

UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole Doctorale : Science – Technologie – Santé

Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle

Année : 2004

Thèse N° 26-2004

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue publiquement par

Sophie FAURE

Le 16 novembre 2004

*Etude de l'interaction rayonnement-matière
dans un milieu granulaire en vue de
l'application au procédé de frittage laser.*

Directeur de thèse : Pierre ABELARD

Jury :

M. Patrick ECHEGUT	Chargé de recherche CNRS, CRMHT, Orléans	Rapporteur
M. Dominique GREVEY	Professeur, LTm, Le Creusot	Rapporteur
M. Jean-Pierre BONNET	Professeur, GEMH, ENSCI, Limoges	Président
M. Jean-Claude LABBE	Professeur, SPCTS, Limoges	Examineur
M. Pierre ABELARD	Professeur, SPCTS, Limoges	Examineur
M. Jean-Marie GAILLARD	Professeur agrégé, GEMH, ENSCI, Limoges	Examineur

Remerciements

Je remercie la région Limousin et l'Europe pour avoir assuré le financement de mes travaux pendant trois ans.

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (SPCTS) et du Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes (GEMH), dans les locaux de l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI) de Limoges.

J'exprime ma gratitude à Monsieur Jean-François Baumard, professeur et directeur du SPCTS, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire ainsi qu'à Monsieur Christian Gault, professeur et directeur de l'ENSCI, pour m'avoir permis d'effectuer mes travaux à l'ENSCI.

Je remercie également Monsieur Jean-Pierre Bonnet, professeur et directeur du GEMH, de m'avoir accueillie dans son laboratoire et d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je prie Monsieur Pierre Abélard, directeur de cette thèse et professeur à l'ENSCI, de trouver ici l'expression de mes sincères remerciements, pour m'avoir guidée tout au long de cette étude et pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques et de ses conseils. Je le remercie aussi de la confiance qu'il m'a accordée lors de la rédaction de ce mémoire.

Je remercie aussi chaleureusement Monsieur Jean-Marie Gaillard, professeur agrégé à l'ENSCI, pour avoir participé à ce travail de recherche et pour son soutien. Je n'oublierai pas ses longues discussions sur divers sujets, scientifiques ou autres, toujours dans la bonne humeur.

Je tiens à remercier Monsieur Dominique Grevey, professeur à l'IUT du Creusot et à Monsieur Patrick Echegut, chargé de recherche CNRS au Centre de Recherche sur les Matériaux à Haute Température (CRMHT) à Orléans, pour avoir pris le temps de juger ce travail. En outre, Monsieur Patrick Echegut m'a permis de réaliser les mesures spectroscopiques sur mes échantillons de verre au sein du laboratoire CRMHT. Je lui en suis reconnaissante et le remercie, ainsi que toute l'équipe, pour leur aide et leur gentillesse.

A Monsieur Jean-Claude Labbe, professeur à l'université de Limoges, j'exprime mes remerciements pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude et pour sa participation au jury de ma soutenance.

Je remercie Madame et Monsieur Céline et Arnaud Hory de la société Cerlase et Messieurs François Reymondet et Patrick Teulet de la société Phénix Systems pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour mes travaux et par leur présence à ma soutenance.

Je remercie Céline et Arnaud Hory de m'avoir permis d'effectuer des essais laser à Cerlase lorsque je n'avais pas le montage laser à l'ENSCI.

Et je ne manquerai pas de dire merci à Monsieur Benoît Dupeyrat de la société Phénix Systems pour m'avoir dévoilé la technique de prototypage rapide au début de ma thèse ainsi que pour son amitié.

Je tiens à remercier également Monsieur Yvan Garnier de la société Ferro qui m'a fourni les frites de verre et les creusets, pour sa disponibilité et sa gentillesse.

Pour la caractérisation de mes échantillons par spectroscopie Mössbauer, je remercie Madame Béatrice Hannyer, professeur et directrice du Laboratoire Analyse de Spectroscopie et de Traitement de Surface des Matériaux (LASTSM) à Rouen, ainsi que Mademoiselle Béatrice Foulon pour sa grande disponibilité et son amitié.

J'associe à ces remerciements tous les membres de l'ENSCI, chercheurs, techniciens et personnels administratifs avec qui j'ai eu le plaisir de travailler.

