensemble des revêtements, le facteur d'asymétrie  $g_{HG}$  augmente globalement avec la longueur d'onde, ce qui permet d'affirmer que la diffusion se fait de plus en plus vers l'avant avec l'augmentation de la longueur d'onde.

Il est bon de préciser que les très faibles valeurs de transmittance mesurées dans ce domaine peuvent expliquer les comportements d'oscillations de différentes courbes à l'approche du point de Christiansen.

Nous avons également vérifié que le modèle isotrope, c'est-à-dire en considérant  $g_{HG} = 0$  dans le modèle d'Henye et Greenstein, fournit des résultats cohérents avec ceux décrits ci-dessus. L'inversion est réalisée dans ce cas à partir des grandeurs expérimentales  $R^\Omega$  et  $T^\Omega$ . On retrouve des valeurs identiques pour l'épaisseur optique et l'albédo lorsque  $g_{HG} = 0$  dans les calculs précédents. Pour le revêtement bicouche,  $g_{HG} = 0$  pour  $\lambda=4.5\mu m$ . On vérifie que les courbes de l'épaisseur optique et de l'albédo du revêtement bicouche, obtenues avec le modèle d'Henye et Greenstein d'une part et le modèle isotrope d'autre part, se superposent bien à  $\lambda=4.5 \mu m$  (**Figure 6-17**).

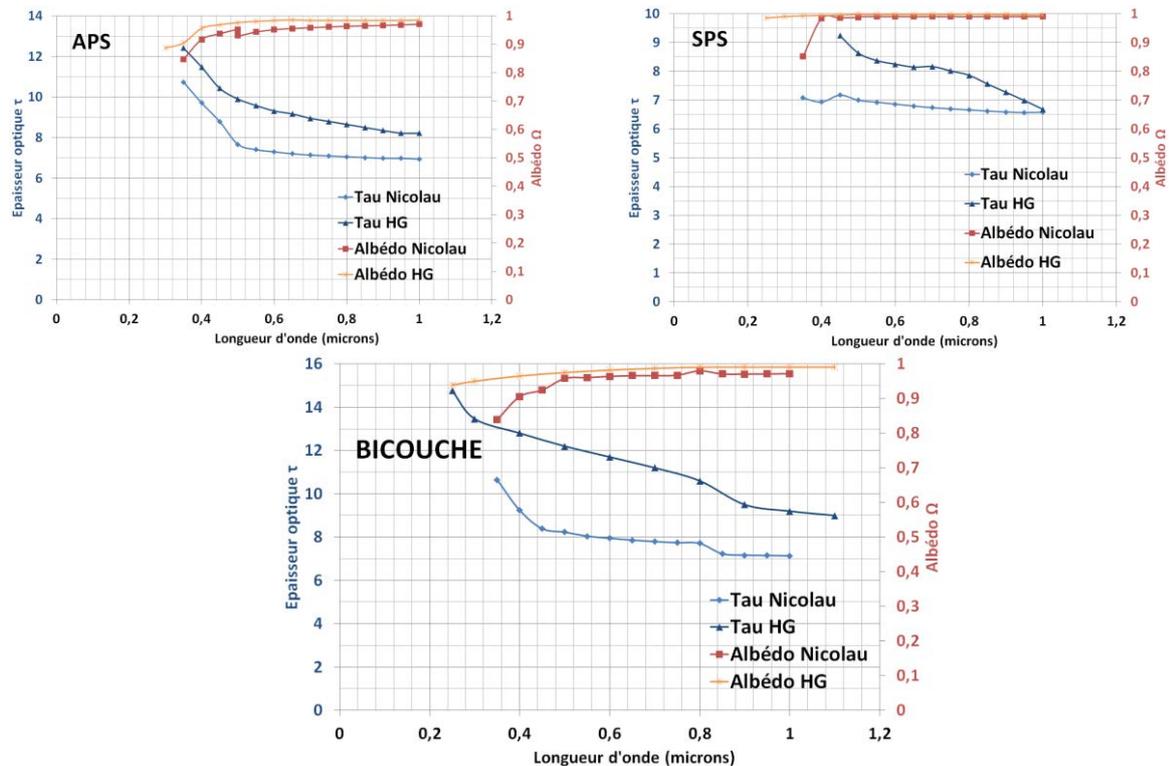


**Figure 6-17 : Comparaison des épaisseurs optiques et des albédos du revêtement bicouche obtenus avec les modèles isotrope et d'Henye et Greenstein .**

### 6.3.2) Modèle de Nicolau

La fonction de phase de Nicolau est définie par 4 paramètres. Les grandeurs d'entrée utilisées pour inverser l'ETR doivent donc être au nombre de 6 : la réflectance hémisphérique  $R^\Omega$ , la transmittance hémisphérique  $T^\Omega$  et la transmittance directe  $T_d$  (i.e. les 3 grandeurs utilisées dans le paragraphe précédent avec la fonction de phase d'Henye et Greenstein), auxquelles viennent s'ajouter 3 mesures de BRDF aux angles de mesure de  $11^\circ$ ,

41° et 71°. Les valeurs de l'épaisseur optique et de l'albédo obtenues pour chacun des revêtements sont présentées **Figure 6-18** et sont comparées aux résultats obtenus avec le modèle d'Henry et Greenstein.

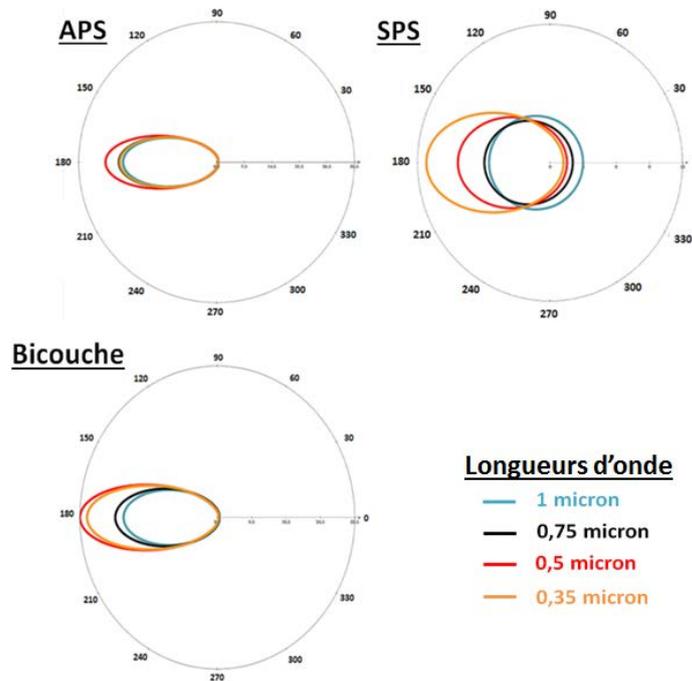


**Figure 6-18 : Comparaison des résultats de l'inversion de l'ETR avec les modèles de Nicolau d'une part et d'Henry et Greenstein d'autre part**

Globalement, on observe des évolutions de l'épaisseur optique et de l'albédo similaires pour les 3 revêtements étudiés avec les 2 modèles de fonction de phase.

Toutefois, le modèle de Nicolau fournit une épaisseur optique plus faible des revêtements. A l'inverse, l'albédo obtenu avec le modèle de Nicolau est légèrement plus faible que celui obtenu avec la fonction de phase d'Henry et Greenstein. De plus, la diminution de l'albédo à l'approche des courtes longueurs d'ondes ( $\lambda < 0.4 \mu\text{m}$ ) est nettement plus marquée avec le modèle de Nicolau.

Les résultats de l'inversion et l'identification des facteurs  $g_1$ ,  $g_2$ ,  $f_1$  et  $f_2$  permettent de tracer les fonctions de phase de Nicolau obtenues pour chacun des revêtements (**Figure 6-19**).



**Figure 6-19 : Représentation des fonctions de phase de Nicolau pour les 3 revêtements et pour 4 longueurs d'onde particulières.**

Pour la couche APS, le rayonnement est diffusé majoritairement vers l'arrière sur la gamme étudiée, le lobe le plus pointu étant obtenu pour  $\lambda=0.5 \mu\text{m}$ . Ce dernier est légèrement moins pointu dans le proche UV. Pour la couche SPS, le lobe de diffusion est de plus en plus dirigé vers l'arrière lorsque la longueur d'onde diminue, ce qui est une des raisons de l'amélioration de la  $R^\wedge$  par cette couche dans le proche UV. On remarque que pour  $\lambda=1 \mu\text{m}$ , la diffusion est quasiment isotrope. On retrouve un résultat identique à celui obtenu avec la fonction de phase d'Henye et Greenstein (cf **Figure 6-16**,  $g_{HG} = 0$  pour  $\lambda=1.2 \mu\text{m}$ ). Enfin, pour le revêtement bicouche, un lobe de diffusion quasiment identique à  $\lambda=0.35 \mu\text{m}$  et  $\lambda=0.5 \mu\text{m}$ , très pointu vers l'arrière. L'ajout de la couche SPS a donc pour effet d'étendre le domaine de longueur d'onde où le rayonnement est très pointu vers l'arrière.

### 6.3.3) Comparaison des 2 modèles

Pour les 3 matériaux étudiés, les valeurs d'épaisseur optique et d'albédo tirées des 2 modèles de fonction de phase sont relativement similaires. Ainsi, si on veut connaître uniquement ces grandeurs, le modèle d'Henye et Greenstein est particulièrement bien adapté et permet de s'affranchir des mesures de BRDF. En revanche, cette fonction de phase ne permet pas d'avoir des informations précises sur l'indicatrice de diffusion. Dans notre cas, ce modèle nous permet de dire uniquement que le rayonnement est diffusé de manière pointue vers l'arrière sur la gamme spectrale de l'étude ( $g=-1$  entre  $0.3$  et  $1 \mu\text{m}$ ). Le modèle de Nicolau, associé à des mesures de réflectance bidirectionnelle, nous a permis de

connaître plus précisément les directions de diffusion et de pouvoir observer l'influence de la longueur d'onde sur les allures des lobes de diffusion. On s'aperçoit ainsi que le lobe de diffusion est de plus en plus important vers l'arrière pour la couche SPS lorsque la longueur d'onde diminue.

## 6.4) Prédiction des propriétés optiques des matériaux projetés plasma par FDTD

L'objectif de cette partie est de mettre en place les différents éléments nécessaires à la prédiction des propriétés optiques d'un matériau poreux semi-transparent par la résolution des équations de Maxwell en utilisant le code FDTD (Finite Difference Time Domain). Ces travaux de simulation ont été menés par G. Parent du LEMTA.

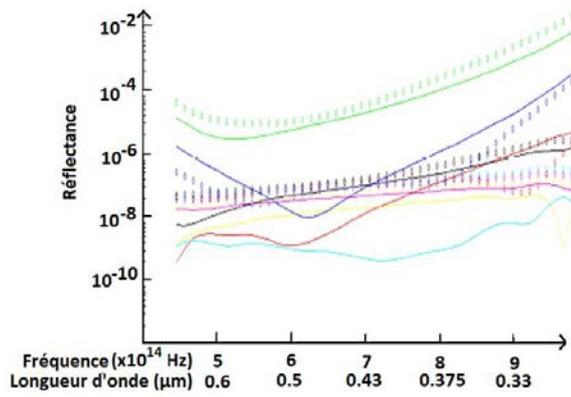
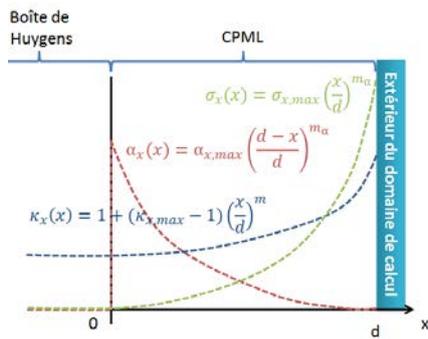
### 6.4.1) Conditions de simulation

#### *6.4.1.1) Loi de dispersion*

Nous avons choisi d'utiliser la loi de diffusion définie par [Koike, 1995] (paragraphe 6.1.3). Toutefois, l'implémentation de plusieurs oscillateurs requiert une puissance de calcul importante. Afin de limiter les temps de calcul, nous n'utilisons uniquement le premier oscillateur centré sur une longueur d'onde de 0.4 microns. Le second oscillateur étant relativement éloigné dans le domaine spectral ( $\lambda=4\mu\text{m}$ ), il n'a que très peu d'effet sur la valeur des indices optiques sur le domaine spectral de calcul (entre 0.3 et 0.8 micron). Nous avons tout de même corrigé la valeur de la constante diélectrique pour les courtes longueurs d'onde, initialement de  $\varepsilon_\infty = 2.4$  [Eriksson, 1981] à  $\varepsilon_\infty = 2.39$ .

#### *6.4.1.2) Optimisation de la CPML*

Une analyse de dispersion sur les différents paramètres de la CPML (Paragraphe 4.6.2.2) a été réalisée afin de déterminer les conditions optimales à choisir pour obtenir un flux réfléchi en bordure de domaine le plus faible possible (**Figure 6-20**).



**Valeurs des paramètres testés**

	msk	ma	lnRtheo	$\sigma_{max}$	$\kappa_{max}$		msk	ma	lnRtheo	$\sigma_{max}$	$\kappa_{max}$
—	3	2	-5	0,1	5	◇	2	2	-5	0,1	5
—	3	2	-10	0,1	5	◇	2	2	-10	0,1	5
—	3	2	-10	0,1	10	◇	2	2	-10	0,1	10
—	3	2	-15	0,1	5	◇	2	2	-15	0,1	5
—	3	2	-15	0,1	2	◇	2	2	-10	0,1	2
—	3	2	-10	0,1	2	◇	2	2	-15	0,1	2
—	2	2	-10	0,1	1	◇	2	2	-15	0,1	1

**Figure 6-20 : Optimisation des valeurs des paramètres de la CPML sur le champs réfléchi en bordure du domaine de calcul**

Il apparaît que par la sélection des paramètres appropriés, il est possible d’obtenir un signal réfléchi par la CPML inférieur à  $10^{-8}$  sur l’ensemble de la gamme d’étude. On peut ainsi considérer que le champ arrivant sur la couche limite est absorbé en totalité et que le flux réfléchi ne perturbe pas les calculs.

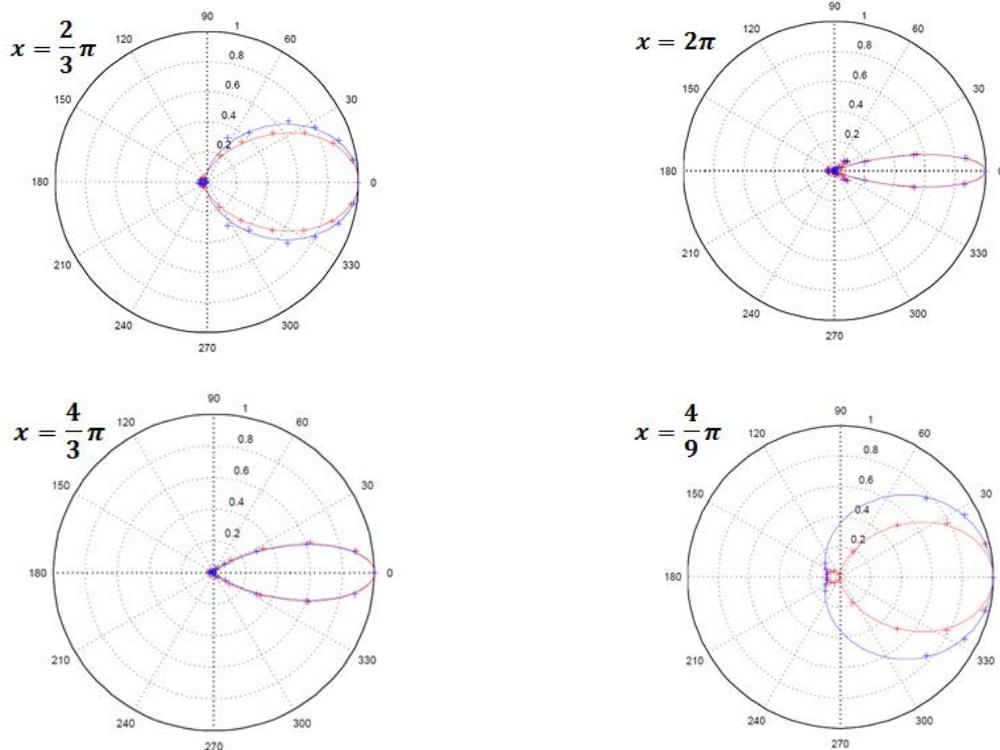
**6.4.2) Validation du code**

**6.4.2.1) Sphère unique par la théorie de Mie**

Le calcul de Mie permet d’obtenir de manière exacte la répartition angulaire du champ diffusé lors de l’interaction entre une onde plane et une sphère dans le vide.

Nous allons donc dans un premier temps comparer les répartitions angulaires des champs diffusés fournies par le code FDTD à celles issues des calculs de Mie dans les plans parallèle et perpendiculaire au plan de polarisation du champ incident (**Figure 6-21**).

Pour l’ensemble des cas traités, le rayonnement est diffusé principalement vers l’avant et on observe un excellent accord entre les allures obtenues avec le code FDTD et la théorie de Mie.