Enfin, j'exprime un grand merci à mes parents, à ma sœur et toute ma famille, qui m'ont toujours encouragée et soutenue. Et je n'oublie pas tous mes amis de Paris, Rouen et Limoges qui par leur présence, même lointaine, m'ont apporté leur sympathie et leur réconfort. Je m'adresse en particulier à mes amis doctorants de l'ENSCI pour leur contribution à la bonne ambiance présente au laboratoire.

Sommaire

Sommaire

Introduction.....	1
Chapitre I : Généralités.....	5
I. Une technique de prototypage rapide : le frittage laser sélectif	5
II. Propagation des ondes dans la matière.....	8
III. Mécanismes d'absorption dans le domaine infrarouge-visible	12
III.1. Vibrations de réseau.....	13
III.2. Transitions électroniques	15
III.2.1. Théories associées aux transitions électroniques	15
III.2.2. Théorie du champ cristallin pour les ions multiélectroniques	19
III.2.3. Théorie du champ cristallin pour les éléments de transition 3d.....	20
III.2.4. Choix des éléments dopants.....	26
IV. Choix des matériaux	31
IV.1. L'alumine.....	31
IV.2. Le verre	32
IV.3. Les oxydes	34
V. Conclusion	34

Chapitre II : Etude expérimentale de l'indice optique complexe et interprétation des résultats.	37
I. Etude des matériaux massifs.....	37
I.1. Principe de la mesure.....	37
I.2. Description du dispositif expérimental.....	40
I.3. Elaboration des verres	41
I.4. Préparation des échantillons	42
I.5. Traitement des données	43
I.6. Résultats et discussion	44
I.6.1. Le verre non dopé.....	44
I.6.2. Les verres dopés	46
II. Etude des poudres.....	49
II.1. Analyse du phénomène	49
II.1.1. Modèle de Kubelka-Munk (N=2).....	50
II.1.2. Modèle de Lorenz-Mie Gouesbet (N=4).....	52
II.2. Etude expérimentale.....	54
II.2.1. Le spectromètre	54
II.2.2. Réalisation des mesures expérimentales	57
II.2.3. Essais préliminaires.....	58
II.3. Résultats et discussion.....	61
II.3.1. L'alumine et le verre non dopé.....	61
II.3.2. Les oxydes.....	63
II.3.3. Les verres dopés au fer.....	65
II.3.4. Les mélanges fritte F et oxyde de fer	66
III. Conclusion	67

Chapitre III : Simulations et comparaisons avec l'expérience.	70
I. Les éléments du modèle	70
II. Etude statistique	74
III. Comparaison des prédictions des modèles à 2 et 4 flux	76
IV. La simulation comme outil d'étude.....	84
IV.1. Influence de la taille des grains. Comparaison entre les prédictions des simulations et les déterminations expérimentales de K_o/S_o	84
IV.2. Etude de mélanges de poudres.....	91
IV.3. Etude de poudres enrobées	94
IV.3.1. Préparation des poudres enrobées.....	94
IV.3.2. Caractérisation des poudres enrobées	95
IV.3.3. Etude par spectrométrie	97
V. Conclusion	98

Chapitre IV : Effets thermiques de l'absorption de l'énergie.	102
I. Le laser	102
II. Répartition spatiale de l'énergie absorbée	103
III. Effets thermiques induits	107
III.1. Régime adiabatique.....	108
III.2. Différents mécanismes de pertes	111
III.2.1. Pertes par rayonnement.....	111
III.2.2. Pertes par conduction.....	114
IV. Influence de la température sur les paramètres.....	120
IV.1. Chaleur massique.....	120
IV.2. Conductivité thermique	121
IV.3. Coefficient de diffusion	122
IV.4. Indice optique d'extinction	122
V. Essais de frittage de l'alumine.....	125
V.1. Description du dispositif expérimental	125
V.2. Préparation des échantillons.....	125
V.2.1. Elaboration de la suspension.....	126
V.2.2. Dépôt par pulvérisation.....	126
V.3. Réalisation des essais laser	126
V.4. Résultats	127
V.4.1. Mélange alumine P172 non broyée + Fe ₂ O ₃	127
V.4.2. Enrobage et mélange alumine P172 non broyée + FeOOH.....	132
VI. Conclusion	136
Conclusion générale.....	137
Références bibliographiques	142
Annexe 1.....	145
Annexe 2.....	149

Introduction

Introduction

Des travaux menés à l'ENSCI sur le frittage laser en phase solide de poudres céramiques ont abouti à la réalisation d'équipements et à la création de deux entreprises : Cerlase pour le marquage 2D et Phénix Systems pour le prototypage rapide 3D.

Fondée en 1998, Cerlase combine le marquage laser et la décoration sur des substrats céramiques, vitreux et métalliques. L'avantage de ce procédé est de fritter une poudre minérale à une température supérieure à celle que peut supporter le substrat. Ce frittage est possible compte tenu de la rapidité du traitement thermique de quelques nanosecondes avec un faisceau laser de diamètre 80 μm .

Phénix Systems a créé en 1999 un équipement de prototypage rapide, Phenix 900, pouvant réaliser une pièce solide complexe par le procédé de frittage laser sélectif en phase solide de multiples poudres avec un laser YAG et sans aucun liant organique. La précision est d'environ $\pm 50 \mu\text{m}$ et le temps de réalisation d'une pièce est inférieur à 48 h. Phénix Systems commercialise des machines de frittage laser sélectif.

Le frittage induit la densification de la matière pulvérulente en la portant à haute température. Deux types de frittages sont à distinguer : le frittage en phase solide et le frittage en phase liquide. Dans les techniques laser classiques, l'action du laser sur la poudre conduit celle-ci à la fusion, ce qui crée une phase liquide importante qui, en refroidissant, se solidifie. Le but était d'arriver à fritter en phase solide en évitant la fusion du matériau, cet objectif a été atteint. Mais certains matériaux restaient encore difficiles à fritter, tel que l'alumine.

Il est apparu nécessaire, pour le développement de la technique de frittage laser, d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu. Pour cela, l'interaction laser/matière doit être étudiée, en particulier l'absorption et la réflexion du rayonnement par une poudre, ici dans le proche infrarouge. Il faut également prendre en compte la propagation de la chaleur. Il serait alors possible d'anticiper les résultats et d'appréhender certains paramètres, connaissant leur influence, afin de cerner le domaine de frittage d'une poudre.

Si les propriétés optiques d'un monocrystal ou d'un verre sans bulle (milieux homogènes) peuvent être décrites par la seule connaissance des indices de réfraction (n) et d'extinction (κ), il en va différemment d'un milieu hétérogène pour lequel la notion de diffusion devient importante. De nombreuses caractéristiques sont nécessaires pour définir les

propriétés optiques et thermo-radiatives d'un matériau et des paramètres supplémentaires interviennent dans la technique de frittage laser :

- les conditions extérieures : température et atmosphère ambiantes
- le laser utilisé : sa longueur d'onde d'émission
- les paramètres laser : la puissance du laser, la vitesse de balayage du laser, la vectorisation (intervalle entre les traits)
- les paramètres de la poudre : les paramètres intrinsèques à la poudre telles sa composition chimique, sa granulométrie, ses caractéristiques thermiques (conductivité thermique, chaleur spécifique)
- des paramètres expérimentaux : le mode de dépôt de la poudre sur le substrat et son compactage.

La première étape de l'étude est l'interaction entre le laser et la poudre, cette dernière doit absorber le rayonnement du laser. Ce phénomène se produit dans une certaine épaisseur. La deuxième étape est due aux effets thermiques, l'énergie continue de se propager. Nous en déduirons l'énergie absorbée dans la poudre et les possibilités de frittage.

Deux matériaux ont été choisis pour cette étude : une fritte de verre et l'alumine, car ce sont deux matériaux très utilisés par les entreprises Cerlase et Phénix Systems.

Le premier chapitre est consacré à la présentation du procédé de frittage laser sélectif en phase solide et des différents mécanismes d'absorption dans le domaine infrarouge-visible. Il s'achèvera sur la présentation des matériaux utilisés.

Le chapitre II concerne l'étude expérimentale de l'indice optique complexe des matériaux et les mesures effectuées sur des poudres. Ces derniers résultats seront traités à l'aide de modèles analytiques.

La simulation de Monte Carlo est présentée dans le chapitre III et va nous permettre d'étudier l'influence de divers paramètres.

Les effets thermiques font l'objet du chapitre IV.

Chapitre I

Chapitre I : Généralités.	5
I. Une technique de prototypage rapide : le frittage laser sélectif.....	5
II. Propagation des ondes dans la matière	8
III. Mécanismes d'absorption dans le domaine infrarouge-visible.....	12
III.1. Vibrations de réseau	13
III.2. Transitions électroniques.....	15
III.2.1. Théories associées aux transitions électroniques	15
III.2.2. Théorie du champ cristallin pour les ions multiélectroniques.....	19
III.2.3. Théorie du champ cristallin pour les éléments de transition 3d.....	20
III.2.4. Choix des éléments dopants	26
IV. Choix des matériaux.....	31
IV.1. L'alumine	31
IV.2. Le verre	32
IV.3. Les oxydes.....	34
V. Conclusion.....	34

Chapitre I : Généralités.