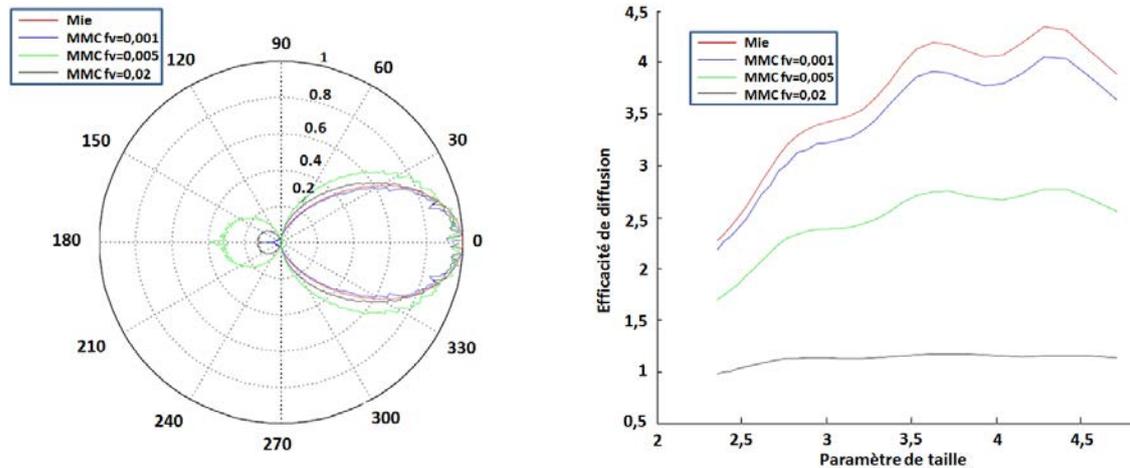


**Figure 6-21 : Comparaison des répartitions spatiales des champs diffusés calculés d'une part par le code FDTD (légende : croix) et d'autre part par la théorie de Mie (légende : trait plein) d'une sphère d'indice  $n=1.5$  plongée dans le vide pour diverses valeurs du paramètre de taille  $x$  (en rouge, dans les plans parallèles et en bleu, dans les plans perpendiculaires)**

#### 6.4.2.2) Population de pores sphériques monodisperse

Le calcul de Mie précédent s'étend valablement aux populations de sphères monodisperses uniquement dans le cas d'une diffusion simple et indépendante. Ainsi, au-delà d'une certaine fraction volumique de sphères réparties aléatoirement, les phénomènes de diffusion multiple apparaissent et la théorie de Mie ne peut plus être utilisée seule. On continue d'utiliser la théorie de Mie pour déterminer les sections efficaces d'absorption et de diffusion ainsi que la fonction de phase, mais la résolution du problème tenant compte de la diffusion multiple requiert la résolution de l'ETR. De nombreuses méthodes existent pour la résolution de cette équation, principalement dans la géométrie simple (cas 1D) considérée ici. La méthode de Monte Carlo est devenue une méthode de référence. Elle est en effet assez simple à mettre en œuvre, et peut s'adapter à de nombreux problèmes notamment de géométrie complexe. Son principal inconvénient, ses importants besoins en moyens de calculs et sa convergence lente, sont devenus bien moins critiques avec l'augmentation des performances des ordinateurs. Le principe de cette méthode est décrit dans l'**Annexe E**.

La **Figure 6-22** montre l'évolution de l'efficacité de la diffusion en fonction du paramètre de taille calculée d'une part avec la théorie de Mie et d'autre part par la méthode de Monte-Carlo.



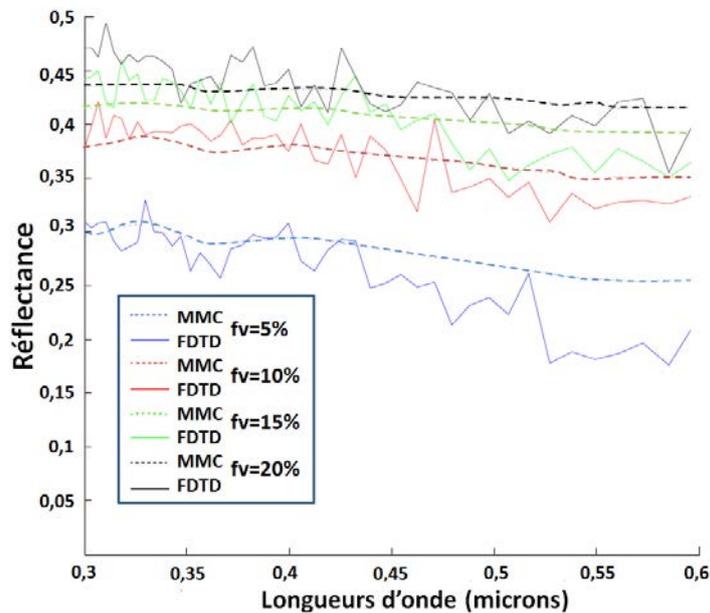
**Figure 6-22 : Influence de la diffusion multiple**

**Comparaison de la répartition spatiale et de l'efficacité de la diffusion par les modèles de Mie et Monte Carlo**

L'efficacité de diffusion correspond au rapport entre la section efficace de diffusion et la surface projetée de la particule. En considérant  $N$  particules en diffusion simple, la section efficace de diffusion et la surface projetée des particules sont multipliées par  $N$  et l'efficacité de diffusion est donc indépendante de la fraction volumique (cas de la théorie de Mie). En revanche en diffusion multiple, le flux diffusé ne peut pas être supérieur au flux incident et l'efficacité de diffusion varie en fonction de la fraction volumique. Ainsi, avec une très faible fraction volumique de sphères ( $fv=0.001$ ), une bonne concordance entre les résultats donnés par la théorie de Mie et la méthode de Monte-Carlo est observée. Pour des fractions volumiques supérieures ( $fv=0.005$  et  $0.02$ ), un écart relativement important apparaît sur l'efficacité de diffusion et la répartition spatiale de l'énergie de diffusion données par les 2 modèles. Ainsi, le phénomène de diffusion multiple ne peut être négligé dans notre cas avec des revêtements possédant une porosité de l'ordre de 15% et les résultats obtenus à partir de la méthode de Monte-Carlo, prenant en compte ce phénomène, sont utilisés pour valider les calculs FDTD.

La **Figure 6-23** présente la comparaison des résultats obtenus par le code FDTD et la méthode de Monte Carlo pour une population de sphère ( $n=1.5$ ) monodisperse de diamètre 450 nm. Les résultats assez bruités obtenus avec la FDTD s'expliquent par le fait que le calcul

présenté est réalisé avec une distribution de sphères aléatoire unique. La moyenne de résultats obtenus pour plusieurs configurations différentes permettrait de diminuer l'ampleur de ces fluctuations.



**Figure 6-23 : Comparaison des résultats MMC/FDTD pour une population de sphère monodisperse (diamètre : 450 nm) avec des fractions volumiques variables**

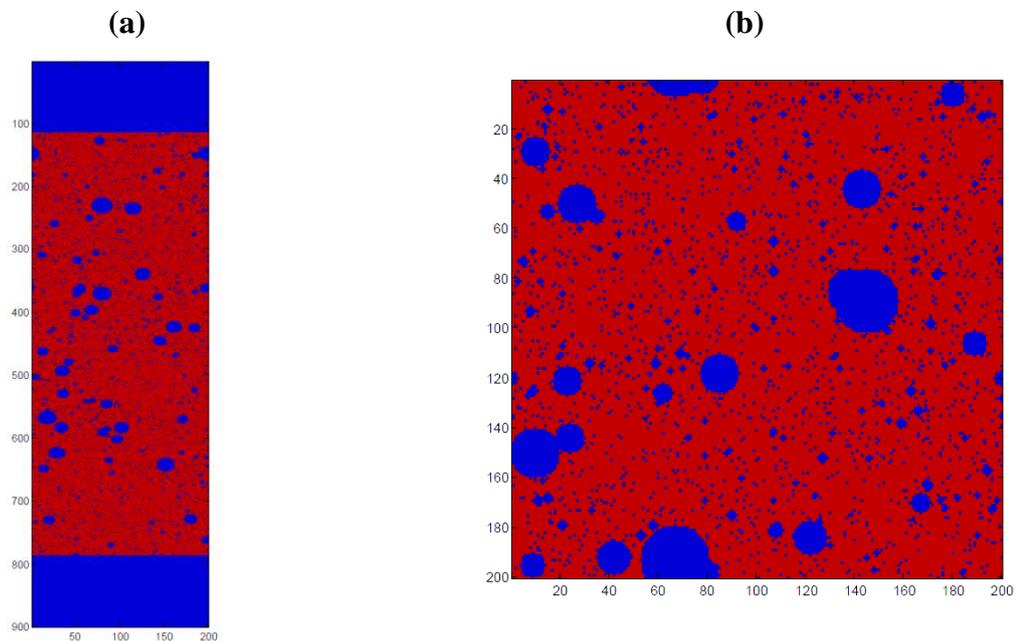
On observe une bonne cohérence entre les résultats obtenus avec les 2 méthodes de calculs et les 4 fractions volumiques testées. Toutefois, on remarque que pour  $fv=5\%$ , la réflectance calculée par le FDTD est plus faible que celle issue des résultats MMC pour les longueurs d'onde les plus élevées. Cette différence peut s'expliquer par le phénomène de diffusion dépendante, pris en compte par le calcul FDTD, et qui apparaît préférentiellement pour les paramètres de taille les plus faibles, c'est-à-dire aux longueurs les plus élevées pour une taille d'hétérogénéité donnée [Modest, 1993].

La cohérence de ces calculs permet de valider les calculs donnés par le code FDTD pour une population de sphères monodisperse.

#### 6.4.3) Application du calcul FDTD à un motif représentatif de la couche SPS

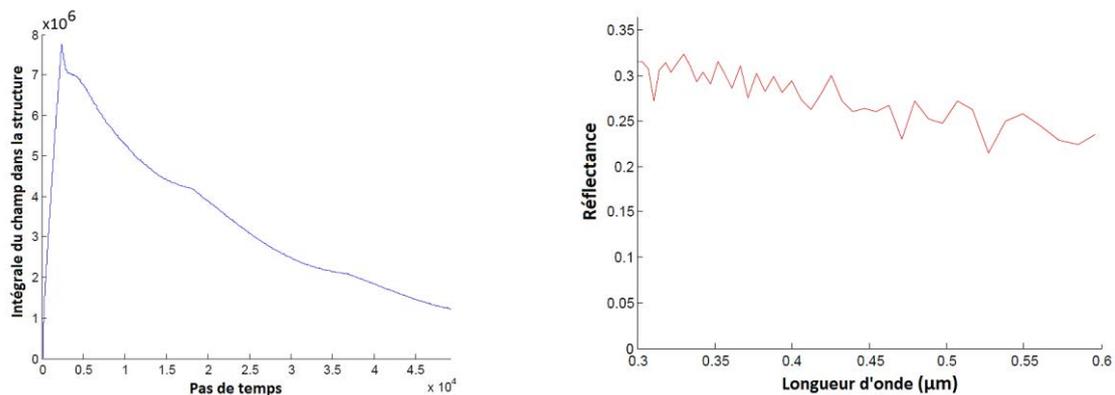
La puissance de calcul à disposition et le maillage fin à respecter (15 nm) imposent une épaisseur relativement faible de revêtement modélisé pour conserver des temps de calcul raisonnables. Ainsi, pour avoir un matériau représentatif de la réalité, nous avons choisi dans un premier temps de travailler sur la couche SPS en utilisant la distribution en taille de pores fournie par l'analyse USAXS (paragraphe 5.2.2.4.2). De plus, l'indice optique de l'alumine est

considéré réel ( $n = 1.7$ ) pour limiter les temps de calculs. La **Figure 6-24** illustre la représentation du motif SPS avec un pas de maillage de 15 nm et respectant la distribution en taille de pores obtenus par USAXS.



**Figure 6-24 : Représentation de la couche SPS (a) en coupe longitudinale et (b) en coupe transversale**

Le calcul FDTD a été réalisé sur ce motif avec une épaisseur de 10  $\mu\text{m}$ . La **Figure 6-25** présente l'évolution de l'intégrale du champ dans la structure ainsi que les valeurs de réflectances obtenues.



**Figure 6-25 : Evolution de l'intégrale du champ diffusé et valeurs de réflectances simulées pour un matériau respectant la distribution USAXS de la couche SPS, porosité = 15% et  $n=1.7$**

Le matériau modélisé étant très diffusant, on observe que le nombre de pas de temps utilisé est insuffisant pour que la totalité du rayonnement soit ressorti de la structure poreuse. La réflectance, de l'ordre de 30% pour une épaisseur de 10  $\mu\text{m}$  décroît légèrement avec l'augmentation de la longueur d'onde, ce qui est conforme aux mesures expérimentales.

Afin de rendre de manière complète le comportement optique du matériau, il serait nécessaire de faire d'autres simulations pour observer l'impact des différents paramètres : porosité globale, taille de pores, formes, indices optiques de l'alumine. L'influence de la forme des pores et des fissures au sein de la couche APS pourra être caractérisée afin d'identifier les hétérogénéités responsable des propriétés de réflectance en fonction de la longueur d'onde. De plus, les temps de calculs relativement long et les contraintes imposées par le maillage pourraient être en partie levées en parallélisant le code FDTD afin de pouvoir l'exécuter sur des outils de calculs plus performants, type clusters.

## Conclusions du chapitre 6

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié les comportements optiques et radiatifs de l'alumine projetée plasma. Dans un premier temps, nous avons explicité l'importance de connaître les indices optiques complexes de la matrice d'alumine pour comprendre et prédire les propriétés optiques des revêtements. Les indices optiques de l' $\text{Al}_2\text{O}_3(\gamma)$  étant très difficile à déterminer, nous avons utilisé ceux de l' $\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$  par défaut.

L'ensemble des spectres réalisés en réflectance et en transmittance a été explicité et discrétisé afin de réaliser l'identification des propriétés radiatives du matériau par inversion de l'ETR. Une modification dans le phénomène régissant le comportement optique des revêtements a été observé à  $\lambda=5.2 \mu\text{m}$ . Avant cette longueur d'onde, le phénomène de diffusion prédomine, après cette longueur d'onde, le phénomène d'absorption devient prépondérant. Ces observations sont confirmées par les évolutions de l'épaisseur optique et de l'albédo en fonction de la longueur d'onde. De plus, les calculs réalisés à partir de la fonction de phase d'Henye et Greenstein montrent une inversion de la direction de diffusion lorsque la longueur d'onde augmente. Cette inversion apparaît à des longueurs plus faibles pour le revêtement le plus finement structuré (couche SPS), en accord avec la diminution de la réflectance observée expérimentalement. Aux courtes longueurs d'onde, le modèle de Nicolau permet d'avoir une idée plus précise de la répartition spatiale de la diffusion et nous avons observé que la couche SPS permet de rétrodiffuser le rayonnement de manière plus efficace que la couche APS à  $\lambda=0.35 \mu\text{m}$ . Ce phénomène explique l'amélioration de la réflectance observé à cette longueur d'onde par l'ajout de la couche SPS.

Enfin, nous avons validé le code FDTD par la théorie de Mie et la méthode de Monte-Carlo et des premières simulations de la couche SPS ont été réalisées. Bien que tous les éléments soient mis en place, ce code a été à peine exploité lors de la rédaction de ce mémoire et des études comparatives (tailles de pores, fraction volumiques, formes) sont à réaliser. De plus, la puissance de calcul nécessaire limite actuellement la taille de l'échantillon considéré.

## Conclusion générale

Nous avons présenté dans ce mémoire une étude concernant des revêtements d'alumine mis en forme par projection plasma d'arc soufflé et possédant une réflectance élevée dans le domaine spectral UV/Visible. Par la sélection des paramètres d'élaboration, il est en effet possible de contrôler la microstructure et la physico-chimie des revêtements, caractéristiques responsables de leurs comportements optiques.

Après une introduction du contexte dans lequel s'inscrivent ces travaux et la description du cahier des charges à respecter pour l'insertion du panneau réfléchissant et diffusant au sein du LMJ, une étude a été réalisée pour identifier un matériau avec un indice de réfraction  $n$  élevé et un indice d'extinction  $k$  faible sur la gamme spectrale d'intérêt. De plus, le matériau doit pouvoir être mis en forme par projection plasma. L'alumine  $Al_2O_3$  a été identifiée comme étant un candidat de choix pour répondre à ces exigences (Chapitre 1). En s'appuyant sur une étude bibliographique relative d'une part à la mise en forme de revêtements céramiques par projection plasma d'arc soufflé (Chapitre 2) et, d'autre part, à l'interaction entre un rayonnement et un matériau poreux semi-transparent (Chapitre 3), le Chapitre 4 a permis de présenter la stratégie expérimentale mise en place ainsi que l'ensemble des équipements utilisés.