Le prototypage rapide est une méthode de fabrication de pièces en 3 dimensions par addition de matière. Ces 15 dernières années, principalement 4 considérations ont motivé le développement de diverses techniques de prototypage rapide aussi appelées "Solid Freeform Fabrication" SFF ou "Free-Form Fabrication", utilisées pour produire des pièces céramiques :

1- la plupart des techniques céramiques comme le pressage à sec ou l'injection nécessite de l'outillage (matrice, moule...) qui peut être coûteux pour la fabrication de prototypes ou les productions de faible quantité.

2- la fabrication conventionnelle de pièces céramiques de précision implique généralement de l'usinage au diamant coûteux. Elle peut provoquer des défauts au niveau des propriétés mécaniques et peut être difficile, surtout pour les petites pièces.

3- le besoin de techniques innovatrices se fait sentir pour produire des architectures spécifiques exigées pour obtenir des propriétés améliorées et/ou originales. En effet, il est maintenant évident que le seul contrôle de la microstructure n'est pas suffisant et que le contrôle de la structure de la pièce doit être effectué à différentes échelles, de la taille de la particule (microstructure) à la dimension macroscopique du composé (architecture), pour améliorer différentes propriétés et/ou pour présenter de nouvelles fonctions.

4- un quatrième point concerne une demande croissante en techniques de mise en forme pour produire des pièces miniaturisées avec une bonne définition dimensionnelle.

Dans ce chapitre, nous allons présenter une technique de prototypage rapide : le frittage laser sélectif. L'objectif étant d'améliorer le frittage laser, le chapitre se poursuivra par un rappel sur la propagation des ondes dans la matière et les différents mécanismes d'absorption dans le domaine infrarouge-visible. Il s'achèvera sur la présentation des matériaux utilisés dans cette étude.

I. Une technique de prototypage rapide : le frittage laser sélectif

Les procédés de prototypage rapide sont des technologies numériques employées pour fabriquer des pièces directement à partir d'un fichier de conception assistée par ordinateur

(CAO) sans outillage spécifique. Contrairement aux méthodes subtractives classiques (processus d'usinage), les méthodes de prototypage rapide sont des technologies additives avec l'addition et/ou la liaison de matériaux en couches pour former des objets. Ces techniques particulières ne sont pas intrinsèquement rapides et de nombreuses heures sont souvent nécessaires pour fabriquer une pièce en céramique, mais elles font gagner des semaines par rapport aux procédés classiques.

Les systèmes de prototypage rapide sont basés sur un procédé de mise en forme par couches (Figure 1) [CHA02]. D'abord, les données de CAO sont généralement converties en fichier de format .STL, qui constitue une interface standard entre les modèles à trois dimensions de CAO et le système de prototypage rapide. Le fichier .STL se compose de facettes de triangles qui décrivent le modèle en 3D par des fichiers CAO surfaciques. Puis, le modèle est découpé en tranches et les conditions (trajectoire, vitesse...) sont définies pour que le processus additif de matériau accumule les couches avec la forme appropriée dans une machine automatisée.

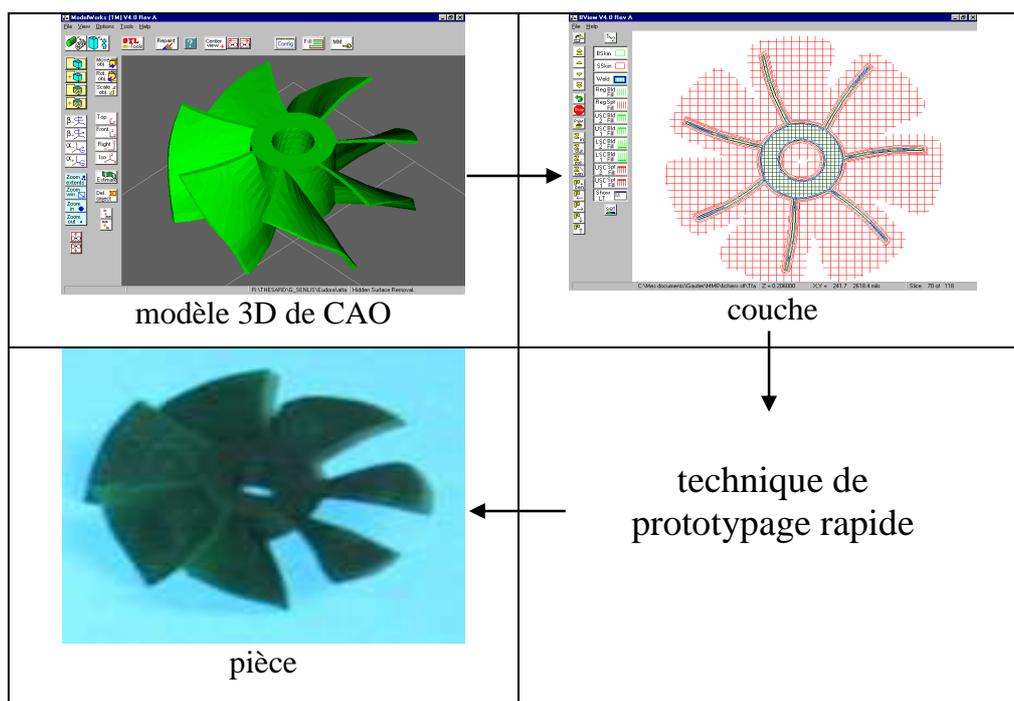


Figure 1 : Schéma d'un procédé de prototypage rapide.

Il existe plusieurs méthodes de prototypage pour la réalisation de pièces céramiques. Un bilan non exhaustif des différentes techniques de prototypage rapide est présenté dans l'annexe 1. Parmi ces techniques, celle qui nous intéresse est le frittage laser sélectif (Selective Laser Sintering), voir Figure 2.

II. Propagation des ondes dans la matière

La propagation des ondes électromagnétiques dans la matière est régie par les équations de Maxwell dans la matière ^[BOH83] :

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \vec{D} &= \rho & \operatorname{Rot} \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \operatorname{div} \vec{B} &= 0 & \operatorname{Rot} \vec{H} &= \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \end{aligned}$$

où \vec{j} (densité de courant) et ρ (densité de charge) sont les sources du champ, \vec{E} (resp. \vec{H}) le champ électrique (resp. magnétique), \vec{D} (resp. \vec{B}) l'induction électrique (resp. magnétique). La polarisation et l'aimantation de la matière sont caractérisées respectivement par les vecteurs \vec{P} et \vec{M} :

$$\vec{P} = \vec{D} - \epsilon_0 \vec{E} \quad \text{et} \quad \vec{M} = \vec{B} - \mu_0 \vec{H}$$

si $\epsilon_0 = 8,8510^{-12}$ SI et $\mu_0 = 1,25710^{-6}$ SI sont les perméabilités respectivement diélectrique et magnétique du vide.

Dans le cas d'un matériau diélectrique ($\vec{j}, \rho = 0$), para électrique isotrope :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}$$

où ϵ_r , grandeur sans dimension, est la permittivité relative du matériau. Les champs électrique \vec{E} et magnétique \vec{H} sont alors solutions de l'équation différentielle :

$$\Delta \vec{E} \text{ (ou } \vec{H}) = \epsilon_0 \epsilon_r \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E} \text{ (ou } \vec{H})}{\partial t^2}$$

Les ondes électromagnétiques se propagent dans un matériau diélectrique tout comme dans le vide. Seule est modifiée la vitesse de phase qui devient :

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0 \epsilon_r}} = \frac{c}{n}$$

si c est la vitesse de la lumière dans le vide ($\cong 3 \cdot 10^8$ m/s) ; $n = \sqrt{\epsilon_r}$ est appelée l'indice du matériau. Toute solution de cette équation différentielle peut s'écrire comme la superposition d'ondes monochromatiques planes élémentaires :

$$\vec{E} \text{ (ou } \vec{H}) = \vec{E}_0 \text{ (ou } \vec{H}_0) \exp(j\omega t - j\vec{k} \cdot \vec{r})$$

\vec{k} est le vecteur d'onde et s'écrit $k = 2\pi/\lambda = 2\pi\sigma$. ω est la pulsation liée à k par la relation : $\omega = \|\vec{k}\| v$. L'expression du champ peut se réécrire sous la forme :

$$\vec{E}(\text{ou } \vec{H}) = \vec{E}_o(\text{ou } \vec{H}_o) \exp\left[j\omega\left(t - \frac{n x}{c}\right)\right]$$

si x est l'abscisse le long du chemin de propagation, mettant bien en évidence le phénomène de propagation.