La première partie de ce travail a consisté à élaborer et à optimiser la réflectance hémisphérique du revêtement d'alumine par APS. Par le choix de la condition APS 2-1 (Ar(12)/He(45)/H<sub>2</sub>(3) SLPM ; I=500A ; d=100mm), nous avons mis en forme un revêtement avec un bon rendement de dépôt et possédant une réflectance supérieure à 90% dans le domaine du visible. Toutefois, il a été observé que le pouvoir réflecteur du matériau diminue de manière importante pour des longueurs d'onde inférieure à 400 nm, ce qui n'est pas acceptable pour une utilisation à une longueur d'onde de 351 nm (longueur d'onde de la fraction majoritaire de l'onde rétrodiffusée au sein du LMJ). Pour résoudre ce problème, une seconde couche mise en forme par SPS a été déposée sur la première à partir d'une poudre nanométrique ; l'objectif étant d'étendre la distribution en taille de pores aux pores de plus petites tailles et ainsi permettre la diffusion du rayonnement aux plus courtes longueurs d'onde du domaine spectral. Cette seconde couche, de 90 microns d'épaisseur, a été développée afin d'avoir une bonne adhérence avec la première et de posséder un

rendement de dépôt relativement important ( $1.8 \mu\text{m}/\text{cycle}$ ) en prévision des surfaces importantes des pièces opérationnelles à revêtir. Un gain de l'ordre de 15% sur la réflectance à 351 nm a été observé grâce à cette couche. De plus, aux plus hautes longueurs d'onde, la faible absorption de la couche SPS permet au rayonnement d'atteindre la couche APS et d'être réfléchi efficacement. Une fois ce système bicouche mis au point sur échantillons de faibles dimensions, une étape de développement a été entreprise afin de réaliser des prototypes en géométries elliptique et plane. L'ensemble des éléments nécessaires à la réalisation a été mis en place et les premiers essais ont été réalisés. Le transfert de la couche APS est optimal. En revanche, des problèmes d'adhérence de la couche projetée par SPS subsistent. Ces derniers, causés par la thermique différente ( $T_{\text{projection}}=50^\circ\text{C}$ ) imposée par la grande dimension des pièces à revêtir et le rendement de dépôt important observé (proche de  $2.5 \mu\text{m}/\text{cycle}$ ), pourront sans doute être résolus par un travail sur les conditions opératoires (cryogénie, vitesse d'éclairement, injection de la suspension...). Une pièce autoportée a été réalisée et la masse d'un panneau d' $1\text{m}^2$  est extrapolée à environ 4kg. Toutefois, la fragilité de la céramique nous a fait opter pour une solution avec un substrat en aluminium. Les tests sous irradiations X et neutronique (neutrons de faible énergie de l'ordre de 1 MeV) ne montrent pas de modifications des propriétés de réflectance de l'alumine, contrairement au spectralon. En revanche, le spectre de réflectance de l'alumine est modifié lors de l'irradiation par des neutrons de haute énergie (18 MeV). Les tests de dégazage réalisés témoignent d'un taux de dégazage par unité de surface relativement élevé de l'alumine projetée plasma, causé par sa porosité ouverte. Des tests de tenue aux flux laser, à l'impact de débris et de l'influence du phénomène de laquage par vaporisation de métaux sont en cours au moment de la rédaction de ce mémoire.

La seconde partie de cette étude avait pour objectif de relier la physico-chimie et la microstructure des revêtements à l'amélioration de la réflectance par la couche SPS. Des analyses par fluorescence X n'ont pas détecté de pollution susceptible d'absorber le rayonnement dans le proche UV et qui seraient induites par le procédé. La présence de telles impuretés expliqueraient la baisse de réflectance observée sur cette gamme de longueurs d'onde. Au contraire, les analyses ont révélé que certaines pollutions initialement présentes dans les poudres ne sont pas retrouvées dans les dépôts. Ces impuretés se sont sans doute

évacuées sous l'effet thermique du plasma. De même, nous avons vérifié que la sous-couche de démoulage utilisée pour réaliser des revêtements autoportés n'apporte pas de pollution. Des analyses des phases cristallographiques en présence au sein des 2 couches ont ensuite été réalisées par diffraction des rayons X. Conformément à la littérature, nous avons pu conclure que la phase  $\gamma$  de l'alumine était plus absorbante que la phase  $\alpha$ . Or, la couche SPS est quasiment uniquement constituée de la phase  $\gamma$  contrairement à la couche APS, qui contient une quantité non négligeable d'alumine  $\alpha$ . Ainsi, la cristallographie des 2 couches est une des raisons de l'amélioration de la réflectance par la couche SPS. Toutefois, cette raison n'est pas la seule puisqu'un recuit à 1180°C des 2 couches, permettant la transformation de toutes les phases cristallographiques en présence en phase  $\alpha$ , a montré que la couche SPS possède une réflectance légèrement supérieure à la couche APS dans le proche UV. Cette différence est attribuée à la microstructure plus fine de la couche SPS.

Ainsi, les microstructures des 2 couches ont été explorées afin de pouvoir en réaliser des représentations numériques tridimensionnelles. Ces modèles permettront la simulation des propriétés optiques du matériau par résolution des équations de Maxwell (méthode FDTD). Ainsi, la microstructure des revêtements a été observée au MEB et des analyses d'images obtenues pour la couche APS ont permis de quantifier les grandeurs caractéristiques de la microstructure de ce revêtement. La fine porosité de la couche SPS n'a pu être observée avec le MEB utilisé. Aussi, des mesures par porosimétrie par intrusion de mercure et USAXS ont été entreprises. L'ensemble de ces résultats a permis de vérifier la quantité très importante de pores de faibles dimensions apportée par la couche SPS. Nous avons ainsi proposé un modèle pour représenter la porosité de la couche APS. Les pores ont été modélisés par des ellipsoïdes aux facteurs de formes variables afin de décrire à la fois les pores globulaires et les fissures. La couche SPS est représentée par des pores sphériques respectant les résultats de l'analyse USAXS. En effet, du fait des très petits objets observés (inférieurs à 10 nm), nous n'avons pas pu confirmer ou infirmer la présence de fissures au sein de ce revêtement.

Le troisième volet de ces travaux avait pour objectif de présenter et d'explicitier le comportement optique de l'alumine projetée plasma. Dans un premier temps, nous avons souligné l'importance et la difficulté de disposer des indices optiques du matériau considéré pour en expliquer les réponses optiques. En effet, la phase  $\gamma$  de l'alumine étant métastable,

il est très compliqué d'en obtenir un monocristal ou un matériau parfaitement dense à partir duquel nous pourrions déterminer les indices optiques. Faut de mieux, nous avons donc considéré les indices optiques de l'alumine  $\alpha$  [Palik, 1998]. Ensuite, à partir de ces indices optiques et de la connaissance de la microstructure, nous avons explicité les différents spectres expérimentaux des couches APS, SPS et du revêtement bicouche obtenus sur la gamme 0.25-10  $\mu\text{m}$ . Nous avons entre autres pu identifier une modification dans les mécanismes gouvernant les réponses optiques avant et après  $\lambda=5.2\mu\text{m}$  (transition entre les régimes de diffusion et d'absorption).

Les propriétés radiatives des revêtements ont été caractérisées par inversion de l'Equation du Transfert radiatif. Les grandeurs expérimentales hémisphériques et directionnelles ont permis de déterminer l'épaisseur optique, l'albédo et la répartition spatiale de l'énergie diffusée de chacune des couches. Si le modèle d'Henry et Greenstein permet d'estimer les 2 premières grandeurs, il est nécessaire de recourir au modèle de Nicolau et à des mesures de BRDF pour avoir une idée plus précise de la répartition spatiale de l'énergie diffusée. Outre le fait que la couche SPS possède l'albédo le plus important dans le proche UV, cette couche induit également une répartition de l'énergie diffusée la plus dirigée vers l'arrière, favorable à la réflectance directionnelle hémisphérique.

Enfin les éléments nécessaires à la simulation des propriétés optiques des revêtements APS et SPS par la résolution des équations de Maxwell ont été mis en place. Le code développé au LEMTA a été validé par la théorie de Mie dans le cas d'une sphère plongée dans le vide et par la méthode de Monte-Carlo pour une population de sphères mono disperse avec des fractions volumiques variables. En effet, un bon accord a été observé pour les réflectances hémisphériques obtenus à partir des 2 modèles. Enfin, des prédictions des comportements optiques de revêtements proches de la couche SPS ont été réalisées. Faut de temps, les outils mis en place ont été à peine exploités et une étude devra être menée pour observer l'influence des différents paramètres de la porosité sur la réflectance.

## Références bibliographiques

### [Abbas, 2007]

N. M. Abbas, D. G. Solomon, M. F. Bahari, «*A review on current research trends in electrical discharge machining (EDM)* », International Journal of Machine Tools and Manufacture, 47, 7-8, 2007, pp 1214-1228

### [Accuratus, 2010]

Accuratus Ceramic Corporation «*Reflectance Characteristics of Accuflect Light Reflecting Ceramic*», 2010

### [Allen, 2001]

A. J. Allen, J. Ilavsky, G. G. Long, J. S. Wallace, C. C. Berndt, H. Herman, «*Microstructural Characterization of Yttria Stabilized Zirconia Plasma-Sprayed Deposits using Multiple Small-Angle Neutron Scattering*», Acta Materialia, 49, 2001, pp 1661-1675

### [Amsellem, 2008]

O. Amsellem, «*Simulations 2d et 3d de microstructure d'alumine projetée plasma pour l'étude de ses propriétés mécaniques et électriques*», Thèse de Doctorat de l'école des Mines de Paris, 2008

### [André, 1999]

M. L. André, «*The French Megajoule Laser Project (LMJ)* », Fusion Engineering and Design 46, 1999, pp. 43-49

### [Antou, 2006]

G. Antou, G. Montavon, F. Hlawka, A. Cornet, C. Coddet, «*Exploring Thermal Spray Grey Alumina Coating Pore Network Architecture by Combining Stereological Protocols and Impedance Electrochemical Spectroscopy*», Proceedings of the 2006 International Thermal Spray Conference, Seattle (USA), B.R. Marple, M.M. Hyland et al (Ed.), ASM International (Pub.), CD-Rom, 7 p.

### [Asano, 1975]

S. Asano, G. Yamamoto, «*Light Scattering by a Spheroidal Particles*», Applied Optics, 14, 1, 1975, pp 29-49

### [Asllanaj, 2001]

F. Asllanaj , «*Etude et analyse numérique des transferts de chaleur couplés par rayonnement et conduction dans les milieux semi-transparents : application aux milieux Fibreux* », Thèse de doctorat, LEMTA et Institut Elie Cartan, Nancy Université, 2001

### [Aubreton, 1986]

J. Aubreton, G. Delluc, M-F. Elchinger, B. Pateyron, «*ADEP : Banque de données de l'Université de Limoges et du CNRS*», (Ed.) Direction des Bibliothèques, des Musées et de l'Information Scientifique et Technique, France, 1986

### [Aymar,2002]

R. Aymar, P. Barabashi, Y. Shimomura, «*The ITER project*», Plasma Physics and Controlled Fusion, 44, 2002, pp 519-565

### [Bacciochini, 2010]

«*Quantification de l'architecture poreuse de depots finement structures (sub micrometre - nanometre) de zircone yttrée réalisées par projection plasma de suspension*», thèse de doctorat de l'université de Limoges

### [Bacciochini -2, 2010]

A. Bacciochini, J. Ilavsky, G. Montavon, A. Denoirjean, F. Ben-Ettouil, S.Valette, P. Fauchais, K. Wittmann-teneze, «*Quantification of void network architectures of suspension plasma-sprayed (SPS) yttria-stabilized zirconia (YSZ) coatings using Ultra small angle X-ray scattering (USAXS)* », Materials Science and Engineering, A 528, 2010, pp. 91-102.

**[Bardi, 2004]**

U. Bardi, L. Carrafiello, R. Groppetti, F. Niccolai, G. Rizzi, A. Scrivani, F. Tedeschi, «*On the surface preparation of nickel superalloys before CoNiCrAlY deposition by thermal spray*», Surface & Coatings Technology, 184, 2004, pp 156-162

**[Baxter, 1978]**

C. F. G. Baxter, H. Reiter, «*The effect of substrate pretreatment on the adhesion of plasma-sprayed coatings to mild steel*», Proceeding of Advances in Surface Coating Technology, 13-15 february 1978, London, England, pp 23-27

**[Beauvais, 2003]**

S. Beauvais, «*Etude de l'influence de la porosité sur les propriétés électriques de dépôts réalisés par projection plasma*», Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2003

**[Beele, 1999]**

W. Beele, G. Marijnissen, A. Van Lieshout, «*The evolution of thermal barrier coatings - status and upcoming solutions for today's key issues*», Surface and Coating Technology 1999, pp 120-121

**[Benuzzi-Mounaix, 2001]**

A. Benuzzi-Mounaix, S. Bousquet, J-P. Chièze, F. Mucchielli, R. Teyssier, F. Thais, «*Supernovae Rayleigh-Taylor Instability Experiments on the CEA-Phébus-laser Facility*», Astrophysics and Space Science 277, 2001, pp 143-146

**[Berghaus, 2008]**

J.O. Berghaus, J.G. Legoux, C. Moreau, F. Tarasi, T. Chraska, «*Mechanical and thermal transport properties of suspension thermal-sprayed alumina-zirconia composite coatings*», Journal of Thermal Spray Technology, 17, 2008, pp 91-104

**[Bernard, 1990]**

D. Bernard, P. Fauchais, «*Influence of the Torch-Substrate Relative Movements and Cooling of the Coatings during Spraying on the Mechanical Properties of TBCs*», Thermal Spray Research and Applications, F. Bernecki (Ed.), ASM International (Pub.), 1990, pp 551-560

**[Bettinger, 1999]**

A. Bettinger, M. Decroisette, «*Laser megajoule project and impact on the inertial fusion program*», Fusion Engineering and Design 46, 1999, pp. 457-460

**[Bianchi, 1995]**

L. Bianchi, A. C. Leger, M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais (1997), «*Splat formation and cooling of plasma-sprayed zirconia*», Thin Solid Films, 305, 1995, pp 35-47

**[Bianchi, 1997]**

L. Bianchi, A. C. Leger, M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, «*Splat Formation and Cooling of Plasma-Sprayed Zirconia*», Thin Solid Films, 305, 1997, pp 35-47

**[Bianchi, 2007]**

L. Bianchi, D. Guénadou, S. Méthout, «*La projection plasma appliquée à la réalisation de microstructures innovantes* », Chocs – revue scientifique et technique de la direction des applications militaires, 34, Septembre 2007, pp 24-31

**[Bisson, 2005],**

J. F. Bisson, C. Moreau, M. Dorfman, C. Dambra, J. Mallon, «*Influence of Hydrogen on the Microstructure of Plasma-Sprayed Ytria-Stabilized Zirconia Coatings*», Journal of Thermal Spray Technology, 14, 1, 2005, pp 85-90

**[Boch, 01]**

P. Boch, «*Matériaux et processus céramique*», Hermes science, ISBN: 2 7462-0191-7, 2001

**[Boulos, 1994]**,

M. I. Boulos, P. Fauchais, E. Pfender, «*Thermal Plasma: Fundamental and Applications*», 1, 1994, Plenum Press, New York, 452 p

**[Brandt, 1981]**

R. Brandt, «*Thermal Diffusivity Measurements on Plasma-Sprayed CaO-Stabilized ZrO<sub>2</sub>*», High Temperatures – High Pressures, 13, 1981, pp.79-88

**[Branland, 2002]**

N. Branland, «*Projection par plasma de dépôts de dioxyde de titane : contribution à l'étude de leurs microstructures et propriétés électriques*», Thèse de doctorat de l'université de Limoges, 2002

**[Brugeman, 1935]**

D. A. G. Bruggeman, Annalen Physics , 24, 1935, pp 636

**[Budde, 1959]**

W. Budde, «*Standard of Reflectance* », Journal of The Optical Society of America, volume 50, n° 3, 1959, pp 217-220

**[Budworth, 1970]**

D. W. Budworth, «*Transparency of polycrystalline ceramics*», Spec. Ceram., 5, 1970, pp 185-192

**[Burger, 1997]**

T. Burger , J. Kuhn, R. Caps, J. Fricke , «*Quantitative Determination of the Scattering and Absorption Coefficients from Diffuse Reflectance and Transmittance Measurements Application to pharmaceutical powders*», Society for Applied Spectroscopy, 51, 3, 1997, pp 309-317

**[Cabannes, 1966]**

F. Cabannes , «*Réflexion diffuse et facteur d'émission de quelques oxydes céramiques blancs frittés*», Revue des Hautes Températures et Réfractaires, 3, 1966, pp 101-107

**[Cabannes, 1973]**

F. Cabannes , «*Propriétés optiques à haute température, facteurs d'émission : Les hautes température et leurs utilisations en physique-chimie*», Masson et Cie, 2, 1973, pp 189-224

**[Campbell, 2000]**

E. M. Campbell, «*Inertial Fusion Science and Technology for the 21<sup>st</sup> Century*», Série iV, n°6, Compte-Rendus de l'Académie des Sciences, Tome 1, Août 2000

**[Caruso,2007]**

K. S. Caruso, D. G. Drewry, D. E. King, J. S. Jones, «*Heat Treatment of Plasma-sprayed alumina : evolution of microstructure and optical properties*», Advanced Ceramic Coatings and Interfaces II, Ceramic Engineering and Science Proceedings Volume 28 Issue 3, 2007, pp 177-192

**[Caruyer, 2011]**

C. Caruyer, «*Modélisation de nanomatériaux injectés par voie humide dans un jet plasma pour la fabrication de nanostructures*», Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux, 2011

**[Cedelle, 2004]**

J. Cedelle, M. Vardelle, B. Pateyron, P. Fauchais, «*Experimental investigation of the splashing processes at impact in plasma sprayed coating formation*», Proceedings of the 2004 International Thermal Spray Conference, 10-12 mai 2004, Osaka, Japon, ASM International (Pub.), CD-ROM, 6p

**[Cecchetto, 2008]**

L. Cecchetto, C. Millon, D. Riassetto, M. Langle, «*Study of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> reflectivity enhancing bi-layer films on bright aluminium substrates*», Applied Surface Science 254 (2008), pp 1604–1607

**[Celik, 2005]**

E. Celik, I. Ozdemir, E. Avci, Y. Tsunekawa, «*Corrosion behaviour of plasma sprayed coatings*», Surface and Coatings Technology, 193, 2005, pp 297- 302

**[Chandra, 2009]**

S. Chandra, P. Fauchais, «*Formation of solid splats during thermal spray deposition*», Journal of Thermal Spray Technology, 18, 2, 2009, pp 148-180

**[Chandrasekhar, 1960]**

S. Chandrasekhar, «*Radiative transfer*», New York, Dover Publication, 1960, 393 pages

**[Chaumet, 1998]**

P. C. Chaumet, A. Rahmani, F. Fornel, J.P. Dufour, «*Evanescence light scattering: The validity of the dipole approximation*», Phys. Rev. B, 58(4), 1998, pp 2310-2315

**[Chen, 1983]**

X.I. Chen, E. Pfender, «*Effect of the Knudsen number on heat transfer to a particle immersed into a thermal plasma* », Plasma Chem Plasma Process, 3, 1983, pp 97-113

**[Chen, 1998]**

X. Chen, «*Particles heating in a thermal plasma* », Pure and Applied Chemistry, 60, 1988, pp. 651 662

**[Chraska, 2002]**

T. Chraska, A. H. King, «*Effect of different substrate conditions upon interface with plasma sprayed zirconia – A TEM study*», Surface & Coatings Technology, 157, 2002, pp 238-246

**[Chu, 1955]**

C.M. Chu, S.W. Churchill, «*Representation of the angular distribution of radiation scattered by a spherical particle*» Journal of the Optical Society of America, 45, 1955, pp 958-962

**[CIE, 1931]**

Commission Internationale de l'Eclairage, *Proceedings of the 8th Session*, Cambridge, 1931, Cambridge University Press, 1932, pp. 23.

**[Clés du CEA, 2004]**

Clefs du CEA, N°49 Printemps 2004, pp. 62-74

**[Coddet, 1999]**

C. Coddet, G. Montavon, S. Ayrault-Costil, O. Freneaux, F. Rigolet, G. Barbezat, F. Folio, P. Wazen, «*Surface preparation and thermal spray in a single step: The PROTAL process – exemple of application for an aluminium-base substrate*», Journal of Thermal Spray Technology, 82, 2, 1999, pp 235-242

**[Collin, 2006]**

A. Colin, «*Transferts de chaleur couplés rayonnement - conduction – convection : Application à des rideaux d'eau soumis à une intense source radiative* », Thèse de doctorat de l'université de Nancy, soutenue en 2006

**[Cooley et Tukey, 1965]**

J. W. Cooley, J. W. Tukey, «*An algorithm for the machine calculation of complex Fourier series*», Math. Comp., 19, 1965, pp 297-301

**[Coudert, 1993]**

J.F Coudert, C. Delalondre, P. Roumilhac, O. Simonin, P. Fauchais, «*Modeling and experimental study of a transferred arc stabilized with argon and flowing in a controlled atmosphere chamber filled with argon at atmospheric pressure*», Plasma Chem. Plasma Proc., 13, 3, 1993, p 399.

**[Cranstoun, 1973]**

G. K. L. Cranstoun, D. J. Browning, D. R. Pyke, «*The in situ cleaning of specimens in the fiels ion microscope by argon ion bombardment*», Surface Science, 34, 3, 1973, pp 597-612

**[Damiani, 2012]**

D. Damiani, «*Elaboration, mise en forme et caracterisation de materiaux pour l'energie par interaction rayonnement-matiere*, Habilitation à Diriger des Recherches, soutenue le jeudi 13 decembre 2012, Université de limoges

**[Debout, 2007]**

V. Debout, «*Contribution à l'Etude des Propriétés Optiques de Dépôts Plasma de Zircone Yttrée : Influences de leurs Caractéristiques Microstructurales et Physico-chimiques*», Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, soutenue en 2007

**[Défis du CEA, 2003]**

Défis du CEA n°96, Dossier «*Armes nucléaires, simuler sans tester*», Juin 2003

**[DE SMET, 1963]**

De Smet, «*La pratique des traitements thermiques des métaux industriels*», Ed. Dunod (Paris), 1963

**[Drake, 1974]**

J. F. Drake, P. K. Kaw, Y. C. Lee, G. Scmid, C. S. Liu, «*Parametric instabilities of electromagnetic waves in plasmas*», Phys. Fluids 17, 778 (1974), pp778-785

**[Drude, 1900]**

P. Drude, «*Zur Elektronentheorie des metalle*», Annalen des Physik, 306, 3, 1900

**[Duan, 1999]**

Z. Duan, L. Beall, J. Schein, J. Heberlein, M. Stachowicz , «*Diagnostics and Modelling of an Argon/Helium Plasma Spray Process* », Journal of Thermal Spray Technology, 9, (2), 1999, pp 225-234

**[Dussoubs, 1998]**

B. Dussoubs, «*Modélisation tridimensionnelle du procédé de projection plasma : influence des conditions de la poudre et des paramètres de projection sur le traitement et la répartition des particules dans l'écoulement*», Thèse de Doctorat de l'Université de Limoges, 1998

**[Dussoubs, 2000]**

B. Dussoubs, A. Vardelle, G. Mariaux, N. J. Themelis, P. Fauchais, «*Modeling of plasma spraying of two powders*», Journal of Thermal Spray Technology, 10, 2000, pp 105-110

**[Eldridge, 2002]**

M. Fontes, «*Propriétés mathématiques de modèles géophysiques pour l'absorption des ondes - Applications aux conditions de bords absorbants* », Thèse de doctorat,p. 168-173

**[Eremin, 1993]**

Y. A.. Eremin, A.G. Sveshnikov, «*The discrete sources method for investigating threedimensional electromagnetic scattering problems*, Electromagnetics, 13, 1993 pp1-22

**[Erma, 1968]**

V. A. Erma. «*An exact solution for the scattering of electromagnetic waves from conductors of arbitrary shape, case of cylindrical symmetry*». Physical Review, 173, 5, 1968, pp 1243-1257, 1968

**[Escure, 2001]**

C. Escure, M. Vardelle, P. Fauchais, A. Grimaud, « *Visualisation of particle impact in thermal spray* », *Thermal Spray Surface : Engineering via Applied Research*, (Ed.) C. C. Berndt, (Pub) ASM Int., OH, USA, pp 743-752

**[Espie, 2005]**

G. Espie, A. Denoirjean, P. Fauchais, J. C. Labbe, J. Dubsky, O. Schneeweiss, K. Volenik, « *In-Flight Oxidation of Iron Particles Sprayed using Gas and Water Stabilized Plasma Torch* », *Surface and Coatings Technology*, 195, 2005, pp.17-28.

**[Etchart-Salas, 2007]**

Etchart-Salas, « *Projection par plasma d'arc de particules submicroniques en suspension. Approche expérimentale et analytique des phénomènes impliqués dans la reproductibilité et la qualité des dépôts* », Thèse de doctorat de l'université de Limoges, 2007

**[Fardella G, 1996]**

G. Fardella, « *Modélisation de l'Emission Thermique de Rayonnement Infrarouge par les Milieux Inhomogènes* », Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie de Paris, soutenue en 1996, 423 pages

**[Fauchais, 1997]**

P. Fauchais, A. Vardelle, « *Thermal plasma* », *IEEE Transactions on Plasma Science*, 25, 6, 1997, pp 1258-1280

**[Fauchais, 2000]**

P. Fauchais, A. Vardelle, « *Heat, mass and momentum transfer in coating formation by plasma spraying* », *International Journal of Thermal Science*, 39, 2000, pp. 852-870

**[Fauchais, 2001]**

P. Fauchais, A. Vardelle, B. Dussoubs, « *Quo vadis thermal spraying ?* », *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 13, (3), 2001, pp. 44-66

**[Fauchais, 2004]**

P. Fauchais, « *Understanding Plasma Spraying* », *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37, 2004, pp R86-R108

**[Fauchais, 2006]**

P. Fauchais, G. Montavon, M. Vardelle, J. Cedelle, « *Developments in direct current plasma spraying* », *Surface & Coating Technology*, 201 (5), 2006, pp 1908-1921

**[Fauchais, 2008]**

P. Fauchais, « *Plasmas thermiques aux puissances inférieures à 400 kW applications* », *Techniques de l'ingénieur*, D2825, Août 2008

**[Fauchais, 2008]**

P. Fauchais, R. Etchart-Salas, V. Rat, J.-F. Coudert, N. Caron, K. Wittmann-Ténèze, « *Parameters controlling liquid plasma spraying: Solutions, sols, or suspensions* », *Journal of Thermal Spray Technology*, 17, 1, 2008, pp 31-59

**[Fauchais, 2010]**

P. Fauchais, « *Latest Developments in Suspension and Liquid Precursor Thermal Spraying* », *Journal of Thermal Spray Technology*, 226, 19, 2010

**[Fazilleau, 2003]**

J. Fazilleau, « *Contribution à la compréhension des phénomènes impliqués dans la réalisation de dépôts finement structurés d'oxydes par projection de suspensions par plasma* », Thèse de Doctorat de l'université de Limoges, 2003

**[Feldheim, 2002]**

V. Feldhei, « *Simulation numérique des transferts thermiques combinés conduction - convection - rayonnement dans des domaines de géométrie complexe* », Thèse de doctorat de la Faculté Polytechnique de Mons (Belgique), soutenue en 2002

**[Ferdinand, 2003]**

P.Ferdinand, «*Techniques de l'ingénieur*», Ref R2801, 10 sept 2003

**[Fleurot, 2005]**

Noël Fleurot, Claude Cavailler, J. L. Bourgade, «*The Laser Mégajoule (LMJ) Project dedicated to inertial confinement fusion: Development and construction status*», *Fusion Engineering and Design* 74, 2005, pp. 147-154

**[Gambier, 2009]**

D. Gambier, «*Fusion for Energy : A new European organization for the development of fusion energy*», *Fusion Engineering Design*, 84, 2009, pp 138-142

**[Gannon, 1968]**

R. E. Gannon, B. Linder, «*Effect of Surface Roughness and Porosity on Emittance of Alumina*», *Journal of the American Ceramic Society*, 47, 1, 1968, pp 592-593

**[Gastro, 1997]**

R. G. Castro, K. J. Hollis, K. E. Elliott, «*Roughening and removal of surface contamination from beryllium using negative transferred-arc cleaning*», *Proceedings of the 1<sup>st</sup> Bibliographie 226, International Symposium on Applied Plasma Science, 22-26 september 1997, Los Angeles, California, USA, (Ed.) A. Kobayashi, N. M. Ghoniem*

**[Georges, 2006]**

S. Georges, O. Bohnké, F. Goutenoire, Y. Laligant, J. Fouletier, P. Lacorre, «*Effects of tungsten substitution on the transport properties and mechanism of fast oxide- ion conduction in La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>*», *Solid State Ionics*, 177, 2006, pp 1715-1720

**[Gibson, 1999]**

A. Gibson, «*Experience towards the operation of a fusion reactor gained through fusion experiments using deuterium-tritium mixtures in JET*», *Fusion Engineering and Design* 47, 1999, pp. 107-113

**[Gitzen, 1970]**

W. H. Gitzen, «*Alumina as a ceramic material* », *The American Ceramic Society, Special Publication n°4*

**[Griffiths, 1996]**

B. J. Griffiths, D. T. Gawne, G. Dong, «*The erosion of steel surfaces by grit-blasting as a preparation for plasma spraying*», *Wear*, 194, 1996, pp 95-102

**[Grimm, 1971]**

E. Grimm, G. E. Scot, J. D. Sibold, «*Infrared transmission properties of high density alumina*», *Ceram. Bull.*, 1971, 50, 12, pp 962-965

**[Guiner, 1955]**

A. Guiner, G. Fournet, «*Small-angle scattering of X-rays*», Ed. John Wiley and sons, New York, 1955

**[Guo, 1996]**

X. Guo, Y.-Q. Sun, K. Cui, «*Darkening of Zirconia : a Problem Arising from Oxygen Sensors in Practice*», *Sensors and Actuators*, B31,1996, pp 139-145

**[Haas,1995]**

G. Hass, «*Fimed Surfaces for Reflecting Optics* », *Journal of the Optical Society of America*, volume 45, n° 11, 1995, pp 945-952

**[Habashi, 1995]**

F. Habashi, «*Bayer's process for alumina production : a historical perspective*», *Hydrometallurgy*, 79, 2005, pp15-22

**[Hafner, 1990]**

C. Hafner, «*The Generalized Multiple Multipole Technique for Commutational Electromagnetics*», Artech, 1990

**[Henyey-Greenstein, 1941]**

L.G. Henyey, J.L. Greenstein, «*Diffuse radiation in the galaxy*», *Astrophysics Journal*, 93, 1941, pp70–83

**[Holstein, 1999]**

P.A. Holstein, «*Target design for the LMJ* », Proceedings of the Inertial Fusion Sciences and Applications, 1999

**[Hottel, 1958]**

H.C. Hottel, E.S. Cohen, «*Radiant heat exchange in gas filled enclosure: Allowance for non-uniformity of gas temperature*», *AIChE Journal*, 1958, pp 3-14,

**[Howell, 1992]**

R. Siegel, J. R. Howell, «*Thermal Radiation Heat Transfer*», Taylor and Francis. Third Edition, 1992

**[Ilavsky]**

[http://usaxs.xor.aps.anl.gov/staff/ilavsky/indra\\_2.html](http://usaxs.xor.aps.anl.gov/staff/ilavsky/indra_2.html)

**[Ilavsky, 1997]**

J. Ilavsky, C. C. Berndt, J. Karthikeyan J., «*Mercury Intrusion Porosimetry of Plasma Sprayed Ceramic*», *Journal of Materials Science*, 32, 1997, pp 3925-3932

**[Inaba, 1997]**

M. Inaba, A. Mineshige, T. Maeda, S. Nakanishi, T. Ioroi, T. Takahashi, A. Tasaka, K. Kikuchi, Z. Magumi, *Solid State Ionics*, 104, 1997, p 303

**[Ingo, 1991]**

G. M. Ingo, «*Origin of Darkening in 8wt.% Ytria-Zirconia Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings*, *Journal of the American Ceramic Society*, 74, (2), 1991, pp 381-386.