Le phénomène de polarisation diélectrique n'est pas instantané. Les équations étant linéaires, cela se traduit pour une onde monochromatique plane par un déphasage entre le champ électrique et l'induction électrique ou encore par une permittivité relative complexe $\bar{\epsilon}_r$ que l'on écrit traditionnellement sous la forme :

$$\bar{\epsilon}_r = \epsilon' - j\epsilon''$$

L'indice devient aussi une grandeur complexe :

$$\bar{n} = n - j\kappa \quad \text{avec} \quad \epsilon' = n^2 - \kappa^2 ; \epsilon'' = 2n\kappa$$

avec n l'indice de réfraction et κ l'indice d'extinction.

Il est possible de montrer (relations de Kramers-Kronig) ^[BOH83] que ces grandeurs sont fonctions de la pulsation ω (phénomène de dispersion).

L'expression de l'onde monochromatique plane élémentaire peut s'écrire :

$$\vec{E}(\text{ou } \vec{H}) = \vec{E}_o(\text{ou } \vec{H}_o) \exp\left[-\frac{\omega}{c} \kappa x\right] \exp\left[j\omega\left(t - \frac{n x}{c}\right)\right]$$

Ce déphasage se traduit par une atténuation de l'amplitude de l'onde. L'énergie transportée par l'onde étant proportionnelle au carré du module de l'amplitude, une partie de l'énergie est dissipée sous forme de chaleur. Dans l'application visée, ce paramètre κ est de première importance, car il conditionne l'échauffement du matériau.

Ainsi, la matière a un double effet sur la propagation de la lumière : tout d'abord, elle ralentit sa propagation. En effet, dans le matériau, la vitesse v de la lumière est égale à c/n . Un changement de vitesse au passage d'une interface se traduit par un phénomène de réflexion et de réfraction, associé à un changement de direction du rayon lumineux. L'indice de réfraction n est lié à la propagation du rayon. La matière a pour autre effet d'absorber la lumière. Après traversée d'une épaisseur x , l'intensité est diminuée d'un facteur exponentiel en $(-\kappa x)$. L'indice d'extinction κ est un paramètre primordial dans cette étude puisqu'il détermine l'absorption.

L'indice d'extinction κ est lié au coefficient d'absorption α par la relation ^[BOH83] : $\alpha = 4\pi\kappa\sigma$. En fonction de la valeur de son coefficient d'absorption α , un matériau peut se comporter de trois façons différentes vis-à-vis de ses propriétés optiques :

- α grand : le matériau est dit opaque lorsque le rayonnement incident est absorbé dans son voisinage immédiat. Les seules radiations qui quittent le milieu proviennent d'une couche mince, proche de la surface.

- α faible : lorsque le rayonnement ne subit aucune atténuation lors de sa propagation au sein du matériau, celui-ci est dit transparent.

- Dans le cas intermédiaire, le matériau est dit semi-transparent et le rayonnement peut parcourir une grande distance avant d'être absorbé.

Ces définitions, basées sur le coefficient d'absorption, indiquent l'aptitude d'un rayonnement à se propager ou non au sein du matériau homogène. Cependant, elles ne permettent pas de définir si un échantillon transmet. Pour cela, il est nécessaire de prendre en compte l'épaisseur du matériau. Ainsi, pour savoir si un rayonnement incident va être transmis ou totalement absorbé par un matériau, la connaissance de son coefficient d'absorption α et de son épaisseur e est indispensable. La loi de Beer-Lambert $T = \exp(-\alpha e)$ donne la fraction de l'énergie incidente qui est transmise au sein du matériau homogène et (αe) est l'épaisseur optique. C'est cette épaisseur optique qui permet de définir les zones d'opacité et de transparence :

- Si (αe) est très grand devant 1, le milieu est optiquement épais et la distance de pénétration (ou de propagation) du rayonnement est petite comparée aux dimensions du milieu. Le matériau est alors considéré comme opaque.

- Si (αe) est très petit devant 1, le milieu est optiquement mince et la distance de pénétration du rayonnement est grande. Le rayonnement peut alors traverser le matériau sans absorption significative et le matériau est dit transparent.

- La zone de semi-transparence se situe pour des épaisseurs optiques intermédiaires.