**[Itoh, 1991]**

A. Itoh, K. Takeda, M. Itoh, M. Koga, «*Pretreatments of substrates by using reversed transferred arc in low pressure plasma spray*, *Thermal Spray: Research and Applications*», (Ed.) T. F. Bernicki, ASM International, Materials Park, OH, USA, 1991, pp 245-252

**[Iwamoto, 1983]**

N. Iwamoto, Y. Makino, N. Umesaki, S. Endo, H. Kobayashi, «*The effect of pretreatments of metals on bond adhesion*», *Proceeding of the 10th International Thermal Spraying Conference*, 2-6 may 1983, Essen, Germany, pp 18-20

**[Janisson, 1999]**

S. Janisson, «*Etude des Jets de Plasma et du Traitement des Particules en Projection Plasma avec Mélanges Ternaires de Gaz en Atmosphère et Température Contrôlées*», Thèse de Doctorat de l'Université de Limoges, 213 p

**[Jeandel, 1993]**

G. Jeandel, P. Boulet, G. Morlot, «*Radiative transfer through a medium of silica fibers oriented in parallel planes*», *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 36(2), 1993

**[Jia, 1997]**

K. Jia, T.E. Fischer, «*Sliding wear of conventional and nanostructured cemented carbides*», *Wear*, 203-204 1997, pp 310-318

**[Jones, 1971]**

Jones, «*Cooling, freezing and substrate impact of droplets formed by rotary atomization*», *J.Phys. D: Applied Physics*, 4, 1971, pp 1657-1660

**[Jonnard, 2001]**

P. Jonnard, P. Kayser, «*Effect of argon etching on alumina surfaces and on Pt/alumina interfaces*», Applied Surface Science, 182, 1-2, 2001, pp 133-141

**[Jung, 2008]**

J. Jung, T. Sondergaard, «*Green's function surface integral equation method for theoretical analysis of scatterers close to a metal interface*», Phys. Rev. B, 77, 2008

**[Kachanov, 2005]**

M. Kachanov, I. Sevostionov, «*On quantitative characterization of microstructures an effective properties*», International Journal of Solids and Structures, 42, 2005, pp 309-336

**[Kaemmerlen, 2009]**

A. Kaemmerlen, «*Transfert de chaleur à travers les isolants thermiques du bâtiment* », Thèse de doctorat de l'Université Henry Poincaré Nancy I, soutenue en 2009

**[Kamdem Tagne, 2008]**

H.T. Kamdem Tagne, «*Etude du transfert thermique dans les milieux poreux anisotropes : Application aux isolants thermiques en fibres de silice*», Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, soutenue en 2008

**[Keyvani, 2012]**

A. Keyvani, M. Saremi, M. Heydarzadeh Sohi, Z. Valefi, «*Comparison on thermomechanical properties of plasma-sprayed conventional and nanostructured YSZ TBC coatings in thermal cycling*», Journal of Alloys and Compounds, 541, 2012, pp 488–494

**[Kim, 2007]**

B. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida, «*Spark plasma sintering of transparent alumina*», Scripta Materialia, 57, 2007, pp 607–610

**[Khan, 2003]**

A. Khan, T. Duda, A. Taylor, P. Moore, P. Rutter, J. Foster, «*Thermally grown oxides on electroplated bond coats under APS TBC*», Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology, (Ed.) C. Moreau, B. Marple, (Pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2003, pp 1495-1498

**[Krajowski, 1994]**

A. Krajewski, P. Mazinghi, «*Study of the Reflectivity of ceramic Materials for Laser-cavity Mirrors* », Journal of Materials Science, 29, 1994, pp. 232-238

**[Kumar, 2009]**

S. Kumar, R. Singh, T. P. Singh, B. L. Sethi, «*Surface modification by Electrical Discharge Machining: A Review*, Journal of Materials Processing Technology», 209, 8, 2009, pp 3675-3687

**[Kundinov, 1999]**

V. V. Kundinov, P. Y. Pekshev, V. A. Safiullin, «*Forming of the Structure of Plasma-Sprayed Materials*», High Temperature Dust Laden Jets, Soloneko and Fedorkenko (Ed.), 1999, pp381-418.

**[Kuroda, 1991]**

S. Kuroda, T.W. Clyne, «*The quenching stress in thermally sprayed coatings*», Thin Solid Films, 200, 1991, pp 49-66

**[Lagnoux, 2001]**

O. Lagnoux, J.F. Coudert, K. Wittmann, P. Fauchais, «*Study of the air entrainment within D.C. plasma jets*, Proceeding of 1st International Thermal Spray Conference, Montreal, Canada, 2001, pp 71-77

**[Lallich, 2009]**

S. Lallich, «*Détermination expérimentale et modélisation des propriétés radiatives de matrices nanoporeuses de silice*», thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, soutenue en 2009

**[Lang, 2002]**

M. Lang, T. Franco, G. Schiller, N. Wagner, «*Electrochemical characterization of vacuum plasma sprayed thin-film solid oxide fuel cells (SOFC) for reduced operating temperatures*», *Journal of Applied Electrochemistry*, 32, 2002, pp 871-874

**[Laffez, 2006]**

P. Laffez, X. Chen, G. Banerjee, T. Pezeril, M. Rossell, G. Van Tendeloo, P. Lacorre, J. Liu, Z. Liu, «*Growth of La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> films on porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates by radio frequency magnetron sputtering*», *Thin Solid Films*, 500, 2006, pp 27-33

**[Lee, 2001]**

C. S. Lee, R. D. Reitz, «*Effect of liquids properties on the breakup mechanism of high liquid drops*», *Atomization and Sprays*, vol. 11 (1), 2001, pp. 1-19

**[Lewis, 1973]**

J. A. Lewis, W. H. Gauvin, «*Motion of Particles entrained in a plasma jet*», *AIChE Journal*, 19, 1973, pp 982-990

**[Li, 1998]**

C. J. Li, Y. He, A. Ohmori, «*Characterization of Structure of Thermally Sprayed Coating*», *Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference*, 25-29 Mai 1998, Nice (France), C. Coddet (Ed.), ASM international (Pub.), 1998, pp717-722

**[Liao, 1997]**

Liao, «*Determination of residual stress distribution from in situ curvature measurements for thermally sprayed WC-Co coatings*», *Journal of Thermal Spray Technology*, 6, (2), 1997, pp 235-241

**[Liebert, 1976]**

C.H. Liebert and F.S. Stepka, «*Potential Use of Ceramic Coating as a Thermal Insulation on Cooled Turbine Hardware*», *National Aeronautics and Space Administration TM X-3352*, 1976

**[LMJ, 2012]**

[www.lmj-cea.fr](http://www.lmj-cea.fr), Dossier de presse, Juillet 2012

**[Loiseau, 2006]**

P. Loiseau, O. Morice, D. Teychenné, M. Casanova, «*Laser-Beam Smoothing Induced by Stimulated Brillouin Scattering in an Inhomogenous Plasma*», *Physical Review Letters* 97, 17 November 2006, 205001

**[Loke, 2010]**

V. Loke, P. Menguc, «*Surface waves and atomic force microscope probe-particle nearfield coupling: discrete dipole approximation with surface interaction*», *J. Opt. Soc. Am. A*, 27(10), 2010, pp2293-2303

**[Lopes, 1999]**

R. Lopes, L. Moura, A. Delmas, «*Prediction of directionnal spectral emittance of packed ceramic spheres at high temperature*», *High Temperature, High Pressure*, 31, 1999, pp 213-220

**[Lorentz, 1935]**

H. A. Lorentz, «*Collected papers*», 8, Martinus Nijhoff, The Hague, 1935

**[LPTH, 2007]**

Mode opératoire interne CEA, «*Mise en oeuvre des suspensions de nanoparticules au laboratoire de projection thermique*», LR/DMAT/SDI/LPTh/DO 23/07 du 13/02/2007

**[Luebbbers, 1992]**

R. J. Luebbbers, F. Hunsberger, «*FDTD for nth-order dispersive media*», IEEE Transactions on Antennas and Propagation, 40, 1992, pp 1297–1301

**[Madjeski, 1976]**

J. Madjeski, «*Solidification of Droplets on a Cold Surface*», International Journal of Heat and Mass Transfer, 19, 1976, pp 1009-1013.

**[Makino, 1985]**

T. Makino, T. Kunitomo, I. Sakai, H. Kinoshita, «*Thermal Radiation Properties of ceramic materials*», Heat Transfer Japan Res, 13, 4, 1985, pp 33-50

**[Marchand, 2008]**

C. Marchand, A. Vardelle, G. Mariaux, P. Lefort, «*Modeling of the plasma spray process with liquid feedstock injection*», Surface & Coating Technology, 202, 2008, pp 4458-4464

**[Marchand, 2010]**

O. Marchand, «*Etude du procédé de projection plasma de suspensions pour l'élaboration du cœur de pile à combustible SOFC*», Thèse de doctorat de l'université de Belfort-Montbéliard, 2010

**[Markocsan, 2007]**

N. Markocsan, P. Nylén, J. Wigren, X. H. Li, «*Low thermal conductivity coatings for gas turbine applications*», Journal of Thermal Spray Technology, 16, 4, 2007, pp 498-505

**[Marsal, 2009]**

L.F. Marsal, L. Vojkuvka, P. Formentin, J. Pallarés, J. Ferré-Borrull, «*Fabrication and optical characterization of nanoporous alumina films annealed at different temperatures*», Optical Materials 31, 2009, pp 860-864

**[Mauer, 2007]**

G. Mauer, R. Vassen, D. Stöver, «*Comparison and applications of DPV-2000 and Accuraspray-g3 diagnostic systems*», Journal of Thermal Spray Technology, 16 (3), 2007, pp 414-424.

**[Mc Carthy, 2008]**

J.F. McCarthy, J. Ilavsky, J.D. Jastrow, L.M. Mayer, E. Perfect, J. Zhuang, «*Protection of organic carbon in soil microaggregates via restructuring of aggregate porosity and filling of pores with accumulating organic matter*», Geochimica and Cosmochimica Acta, 72, 2008, pp 4725-4744

**[Mellali, 1994]**

M. Mellali, «*Influence de la rugosité et de la température du substrat sur l'adhérence et les contraintes résiduelles au sein de dépôts d'alumine projetés par plasma*», Thèse de Doctorat de l'Université de Limoges, 1994, 292 p

**[Mellali, 1996]**

A. Mellali, A. Grimaud, A. Fauchais, «*Parameters controlling the sand-blasting of substrates for plasma spraying*, Surface & Coatings Technology», 81, 1996, pp 217-227

**[Mie, 1908]**

G. A. Mie, «*Beiträge zur Optik trüber Medien*», speziell kolloidaler Metallösungen, Annalen der Physik, 25, 1908, pp 377-445

**[Milandri, 2000]**

A. Milandri, «*Détermination des paramètres radiatifs d'un isolant fibreux : théorie de Mie, oscillateurs de Lorentz et méthode inverse*», Thèse de doctorat de l'université de Nancy Université, soutenue en 2000

**[Modest, 1993]**

M. F. Modest, « *Radiative Heat Transfer* », Mc Graw Hill, international editions edition, 1993, 832pages

**[Moreau, 1994]**

C. Moreau, P. Gougeon, M. Lamontagne, V. Lacasse, G. Vaudreuil, P. Cielo « *On-Line Control of the Plasma Spraying Process by Monitoring the Temperature, Velocity and Trajectory of In-Flight Particles* », Proceedings of the 7th National Thermal Spray Conference, 20-24 Juin, Boston (USA), C.C. Berndt, S. Sampath (Ed.), ASM International (Pub.), pp 431-437

**[Montavon, 2005]**

G. Montavon, C. Berndt, F. L. Trifa, S. Guessama, « *Correlating the spray pattern to the coating architecture: exploring the dominant mechanisms and process parameters* », Proceedings of the 2005 International Thermal Spray Conference, Basel (Switzerland), 2005, 798-809

**[Moreau, 1995]**

C. Moreau, P. Gougeon, M. Lamontagne, V. Lacasse, G. Vaudreuil, P. Cielo, « *On-Line Control of the Plasma Spraying Process by Monitoring the Temperature, Velocity and Trajectory of In-Flight Particles* », Proceedings of the 7th National Thermal Spray Conference, 20-24 Juin 1994, Boston (USA), C.C. Berndt, S. Sampath (Ed.), ASM International (Pub.), pp 431-437.

**[Mohsen, 2008]**

M. Saremi, A. Afrasiabi, A. Kobayashi, « *Microstructural analysis of YSZ and YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plasma sprayed thermal barrier coatings after high temperature oxidation* », Surface & Coatings Technology, 202, 2008, pp 3233-3238

**[Moura, 1998]**

L. M. Moura, « *Identification des propriétés radiatives des matériaux semi-transparents diffusants en situation de non-symétrie azimutale du champ radiatif* », thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1998

**[Moya, 1988]**

J. S. Moya, R. Moreno, J. Requena, « *Black Color in Partially Stabilized Zirconia* », Journal of the American Ceramic Society, 71, (11), 1988, p 479-480

**[Muehlberger, 1982]**

E. Muehlberger, Patent n°4328257, 1982

**[Mundo, 1995]**

C. Mundo, M. Sommerfeld, C. Tropea « *Droplet-Wall Collisions: Experimental Studies of the Deformation and Breakup Process* », International Journal of Multiphase Flow, 21, 2, 1995, pp 151-173

**[Nakajima, 2009]**

H. Nakajima, T. Konomi, T. Kitahara, « *Thermal analysis of a Microtubular Solid Oxide Fuel Cell Using Electrochemical Impedance Spectroscopy* », SOFC XI Vienne (Autriche), 2009

**[Nakamichi, 1998]**

M. Nakamichi, T. Takabatake, H. Kawamura, « *Material design of ceramic coating by plasma spray method* », Fusion engineering and design, 41, 1998, pp 143-147

**[Nakamura, 2000]**

T. Nakamura, G. Qian, C. C. Berndt, « *Effects of pores on mechanical properties of plasma sprayed ceramic coatings* », J. Am. Ceram. Soc., 83, 3, 2000, p. 578-584

**[Nicoll, 1992]**

A. Nicoll, A. Salito, et K. Honegger, « *The potential of plasma spraying for the deposition of coatings on SOFC components* », Solid State Ionics, 52, 1992, pp 269-275

**[Nicola, 2003]**

J.M. Nicola, J.P. Leidinger, J.L. Bruneau, X. Julien, E. Bordenave, B. Le Garrec, « *The LIL facility start-up : first high power and high energy laser experimental results at 1053 nm and 351 nm* », Proceedings of the Inertial Fusion Science and Applications, 2003

**[Nicolau, 1994]**

V. Nicolau, « *Identification des propriétés radiatives des matériaux semi-transparents diffusants* », Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, soutenue en 1994

**[Nogues-Delbos, 2007]**

E. Nogues-Delbos, « *Densification de dépôts de zircone yttrée projetés par plasma d'arc Ar-H<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> pour leur utilisation dans l'industrie des semi-conducteurs* », Thèse de Doctorat de l'Université de Limoges, 2007

**[Oberste-Berghaus, 2005]**

J. Oberste-Berghaus, J.-G. Legoux, C. Moreau, « *Injection conditions and in-flight particle states in suspension plasma spraying alumina and zirconia nano-ceramics* », ITSC 2005, Dusseldorf, Germany, DVS, 2005, e-proceedings

**[Ohmori, 1991]**

A. Ohmori A., K. C. Park K. C., M. Inuzuka M., K. Inoue K., N. Iwamoto N., « *Electrical Conductivity of Plasma-Sprayed Titanium Oxide (Rutile) Coatings* », Thin Solid Films, 201, 1991, pp 1-8

**[Özikik, 1973]**

M. N. Özikik, « *Radiative transfer and interaction with conduction and convection* », New York : John Wiley and Sons, 1973, 575pages

**[Palik, 1998]**

W. J. Tropf, M. E. Thomas, « *Handbook of Optical Constants of Solids III* »

**[Papini, 1996]**

M. Papini, « *Study of the radiative properties of powdered and fibrous polymers* », Vibrational Spectroscopy, 11, 1996, pp 61-68

**[Patru, 2005]**

J. Patru , « *Modélisation du Développement des Contraintes Résiduelles au Sein de Dépôts Plasma de Zircone et d'Acier* », , thèse de doctorat de l'université de Limoges, 2005

**[Pawlowski, 1995]**

L. Pawlowski, « *The science and engineering of thermal spray coating* », (Pub.) John Wiley & Sons, 1995

**[Pawlowski, 2009]**

L. Pawlowski, « *Suspension and solution thermal spray coatings* », Surface & Coatings Technology, 203, 2009, pp. 2807-2829

**[Pederson, 2009]**

L. Pederson, P. Singh, X. Zhou, « *Application of vacuum deposition methods to solid oxide fuel cells* », Vacuum, 80, 2006, pp 1066-1083

**[Peelen, 1974]**

J. G. Peelen, « *Light scattering by pores in polycrystalline materials Transmission properties of alumina* », Journal of Applied Physics, 45, 1, 1974, pp 216-220

**[Pfender, 1989]**

E. Pfender, « *Particle behavior in thermal plasma* », Plasma Chem. Plasma Proc., 11, 4, 1991, pp. 529-543

**[Pfender, 1991]**

E. Pfender, J. Fincke, R. Spores, « *Entrainment of cold gas into thermal plasma jets* », *Plasma Chem. Plasma Proc.* », 11, (4), 1991, pp 529-543

**[Planche, 1995]**

M. P. Planche, « *Contribution à l'étude des fluctuations dans une torche à plasma : Application à la dynamique de l'arc et aux mesures de vitesses d'écoulement* », Thèse de Doctorat d'Université de Limoges, 1995, 140 p.

**[Planche, 1998]**

M. P. Planche, J. F. Coudert, P. Fauchais, « *Velocity Measurements for Arc Jets Produced by a DC Plasma Spray Torch* », *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 18, 1998, pp 263-283

**[Planche, 1998]**

M. P. Planche, R. Bolot, O. Landemarre O., C. Coddet, « *Comparison between Experimental and Numerical Results Obtained on In-Flight Particles Characteristics* », *Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference*, 25-29 Mai, Nice (France), C. Coddet (Ed.), ASM international (Pub.), 1998, pp.355-360

**[Planche, 2003]**

M.P. Planche, R. Bolot, C. Coddet, « *In-Flight Characteristics of Plasma Sprayed Alumina Particles: Measurements, Modeling, and Comparaison* », *Journal of Thermal Spray Technology*, 12, (1), 2003, pp 101-111

**[Planck, 1901]**

M. Planck, « *Distribution of energy in the spectrum* », *Annalen der Physik*, 52, 1901, pp 132.165

**[Potter, 1970]**

Potter J. F. « *The Delta Function Approximation in Radiative Transfer Theory* », *Journal of Atmospheric Sciences*, September 1970, 27, pp 943-949

**[Poulon, 2002]**

A. Poulon-Quintin, « *Comportement mécanique et microstructure de filaments céramiques alumine-zircone pour application à haute température* », thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2002

**[Qiao, 2013]**

J. H. Qiao, R. Bolot, H. Liao, P. Bertrand, C. Coddet, « *A 3D finite-difference model for the effective thermal conductivity of thermal barrier coatings produced by plasma spraying* », *International Journal of Thermal Sciences*, 65, 2013, pp 120-126

**[Ranz et Marshall, 1952]**

W. E Ranz, W. R. Marschall, *Chem. Eng. prog.*, 1952, pp 48-141

**[Rampon, 2008]**

R. Rampon, C. Filiatre, G. Bertrand, « *Suspension plasma spraying of YPSZ coating: Suspension atomization and injection* », *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 17 (1), 2008, pp. 105-114

**[Rampon, 2008]**

R. Rampon, O. Marchand, C. Filiatre, G. Bertrand, « *Influence of suspension characteristics on coatings microstructure obtained by suspension plasma spraying* », *Surface and Coatings Technology*, 202, 2008, pp 4337-4342

**[Rayleigh, 1878]**

Lord Rayleigh, « *On the instability of jets* », *Proc. London Math. Soc.*, 10, 1878, p 4-13.

**[Robin-Carillon, 2007]**

L. Robin-Carillon, « *Etude expérimentale et théorique de l'émission infrarouge de céramique à haute température : Application aux barrières thermiques* », thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, soutenue en 2007

**[Rommel, 1989]**

Guy Rommel, Techniques de l'ingénieur, date de publication : 10 août 1985

**[Rozenbaum, 1999]**

O. Rozenbaum , «*Etude de l'influence de la texture sur l'émissivité spectrale de matériaux poreux semi-transparentes à haute température*», Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, soutenue en 1999

**[Ruhl, 1968]**

R. C. Ruhl, «Cooling rates in splat cooling, Material science and engineering, 1, Elsevier Publishing Company, 1968, pp 313-320

**[Sampath1999]**

S. Sampath, X. Y. Jiang, J. Matejicek, A. C. Leger, A. Vardelle, « *Substrate temperature effects on splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings. Part I: Case study for partially stabilized zirconia*», Materials Science and Engineering A, 272, 1999, pp 181–188

**[Samsonov, 1973]**

G. V. Samsonov, «*The Oxide Handbook*», Institute of Problems in Materials Science, 1973

**[Schmidt, 2006]**

D.P. Schmidt, B.A. Shawa, E. Sikora, W.W. Shaw, L.H. Laliberte, «*Corrosion protection assessment of sacrificial coating systems as a function of exposure time in a marine environment*», Progress in Organic Coatings, 57, 2006, pp 352–364

**[Schutt,1974]**

J. B. Schutt, J. F. Arens, C. M. Shai, E. Strmberg, « *Highly reflecting Stable Painting White Paint for the Detection of Ultraviolet and Visible radiations*», Applied Optics, vol 13 n°10, 1974, pp 2218-2221

**[Seidell, 1917]**

A. Seidell, « *Solubility of inorganic and organic substances* », 1907

**[Seok, 2011]**

H. K. Seok, «*Characterization of plasma-sprayed Y2O3 coating and investigation of its visual aspect change*», Surface & Coatings Technology 205, 2011, pp 3341–3346

**[Sevostianov, 2004]**

I. Sevostianov, M. Kachanov, J. Ruud, P. Lorraine, M. Dubois, «*Quantitative characterization of microstructures of plasma-sprayed coatings and their conductive and elastic properties*», Materials Science and Engineering A, 386, 2004, pp 164-174

**[Seok,2011]**

Seok H. K, «*Characterization of plasma-sprayed Y2O3 coating and investigation of its visual aspect change*, Surface & Coatings Technology 205, 2011, pp 3341–3346

**[Shah, 1979]**

N.G. Shah. «*The computation of radiation heat transfer*». Thèse de doctorat de l'Imperial College of Science and Technology (London), soutenue en 1979

**[Shifrin, 1951]**

K. S. Shifrin, «*Scattering of light in a turbid medium*». Gostehteorizdat, Moscow, 1951

**[Springsteen, 1998]**

A. Springsteen, «*Standards for the measurement of diffuse reflectance – an overview of available materials and measurement laboratories*», Analytica Chimica, Volume 380, 1999, pp379-390

**[Stecura, 1976]**

S. Stecura, «*Two-Layer Thermal Barrier Coating for Turbine Airfoils— Furnace and Burner Rig Test Results*», National Aeronautics and Space Administration TM X-3425, 1976

**[Syed, 2002]**

A. A. Syed, P. Denoirjean, A. Denoirjean, B. Hannover, J. C. Labbe, P. Fauchais, «*Oxidation at Different Stages in Stainless Steel Coatings Developed by Air Plasma Spraying on Plain Carbon Steel* », Proceedings of the 7th European Conference of Thermal Spray, Juin, Strasbourg (France), P. Fauchais (Ed.), Begel House (Pub.), CD-Rom, 10 p

**[Synchrotron, 1976]**

Synchrotron Radiation as a new tool within photon-beam technology, *Vaccum*, 26, 4-5, 1976, 217 pages

**[Szabo, 2009]**

P. Szabo, J. Arnold, T. Franco, M. Gindrat, A. Refke, A. Zagst, A. Ansar, «*Progress in the Metal Supported Solid Oxide Fuel Cells and Stacks for APU*», ECS, SOFCXI, Vienne (Autriche), 2009

**[Taflove, 2005]**

A. Taflove, S. Hagness, «*Computational Electrodynamics*», 3ème éd. Artech House, 2005

**[Takahashi, 1999]**

M. Takahashi, M. Saitoh, K. Takaishi, J. Yokohama, T. Kawasaki, J. Sendai, in: E. Lugscheider, P.A. Kammer (Eds.), United Thermal Spray Conference, German Welding Society, Dusseldorf, Germany, 1999, 565–570

**[Tingaud, 2010]**

O. Tingaud, P. Bertrand, G. Bertrand, «*Microstructure and tribological behaviour of suspension plasma sprayed  $Al_2O_3$  and  $Al_2O_3$ -YSZ composite coatings*», *Surface and Coatings Technology*, (2010), doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.06.003

**[Tien, 1987]**

C. L. Tien, B. L. Drolen, «*Thermal radiation in particulate Media with dependent and independant scattering* », *Annual Review of numerical Fluid Mechanics and Heat Transfer*, 1, 1987, pp 1-32

**[Trelles, 2006]**

J.P. Trelles, E. Pfender, J. Heberlein, «*Multi scale element modeling of arc dynamics in a DC plasma torch* », *Plasma Chem. Plasma Process*, 26, 2006, pp 557-575

**[Tricoire, 2003]**

A. Tricoire, E. Legros, A. Vardelle, S. Ahmaniemi, P. Vuoristo, T. Mäntylä , «*On-Line Monitoring Assisted Spray Process Optimization of Thermal Barrier Coatings* », Proceedings of the 2003 International Thermal Spray Conference, Orlando (USA), C. Moreau, B. Marple, ASM International , 2003, pp 1213-1220

**[Tsipas, 2003]**

S.A.Tsipas, I.O.Golosnoy, T.W.Clyne, «*The effect of a high thermal gradient on sintering and stiffening in the top coat of a thermal barrier coating (TBC) system*», *Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology*, (Ed.) C.Moreau, B.Marple, (Pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2003, pp 1547-1552

**[Tului, 2003]**

M. Tului, «*Propriétés optiques d'oxydes et de borures obtenus par projection plasma sous différentes pressions*», Thèse de Doctorat de l'Université de Lille soutenue en 2003

**[Uny, 1986]**

G. Uny, «*Modélisation du transfert couplé rayonnement-convection au sein de matériaux poreux et identification de leurs propriétés radiatives : Application aux laines de verre*», Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, soutenue en 1986

**[Valette, 2007]**

S. Valette, G. Trolliard, A. Denoirjean, P. Lefort, «*Iron/wüstite/magnetite/alumina relationships in plasma coated steel: A TEM study*», *Solid State Ionics*, 178, 2007, pp 429-437

**[Van de Hulst, 1981]**

H. C. Van de Hulst , «*Light Scattering by Small Particles*», Deuxième Edition, Dover Publications Inc., New York, 1981, 470 pages

**[Vardelle M, 1993]**

M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, «*Spray parameters and particles behavior relationships during plasma spraying*», *Journal of Thermal Spray Technology*, 2, 1, 1993, pp.79-91

**[Vardelle, 2000]**

A. Vardelle, C. Moreau, P. Fauchais, «*The dynamic of deposit formation in thermal spray processes*», *MRS Bulletin*, 25, 2000, pp 32-37

**[Vardelle, 2001]**

M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, K. Li I., B. Dussoub, N.J. Themelis, « *Controlling Particle Injection in Plasma Spraying* », *Journal of Thermal Spray Technology*, 10, (2), 2001, pp 267-284

**[Wang, 2003]**

Z. Wang, A. Kulkarni, S. Seshpande, T. Nakamura, H. Herman, «*Effects of pores and interfaces on effective properties of plasma sprayed zirconia coatings*», *Acta Materialia*, 51, 2003, pp 5319-5334

**[Waterman 1971]**

P. C. Waterman, «Symmetry, unitarity, and geometry in electromagnetic scattering», *Physical Review D*, 3, 4 pp 825–839, 1971

**[Wavemetric, @]**

<http://www.wavemetrics.com/>

**[Vert, 2011]**

R. Vert, «*Réalisation par projection plasma d'un revêtement céramique adhérent sur un substrat métallique mince et de faible rugosité de surface : Approche originale par l'intermédiaire d'une sous-couche nanostructurée*», Thèse de doctorat de l'université de Limoges, 2011

**[Volakis, 1994]**

J. L. Volakis, A. Chatterjee, L. C. Kempel, «Review of the finite-element method for three-dimensional electromagnetic scattering», *Journal of Optical Society of America A*, 11, 4, 1994, pp 1422–1433

**[Volenik, 1999]**

K. Volenik, F. Hanousek, P. Chraska, J. Ilavsky , K. Neufuss , « *In-Flight Oxidation of High Alloy Steels during Plasma Spraying* », *Materials Science and Engineering*, A272, pp.199-206.

**[Vuttulainen, 2001]**

J. Vuttulainen, E. Hämäläinen, R. Hernberg, P. Vuoristo, T. Mäntylä, «*Novel method for in-flight particle temperature and velocity measurements in plasma spraying using a single CCD camera*», *J. of Thermal Spray Technology*, 10 (1), 2001, pp. 94-104.

**[Wand, 1991]**

G. X. Wand, E. F. Matthys, «*Modelling of heat transfer and solidification during splat cooling : Effect of splat thickness and splat/substrate thermal contact*», *International Journal of Rapid Solidification*, 1991

**[Waldbillig, 2009]**

D. Waldbillig, O. Kesler, «*Characterization of metal-supported axial injection plasma sprayed solid oxide fuel cells with aqueous suspension plasma sprayed electrolyte layers*», *Journal of Power Sources*, 191, 2009, pp 320-329

**[Wery, 1998]**

M. Wery, «*Dégraissage*», *Technique de l'ingénieur*, M1450, 1998

**[Wigren, 1988]**

J. Wigren, «*Grit blasting as surface preparation before plasma spraying*», *Surface & Coatings Technology*, 34, 1988, pp 101-108

**[Whitson, 1975]**

M. E. Whitson, «*Handbook of the Infrared optical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, carbon, MgO and ZrO<sub>2</sub>*», Aerospace Corporation, 1975

**[Yee, 1966]**

Yee K., «*Numerical solution of initial boundary value problem involving Maxwell's equation in isotropic media*», *IEEE Trans. Antennas Propagation*, 56, 1, 2008, pp 170-177

**[Yeh, 1964]**

C. Yeh, «*Perturbation approach to the diffraction of electromagnetic waves by arbitrarily shaped dielectric obstacles*», *Physical Review*, 135, 5A, 1964, pp 1193–1201

**[Yuan, 2008]**

J. Yuan, L. Yuan, H. He, K. Yi, Z. Fan, J. Shao, «*Influence of ZrO<sub>2</sub> in HfO<sub>2</sub> on reflectance of HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> multilayer at 248 nm prepared by electron-beam evaporation*», *Applied Surface Science*, 254, 2008, pp 4864–4867

**[Zeng, 2002]**

Y. Zeng, S. W. Lee, C. X. Ding, «*Plasma spray coatings in different nanosize alumina*», *Materials Letters*, 57, 2002, 495–501

**[Zhang, 2006]**

Q. H. Zhang, R. Du, J. H. Zhang, Q. B. Zhang, «*An investigation of ultrasonic assisted electrical discharge machining in gas*», *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 46, 12-13, 2006, pp 1582-1588

**[Zhang, 2008]**

C. Zhang, G. Zhang, S. Leparoux, H. Liao, C. Li, C. Li, C. Coddet, «*Microwave sintering of plasma-sprayed yttria stabilized zirconia electrolyte coating*», *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 2008, pp 2529-2538

**[Zhou, 2008]**

X.Y. Zhou, A. Pramuanjaroenkij, S. Kakaç, «*A Review on Miniaturization of Solid Oxide Fuel Cell Power Sources-I: State-of-The-Art Systems*», *Mini-Micro Fuel Cells*, 2008, pp 303-318

## Annexe A: Résolution de l'ETR par méthode matricielle

Associée à des conditions aux limites, la méthode matricielle permet de résoudre l'ETR en géométrie monodimensionnelle. La forme simplifiée de l'ETR en régime stationnaire selon l'axe x et en symétrie azimutale est rappelée ci-dessous :

$$\mu \frac{dL(x, \mu)}{dx} + L(x, \mu) = \frac{\omega}{2} \int_{-1}^1 L(x, \mu') \times P(\mu', \mu) \times d\mu'$$

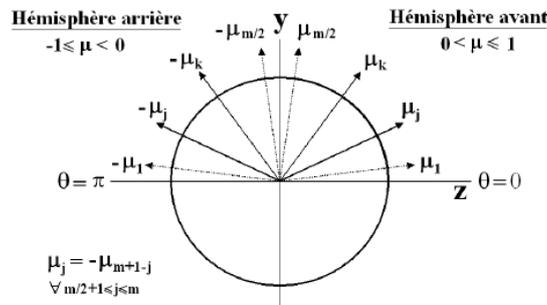
Les intégrales angulaires apparaissant dans l'ETR peuvent être remplacées par des quadratures numériques selon le principe suivant:

$$\int_{-1}^1 f(x) dx = \sum_{m=1}^M \omega_m f(x_m)$$

Soit appliquées à l'ETR :

$$\int_{-1}^1 L(x, \mu') \times P(\mu', \mu) \times d\mu' = \sum_{m=1}^M \omega_m L(x, \mu'_m) P(\mu'_m, \mu)$$

L'équation est ensuite discrétisée de manière angulaire et spatiale selon le principe de la **Figure A-1**.



**Figure A-1 : Schéma illustrant les discrétisations angulaires de la propagation du rayon lumineux au sein du matériau**

On obtient ainsi un système matriciel à résoudre du type :

$$\frac{dL_\lambda(x)}{dx} = A_\lambda L_\lambda(x)$$

où  $L_\lambda(x)$  est le vecteur dont les composantes sont les luminances selon les différentes directions  $\mu_j$ . On peut différencier les composantes des hémisphères avant et arrière :

$$L_\lambda(x) = \begin{bmatrix} L_\lambda^+(x) = [L_\lambda(x, \mathbb{Q}_j)]_{1 \leq j \leq m/2} \\ L_\lambda^-(x) = [L_\lambda(x, -\mathbb{Q}_j)]_{1 \leq j \leq m/2} \end{bmatrix}$$

Grâce aux hypothèses de symétries du problème, plusieurs simplifications peuvent être réalisées.

Pour  $1 \leq j \leq m/2$ , on a  $\kappa_\lambda(\mathbb{Q}_j) = \kappa_\lambda(-\mathbb{Q}_j)$ ,  $\sigma_\lambda(\mathbb{Q}_j) = \sigma_\lambda(-\mathbb{Q}_j)$ ,  $\beta_\lambda(\mathbb{Q}_j) = \beta_\lambda(-\mathbb{Q}_j)$

et pour  $1 \leq j, k \leq m/2$ , on a  $P(\mathbb{Q}_k, \mathbb{Q}_j) = P(-\mathbb{Q}_k, -\mathbb{Q}_j)$  ;  $P(\mathbb{Q}_k, -\mathbb{Q}_j) = P(-\mathbb{Q}_k, \mathbb{Q}_j)$ .

De plus, le choix d'une quadrature symétrique implique l'égalité des poids de part et d'autre du plan de symétrie.

A partir de ces hypothèses, la matrice  $A_\lambda$  caractéristique du milieu peut être réécrite sous la forme :

$$A_\lambda = \begin{bmatrix} A_\lambda^1 & A_\lambda^2 \\ -A_\lambda^2 & -A_\lambda^1 \end{bmatrix}$$

Le système obtenu est résolu par diagonalisation de la matrice  $A_\lambda$ . Cette méthode, développée par [Asllanaj, 2001], a l'avantage d'être stable numériquement et est très précise. Cette dernière consiste à résoudre de manière analytique le système différentiel linéaire homogène du premier ordre. La solution obtenue est alors de la forme :

$$L_\lambda(x) = K_\lambda \exp(A_\lambda \cdot x)$$

avec  $K_\lambda$  un vecteur constant déterminé à partir des conditions aux limites.