Par conséquent, l'opacité d'un matériau peut être définie soit par son inaptitude à propager le rayonnement et c'est la profondeur de pénétration $1/\alpha$ qui convient pour caractériser le milieu, soit par son inaptitude à transmettre le rayonnement, auquel cas c'est l'épaisseur optique (αe) qui doit être utilisée.

Prenons l'exemple d'un monocristal d'alumine d'épaisseur 0,5 mm. La Figure 3 montre sa transmissivité. Trois zones se distinguent sur le spectre de transmissivité : jusqu'à 1400 cm^{-1} , l'échantillon d'alumine est opaque (zone 1), à partir de 2350 cm^{-1} , il est transparent (zone 3) et entre 1400 et 2350 cm^{-1} , se trouve la zone de semi-transparence (zone 2).

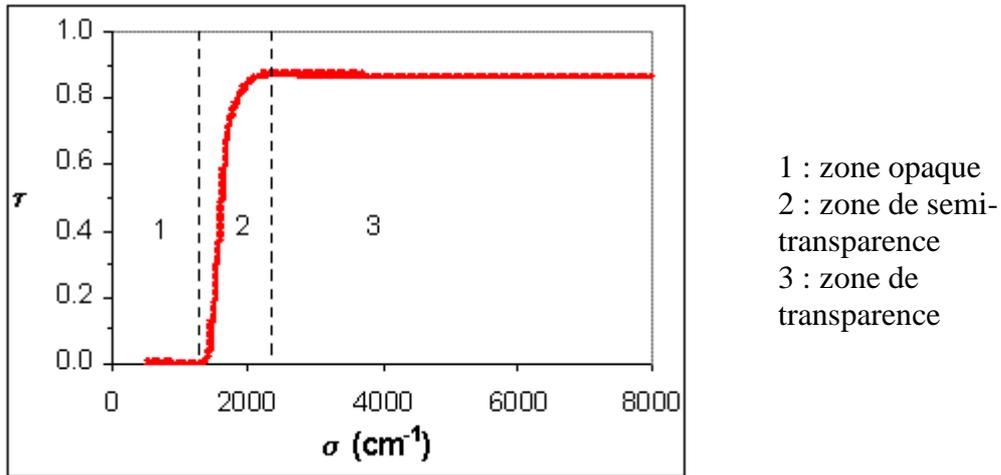


Figure 3 : Transmissivité d'un monocristal d' Al_2O_3 d'épaisseur 0,5 mm.

La Figure 4 présente ses indices d'extinction κ et de réfraction n . L'indice de réfraction n reste constant autour de 1,75.

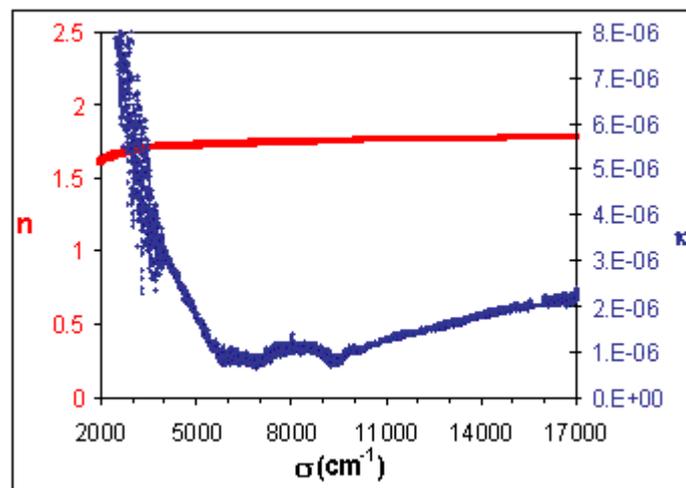


Figure 4 : Indices optiques n et κ d'un monocristal d' Al_2O_3 d'épaisseur 0,5 mm.

Choix de la longueur d'onde

Un laser CO₂ émet à une longueur d'onde de 10,6 μm (infrarouge moyen) soit 943,4 cm⁻¹ en nombre d'onde. A 943,4 cm⁻¹, l'alumine est opaque. Les transitions dues aux vibrations de réseau sont efficaces et l'absorption est très forte. Son indice d'extinction κ est très élevé, de l'ordre de 10⁻².