La résolution de ce système est rendu possible par les hypothèses de symétrie réalisées. En effet, dans le cas d'absence de symétrie des coefficients radiatifs, il n'est pas possible d'écrire le système à l'aide d'une matrice diagonalisable. Une méthode aux différences finies peut alors être utilisée pour résoudre ce problème. Le lecteur trouvera le détail de cette méthode dans les travaux de thèse de [Asllanaj, 2001].

## Annexe B: Caractérisations mécanique de l'alumine

B.1) OBJECTIF .....	254
B.2) PROTOCOLE EXPERIMENTAL .....	254
B.3) RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	255
B.4) CONCLUSIONS.....	256

### B.1) Objectif

L'objectif est de déterminer les propriétés mécaniques (module d'Young, sollicitations à rupture) d'un dépôt plasma d'alumine au moyen d'essais de traction. En effet, les prototypes échelle  $\frac{1}{4}$  autoportés apparaissent comme relativement fragiles et ces mesures vont permettre de déterminer si le substrat doit être conservé ou non afin d'améliorer la tenue mécanique du panneau.

### B.2) Protocole expérimental

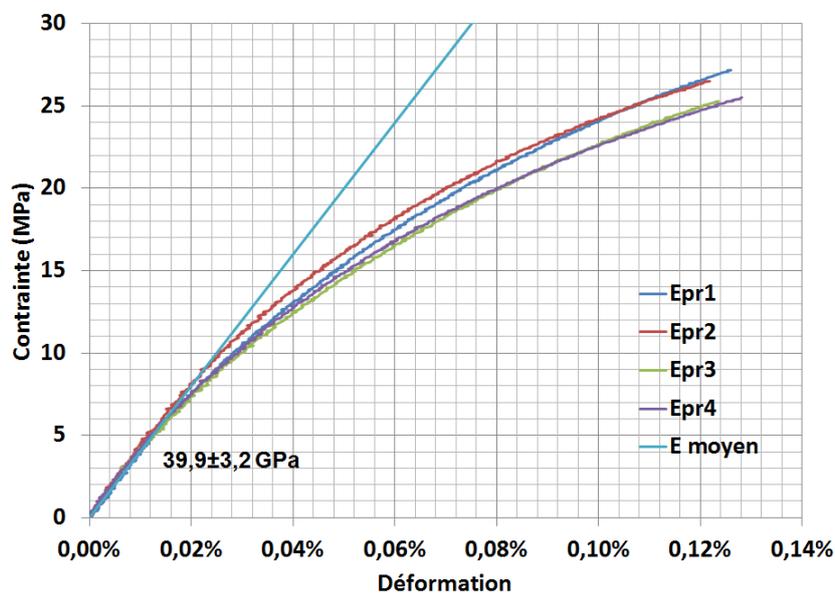
Les essais de traction sont réalisés à température ambiante sur le dispositif INSTRON 5866, équipé d'une cellule de charge de 500 N et de mors à serrage manuel, en imposant une vitesse de déplacement de 0,2 mm/min. La section utile  $S_0$  des 4 éprouvettes fournies est de  $9,79 \pm 0,04 \text{ mm}^2$ , pour une longueur utile de 30 mm. La contrainte axiale  $\sigma$  est proportionnelle à la charge appliquée  $F$  via la relation  $\sigma = F / S_0$ . La déformation axiale moyenne  $\epsilon$  est mesurée au moyen de deux jauges (J1 et J2) centrées sur chaque face (**Figure B-1**). Ces mesures sont réalisées par un ingénieur du laboratoire de mécanique du CEA Le Ripault.



***Figure B-1: Dispositif expérimental d'essai de traction sur une éprouvette d'alumine***

### B.3) Résultats expérimentaux

La **Figure B-2** représente l'évolution de la contrainte appliquée en fonction de la déformation locale jusqu'à rupture des éprouvettes. Quatre essais sur les cinq réalisés sont exploitables. Ces derniers essais sont reproductibles et le module d'Young du matériau est évalué à  $39,9 \pm 3,2$  GPa par régression linéaire sur la gamme [0-5 MPa]. Cette valeur est en accord avec la littérature. [Kovarik, 2003] fournit un module d'Young de 46 GPa pour l'alumine projetée plasma. Au-delà de 5 MPa, le comportement devient fortement non linéaire et la rupture se produit brutalement dans la zone utile pour une charge appliquée de  $257 \pm 11$  N. La déformation maximale fournie par les jauges est de  $0,12 \pm 0,01$  %, pour une contrainte de  $26,1 \pm 0,9$  MPa. Les résultats d'essais sont récapitulés dans le **Tableau B-1**.



**Figure B-2 : Courbes de traction du dépôt plasma d'alumine à  $T_{amb}$**

**Tableau B-1: Récapitulatif des résultats obtenus lors des essais de traction sur l'alumine projeté plasma**

Epr	S0 (mm <sup>2</sup> )	E (GPa)	$\epsilon_R$ (J1)	$\epsilon_R$ (J2)	$\epsilon_{Rmoy}$	FR (N)	$\sigma_R$ (MPa)
1	9,85	41,0	0,11%	0,15%	0,13%	268	27,2
2	9,75	43,5	0,13%	0,12%	0,12%	265	26,5
3	9,77	35,7	0,12%	0,12%	0,12%	247	25,3
4	9,77	39,6	0,13%	0,13%	0,13%	249	25,5
Moyenne	9,79	39,9	0,12%	0,13%	0,12%	257	26,1
Ecartype	0,04	3,2	0,01%	0,01%	0,00%	11	0,9

## **B.4) Conclusions**

Ces résultats font apparaitre le caractère cassant de l'alumine avec des taux de déformation à rupture très faibles ( $0.12\% \pm 0.1$ ). Pour ces raisons, le choix de laisser le revêtement sur son substrat en aluminium a été fait.

# Annexe C: Evolution de la réflectance de l'alumine et du spectralon après irradiation

## Sommaire

<b>C.1) OBJECTIFS .....</b>	<b>257</b>
<b>C.2) PROTOCOLE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>257</b>
C.2.1) NATURE DES ECHANTILLONS ANALYSES ET PRINCIPE DE LA MESURE .....	257
C.2.2) INSTALLATIONS UTILISEES .....	257
C.2.2.1) Exposition au rayonnement X.....	257
- Générateur 160 kV.....	257
- Installation ELSA.....	258
C.2.2.2) Exposition aux neutrons .....	258
- Installation Prospero .....	258
- Installation Sames .....	258
- Installation Caliban.....	258
<b>C.3) RESULTATS EXPERIMENTAUX.....</b>	<b>259</b>
<b>C.4) CONCLUSIONS .....</b>	<b>260</b>

## C.1) Objectifs

Au fur et à mesure des essais expérimentaux réalisés au sein du laser MégaJoule, le panneau sera impacté par des rayonnements X et neutroniques. Il est donc nécessaire de vérifier l'évolution des propriétés de réflexion des matériaux utilisés après irradiation. Les installations nécessaires à ces mesures sont situées au CEA Direction Ile de France et Valduc. Les irradiations et les mesures optiques réalisées dans le cadre de ces analyses sont sous-traitées à ces centres d'étude.

## C.2) Protocole expérimental

### C.2.1) Nature des échantillons analysés et principe de la mesure

Les échantillons irradiés sont la couche APS d'alumine, le revêtement bicouche d'alumine et le spectralon. La réflectance directionnelle hémisphérique de chaque échantillon est mesurée avant puis après chaque irradiation sur un spectrophotomètre 1050 Perkin Elmer.

### C.2.2) Installations utilisées

#### *C.2.2.1) Exposition au rayonnement X*

##### *- Générateur 160 kV*

Cette installation dispose d'une source X rayonnant à une énergie maximale de 160 keV. Les échantillons, positionnés à 50 cm de la sortie du générateur ( $I=25$  mA), reçoivent une dose

de 2.5 rad en continu pour un temps d'exposition de 2 minutes. Les mêmes échantillons sont irradiés à des doses successives de 10 Rad, 20 Rad, 30 Rad puis 30 Rad.

#### *- Installation ELSA*

Ce dispositif permet une irradiation X à impulsion (doses cumulées). L'impulsion électronique élémentaire est de 30 ps. Une macroimpulsion se compose d'un certain nombre d'impulsion (1000 dans notre cas) à une fréquence de 76 MHz.

Une mesure de dosimétrie révèle une dose de 0.66 rad/  $\mu\text{C}$  sur des échantillons placés à 2 m. Cette distance permet d'avoir un éclairage homogène.

Des courants Elsa de 200 et 1000  $\mu\text{C}$  permettent d'obtenir des doses respectives de 200 et 1000 rad.

La dosimétrie, placée avec les échantillons, a permis de mesurer que la dose reçue par les échantillons est seulement de 650 rad au lieu des 1000 rad prévus.

#### *C.2.2.2) Exposition aux neutrons*

##### *- Installation Prospero*

Cette installation permet de soumettre des matériaux à une fluence continue de  $5.10^{14}$  neutrons/cm<sup>2</sup>. L'énergie moyenne des neutrons est de 0,75 MeV.

##### *- Installation Sames*

Cet accélérateur de particule permet l'irradiation continue de matériaux ou composants à partir de neutrons de 2.5 Mev et 14 MeV. Les irradiations sont réalisées de manière continue.

##### *- Installation Caliban*

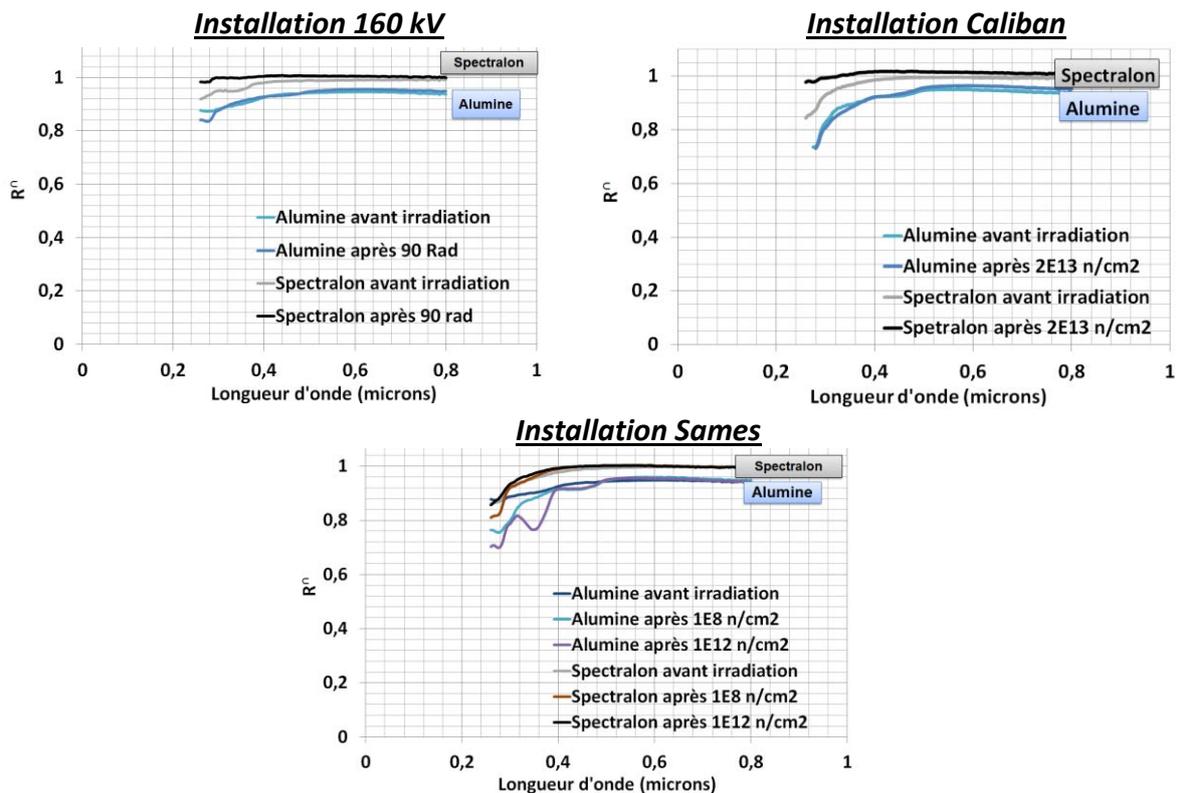
Cette installation permet l'irradiation de matériaux en délivrant une impulsion de neutrons d'énergie moyenne de 1,3 MeV. La fluence totale par impulsion peut atteindre quelques  $10^{14}$  neutrons/cm<sup>2</sup>.

**Tableau C-1: Récapitulatif des installations utilisées pour l'irradiation des échantillons**

Installation	Type de rayonnement	Energies des particules	Fluence (n/cm <sup>2</sup> )	Dose min/max (rad)	
<b>160 kV</b>	Continu	X	160 keV max	/	10/90
<b>Elsa</b>	Pulsé	X	18 MeV	/	75/1000
<b>Prospero</b>	Continu	Neutron	0.75 MeV	$10^{13}$ - $5.10^{14}$	330/16600
<b>Sames</b>	Continu	Neutron	14 MeV	$10^8$ - $10^{12}$	0.1/1000
<b>Caliban</b>	Pulsé	Neutron	1.3 MeV	$2.10^{12}$ - $2.10^{13}$	66/666

### C.3) Résultats expérimentaux

La **Figure C-1** présente certains résultats obtenus suite à l'irradiation des échantillons d'alumine et de Spectralon. La totalité des résultats est récapitulée [CEA interne]. Les échantillons notés « alumine » correspondent aux revêtements bicouche. La couche APS n'a pas été ajoutée pour ne pas surcharger les graphes. Sauf mention contraire, les observations réalisées sur le bicouche sont identiques pour la couche APS.



**Figure C-1: Evolution des propriétés de réflectance de l'alumine bicouche et du spectralon après irradiations X et neutroniques**

#### Irradiations X :

Il apparaît que les irradiations X (160 kV et Elsa) ont très peu d'influence sur les propriétés de réflectance de l'alumine. En effet, un écart de moins de 1% est à noter entre les mesures avant et après irradiation. En revanche, on observe une augmentation significative de la réflectance (de l'ordre de 5%) du Spectralon après irradiation dans le proche UV.

#### Irradiations neutroniques :

Après les irradiations au sein de Caliban et Prospero (neutrons de faible énergie, de l'ordre de 1 MeV), on observe de la même manière que pour les irradiations X très peu d'influence sur les propriétés optiques de l'alumine. Les spectres obtenus avant et après irradiation sont quasiment identiques. En revanche, pour le spectralon, on note une nouvelle fois une

augmentation de la réflectance dans le proche UV. Suite aux irradiations au sein de Sames (neutrons de haute énergie, 14 MeV), on observe une diminution de la réflectance dans le proche UV pour les fluences les plus élevées alors que celle du Spectralon n'est quasiment pas modifiée. Il est à noter que la réflectance de la couche APS n'est pas modifiée par ces irradiations. La diminution observée est donc dû à une modification au sein de la couche SPS.

#### **C.4) Conclusions**

Il apparaît que, contrairement au Spectralon, la réflectance de l'alumine n'est pas modifiée par les irradiations X et neutroniques de faible énergie. En revanche, pour les neutrons de haute énergie, des modifications pour les propriétés de réflectances du matériau d'alumine bicouche apparaissent dans le proche UV.

Ainsi, il est possible d'envisager une utilisation de l'alumine pour les tirs sans gain (pas de neutrons). Les mesures présentées ici devront être confirmées et l'influence de l'accumulation de doses (l'irradiation successive d'échantillons identiques devra être testée). Enfin, il serait intéressant de mener une étude pour observer les modifications engendrées par les neutrons de hautes énergies en termes de microstructure de la couche SPS et de sa phase cristallographique. Ces éléments pourraient expliquer la diminution de la réflectance observée après irradiation. Ces analyses n'ont pas été entreprises au cours de ce travail de thèse.

## Annexe D: Mesure de désorption d'échantillons d'alumine sur support aluminium

### Sommaire

B.1) OBJECTIF .....	261
B.2) PROTOCOLE EXPERIMENTAL .....	261
B.3) RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	262
B.4) CONCLUSIONS.....	263

### D.1) Objectif

La chambre du Laser MégaJoule étant placée sous vide ( $10^{-7}$  mmbar), il est nécessaire de quantifier le taux de désorption de l'alumine projetée plasma, c'est-à-dire de mesurer la quantité de gaz dégagée par la surface de ce matériau. En effet, des normes sont à respecter et les matériaux libérant des quantités de gaz importantes sous vide sont à proscrire pour limiter les temps de pompage lors de la mise sous vide de la chambre d'expérimentation.

### D.2) Protocole expérimental

#### D.2.1) Matériel

La cuve accueillant les échantillons est un bâti de désorption DN 200 normalisé (NF ISO 21360-1). Il se compose d'une chambre en inox 316L, séparée par un disque percé au centre d'un trou calibré de 10 mm. Une pompe primaire sèche Varian Triscroll 300, une pompe turbo moléculaire Alcatel 300 l/s et une pompe ionique Riber 200 l/s sont utilisées. La mesure de vide est effectuée par des jauges Pirani (Balzers TPR 018) pour le vide primaire et des jauges Penning (Balzers IKR 060) pour le vide secondaire. Les jauges Penning (à cathode froide) présentent une incertitude de mesure pouvant aller jusqu'à 25%, qui conduit à une incertitude du même ordre sur la mesure du taux de désorption. L'enregistrement des valeurs de pression est réalisé par un enregistreur numérique 20 voies Graphtec Minilogger GL820. Ces mesures sont sous-traitées au CEA de Saclay.

#### D.2.2) Principe de la mesure

Tout au long de la ligne de pompage, le flux gazeux est conservé. Ainsi, en notant  $Q_e$  le flux gazeux au niveau de l'échantillon,  $Q_c$  le flux gazeux au niveau du trou calibré et  $Q_p$  le flux au niveau du pompage, on a :

$$Q_e = Q_c = Q_p$$

Au niveau du trou calibré de forme cylindrique, le flux gazeux  $Q$  qui s'écoule est proportionnelle à la différence de pression à l'entrée  $P_1$  et à la sortie de la canalisation  $P_2$ . Le coefficient de proportionnalité  $C$  est appelé conductance du milieu :

$$Q = C \times (P_1 - P_2)$$

avec  $Q$  en  $\text{Pa.m}^3.\text{s}^{-1}$ ,  $P$  en  $\text{Pa}$  et  $C$  en  $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$

Pour un milieu constitué d'air à 20°C et pour une canalisation cylindrique de longueur  $L$  et de diamètre  $D$ , la conductance est donnée par :

$$C = 121 \frac{D^3}{L}$$

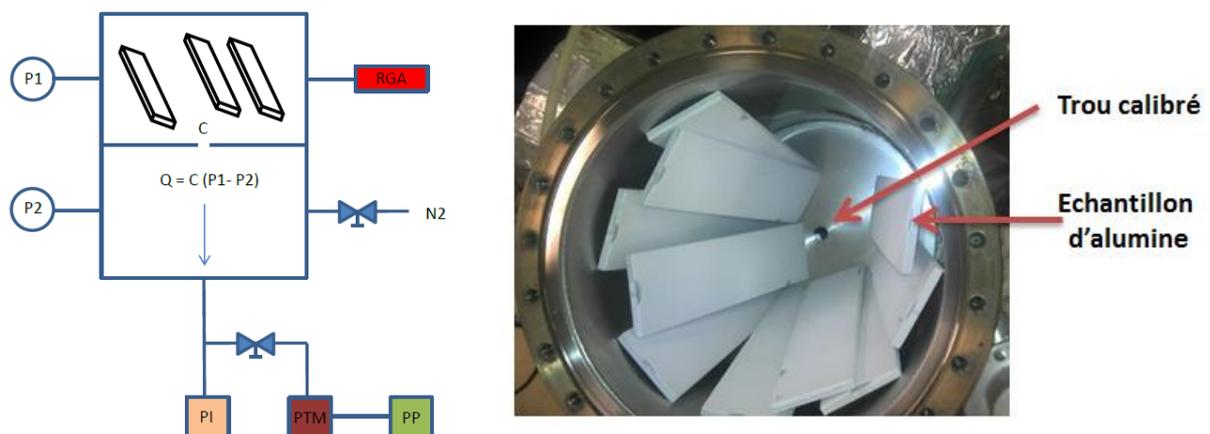
avec  $D$  et  $L$  en mètres et  $C$  en  $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$

Dans notre bâti, la valeur de la conductance de l'orifice est :  $C = 0.00583 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$

Il suffit donc de mesurer  $P_1$  et  $P_2$  pour connaître le flux gazeux au sein de l'enceinte.

Le taux de dégazage surfacique du matériau est obtenu en divisant par la surface totale du matériau.

Afin de tenir compte du dégazage des éléments constitutifs du matériau, une première mesure à vide est réalisée et le flux mesuré est soustrait à la mesure avec échantillons.

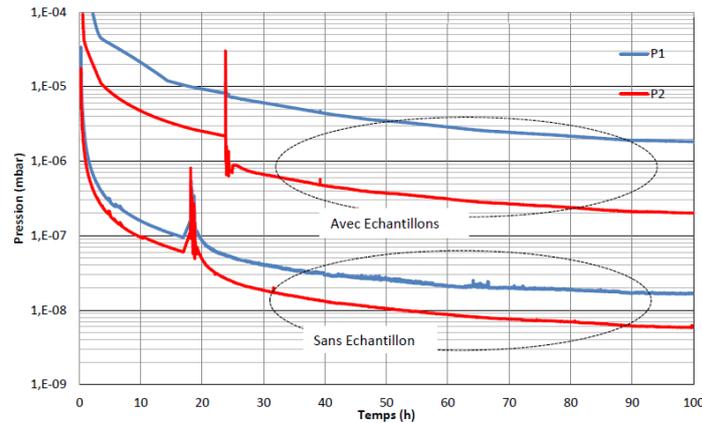


**Figure D-1: Schéma et photo du dispositif expérimental utilisé pour les essais de mesure de désorption sous vide**

### D.3) Résultats expérimentaux

Les tests sont réalisés d'une part sur des échantillons d'alumine bicouche sur substrat d'aluminium de 5 mm d'épaisseur et d'autre sur les échantillons d'alumine bicouche autoportés. Dans chaque cas, l'ensemble des échantillons introduit développe une surface de 0.24 m<sup>2</sup>.

La **Figure D-2** représente l'évolution des pressions P1 et P2 dans le bâti avec et sans échantillon en fonction du temps sur une durée de 100 h.



**Figure D-2 : Evolution de la pression en fonction du temps avec 10 Echantillons d'alumine sur support alu et sans échantillon**

On remarque que lorsque les échantillons sont introduits, les pressions P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub> ne descendent pas en dessous de la pression de 1.10<sup>-7</sup> mbar. Cette difficulté à descendre en pression témoigne d'un dégazage important de la porosité du matériau.

Ces mesures permettent de calculer les différents flux gazeux et d'en déduire le taux de dégazage surfacique noté  $\alpha$  exprimé en Pa.m.s<sup>-1</sup>.

**Tableau D-1 : Récapitulatif des résultats obtenus lors des essais de traction sur l'alumine projeté plasma**

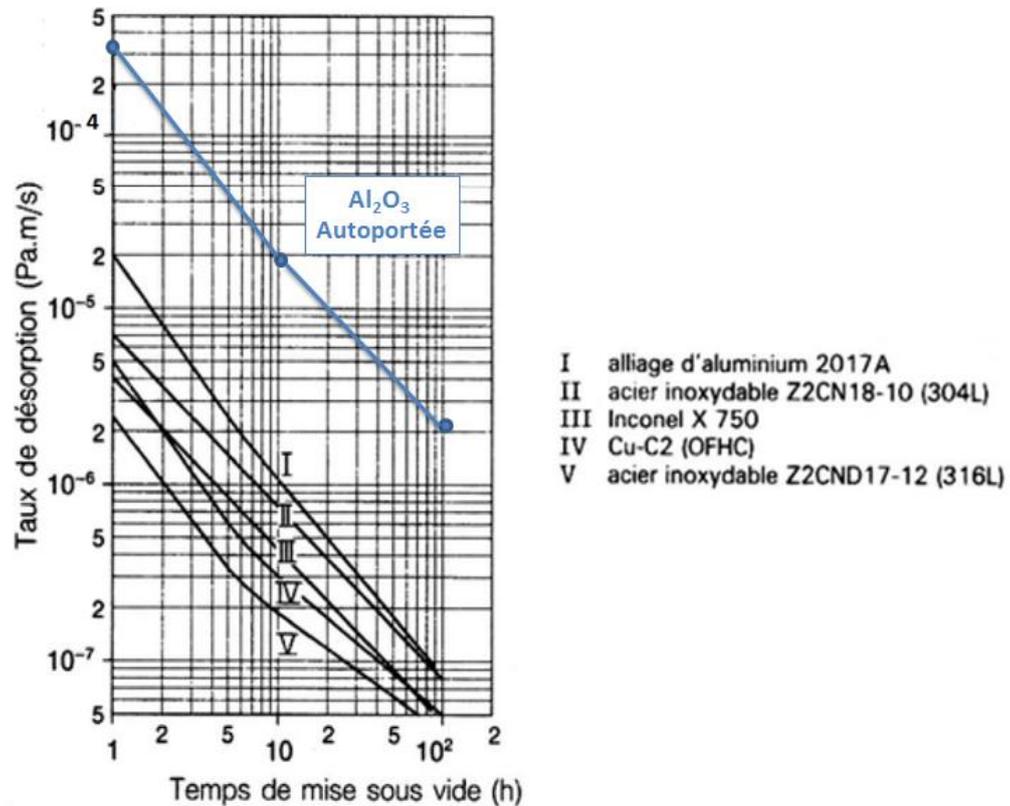
Durée	$\alpha$ (en Pa.m.s <sup>-1</sup> )	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sur substrat	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> autoportée
<b>1h</b>	5.9.10 <sup>-4</sup>	3.19.10 <sup>-4</sup>
<b>10h</b>	3.4.10 <sup>-5</sup>	1.8.10 <sup>-5</sup>
<b>100h</b>	3.3.10 <sup>-6</sup>	2.15.10 <sup>-6</sup>

Il apparait que les échantillons sur substrat aluminium possèdent un taux de dégazage surfacique légèrement supérieur. Ce résultat n'est pas surprenant car l'aluminium dégaze également. La porosité de l'alumine étant ouverte, la surface d'alumine en contact avec le vide influe peu sur le taux de dégazage.

#### D.4) Conclusions

Les matériaux testés présentent un taux de dégazage relativement important. Nous avons comparé les valeurs obtenues pour l'alumine projetée plasma à des valeurs obtenues pour d'autres matériaux dans la littérature [Rommel, 1989]. Si ce point s'avérait rédhibitoire pour

l'utilisation du matériau au sein du LMJ, certaines solutions existent pour fermer la porosité et limiter le dégazage (traitements laser de surface, traitements thermiques haute température...).



**Figure D-3: Comparaison des taux de dégazage de l'alumine projetée plasma et de matériaux métalliques**

## Annexe E : Résolution du transfert radiatif par la méthode de Monte Carlo

Lors de l'utilisation de la méthode de Monte Carlo, le rayonnement est représenté par des quanta d'énergie (paquets de photons). Cette méthode permet de modéliser et de suivre la propagation de ces quantas au sein d'un milieu semi-transparent. Lors de leurs parcours, les photons peuvent être émis, absorbés ou diffusés. L'ensemble des caractéristiques de la propagation est fixé de manière aléatoire, tout en respectant les propriétés radiatives du matériau considéré. Les photons se propagent jusqu'à ce qu'ils soient absorbés ou sortis du domaine de calcul. En considérant un très grand nombre de photons, il est possible d'évaluer par un traitement statistique les termes de densités de flux aux parois du milieu. Le lecteur peut se référer aux auteurs suivants pour de plus amples détails concernant le principe général de la méthode de Monte Carlo [Howell, 1992] ou [Modest, 1993].

Les quantas sont émis à la frontière du domaine de calcul. La surface considérée est découpée en éléments de surface élémentaire et la position du quantum émis est tirée selon une loi uniforme. Dans cette étude, le flux de photons est collimaté et la quantité d'énergie  $Q_{r,\lambda}$  ainsi transportée s'exprime par :

$$Q_{r,\lambda} = S\epsilon_\lambda\pi L_\lambda^0(T)\sin^2(\varphi_{max})$$

avec  $S$  la surface d'émission des photons,  $\epsilon_\lambda$  l'émissivité de la surface et  $\varphi_{max}$  l'angle maximal d'ouverture du cône d'émission.

L'énergie transportée par un quantum se définit par :

$$Q_\lambda = \frac{Q_{r,\lambda}}{N_{quanta}}$$

Afin de suivre l'évolution d'un quantum dans le milieu considéré, il est nécessaire de définir :

- la distance d'interaction, c'est-à-dire le libre parcours moyen effectué par un quantum selon une direction donnée
- les caractéristiques liées à l'absorption et la diffusion du quantum.

Dans la modélisation utilisée lors de ces travaux, la distance d'interaction  $S_\sigma$  est exprimée en fonction du coefficient de diffusion  $\sigma$  du milieu et la probabilité  $p(S_\sigma)$  pour que le quantum puisse parcourir une distance  $S_\sigma$  sans subir d'évènement est exprimée par :

$$p(S_\sigma) = \sigma \cdot \exp(-\sigma S_\sigma)$$

En considérant un milieu dont les propriétés radiatives sont homogènes, la distance d'interaction  $S_\sigma$  s'écrit :

$$S_\sigma = -\frac{1}{\sigma} \ln R_\sigma$$

avec  $R_\sigma$  une variable à la distribution uniforme appartenant à l'intervalle  $[0 ; 1]$ .

Si le matériau est hétérogène, la distance d'interaction est estimée par :

$$R_\sigma = \exp\left(-\int_0^{S_\sigma} \sigma ds\right)$$

Ainsi,  $S_\sigma$  représente la distance parcourue par le quantum sans être diffusé.

Le phénomène d'absorption est pris en compte de manière régulière sur la distance d'interaction  $S_\sigma$ . Lorsque le quantum a parcouru une distance  $\Delta s = s_{n+1} - s_n$ , (distance parcourue pour passer de la cellule  $n$  à la cellule  $n+1$ ), il est possible de relier l'énergie du quantum  $Q_{entrée}$  entrant et sortant  $Q_{sortie}$  par :

$$Q_{sortie} = \exp\left(-\int_0^{\Delta s} \kappa ds\right) Q_{entrée}$$

Le cas le plus simple à traiter est de considérer une diffusion isotrope pour laquelle la nouvelle direction de propagation est définie de manière aléatoire. Cependant, dans le cas d'un milieu à diffusion anisotrope, la nouvelle direction de propagation est conditionnée par la fonction de phase  $P(\theta)$ .

Le lecteur peut se référer aux travaux de [Collin, 2006] pour la validation de ce modèle et l'étude de sensibilité.

## Résumé

Ces travaux de thèse sont consacrés à l'élaboration de revêtement réfléchissant et diffusant par projection plasma d'arc soufflé. Par la sélection des paramètres opératoires et le contrôle de la microstructure des revêtements élaborés, la première partie de cette étude présente la mise en forme d'un revêtement bicouche (micro/nano-structuré) d'alumine possédant une réflectance supérieure à 90% sur la gamme UV-Visible. Le transfert nécessaire à la démonstration pour démontrer la faisabilité d'élaboration de pièces de plus grandes dimensions ( $0.25 \text{ m}^2$ ) a été entrepris et les différentes quantifications nécessaires en vue de l'insertion du matériau au sein du Laser Mégajoule sont réalisées. Dans une seconde partie et à partir de l'exploration de la microstructure des revêtements (par MEB, porosimétrie Hg, USAXS) et de leur physicochimie (par DRX, et fluorescence X), l'amélioration de la réflectance dans le proche UV par la couche nanostructurée est explicitée d'une part par la nature de la phase cristallographique moins absorbante et d'autre part par la présence en nombre de pores de faibles dimensions. De plus, la caractérisation des propriétés radiatives des revêtements par inversion de l'Equation du Transfert Radiatif a permis d'obtenir des éléments de compréhension des phénomènes d'interaction rayonnement/matière et de connaître la répartition spatiale du rayonnement diffusé. Enfin, une dernière partie a pour objectif de mettre en place les différents éléments nécessaires à la prédiction des propriétés optiques de revêtements mis en forme par projection plasma. Un modèle tridimensionnel a été proposé pour représenter numériquement la structure de chacune des couches micro- et nanostructurée à partir des analyses microstructurales. Le code de résolution des équations de Maxwell par méthode FDTD (Finite Difference Time Domain) a été validé et de premières simulations ont été réalisées.

**Mots-clés** : Projection plasma, alumine, propriétés optiques, équation du transfert radiatif, méthode FDTD

## Abstract

This study deals with the manufacturing of reflecting and scattering coatings by plasma spraying process. By the selection of operating parameters and the control of the coatings microstructure, the first part of this work presents the elaboration of a micro/nanostructured bilayer material in alumina with a reflectance up to 90 % in the near UV-Visible range of wavelength. The feasibility of larger pieces ( $0.25\text{m}^2$ ) is demonstrated and the different characterizations for inserting the material in the Laser MegaJoule are performed.

In a second part, from characterizations of the microstructure (by SEM, Hg Porosimetry, USAXS) and the chemical composition (DRX, X fluorescence), the improvement of the reflectance in the near-UV thanks to the nanostructured layer is explained, on the one hand, by the less absorbing crystallographic phase and, on the other hand, by the smaller and numerous pores. Moreover, the characterization of the radiation properties by the Radiation Transfer Equation inversion brings new elements for understanding the phenomena during radiation/porous media interaction and to determine the spatial repartition of the scattering radiation.

The aim of the last part is to set up the different tools which are necessary to compute simulations of plasma-sprayed coatings optical behavior. From the microstructure analysis, a tridimensional numerical representation of each layer is suggested. The resolution of Maxwell equations is performed by FDTD (Finite Difference Time Domain) method. The model is validated and some first simulations are realized.

**Keywords** : Plasma spray, alumina, optical properties, radiation transfer equation, FDTD method