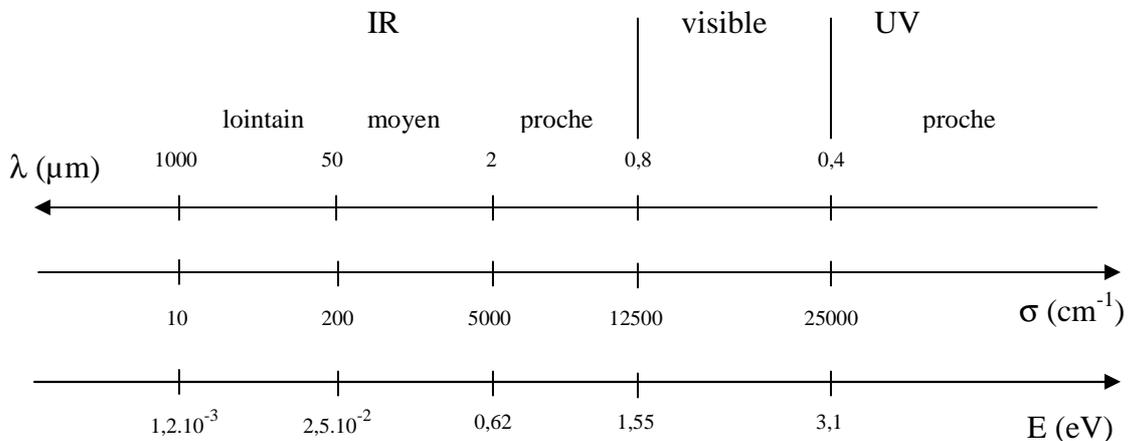
Un laser YAG dont la longueur d'onde d'émission est de 1,064 μm, soit 9400 cm⁻¹, émet dans le proche infrarouge où peu de transitions sont permises. A 9400 cm⁻¹, l'alumine est transparente et l'absorption est très faible, κ = 9.10⁻⁷ (Figure 4).

Toutefois, le choix entre ces deux lasers s'est porté sur le YAG, car il permet d'obtenir une meilleure résolution que le laser CO₂. De plus, avec le laser CO₂, l'absorption étant très forte, lorsque le faisceau laser passe sur la poudre, celle-ci va atteindre la fusion, au lieu d'être juste frittée.

Mais avec le laser YAG, l'absorption est très faible et insuffisante pour provoquer le frittage, il est donc nécessaire de l'augmenter. Pour cela, nous devons avoir recours à des dopants qui absorbent la radiation du YAG. Afin de déterminer les dopants à utiliser, il est indispensable de rappeler les différents mécanismes d'absorption qui peuvent intervenir.

III. Mécanismes d'absorption dans le domaine infrarouge-visible

L'absorption d'un rayonnement résulte des phénomènes de polarisation. Les mécanismes de polarisation de la matière sont multiples. Ils diffèrent suivant la longueur d'onde du rayonnement. Seuls les mécanismes concernant l'intervalle IR-Visible seront présentés.



III.1. Vibrations de réseau ^[HAD69, BIL82, GER83]

Dans l'infrarouge, soit pour une gamme de nombres d'onde allant environ de 10^4 cm^{-1} (ou en longueur d'onde de $1 \text{ à } 10^3 \text{ }\mu\text{m}$), les mécanismes de polarisation sont dus aux vibrations de réseau ou phonons. L'interaction de la composante électrique du rayonnement électromagnétique avec le moment dipolaire électrique induit engendre une absorption dans l'infrarouge. Les dipôles induits sont constitués d'ions de charges opposées.

- Le modèle le plus simple décrivant cette interaction est l'oscillateur amorti forcé de Lorentz. Le champ électrique E interagit avec les ions en les écartant de leur position d'équilibre. Il se forme alors des dipôles induits qui se comportent comme des oscillateurs harmoniques. Dans un modèle à une dimension, l'équation du mouvement du dipôle s'écrit :

$$\mu \frac{d^2x}{dt^2} + \mu \gamma \frac{dx}{dt} + \mu \Omega_0^2 x = e_T \mathbf{E}_{\text{eff}}$$

μ est la masse réduite, γ la constante d'amortissement, Ω_0 la fréquence propre de l'oscillateur, $\mu \Omega_0^2$ la constante de rappel, e_T est la charge portée par les ions, x le déplacement relatif des deux ions. \mathbf{E}_{eff} est le champ électrique effectif vu localement par le dipôle induit, il est proportionnel à E ($\mathbf{E}_{\text{eff}} = (1+\beta)E$).

La résolution de l'équation du mouvement combinée à l'expression du champ effectif et à celle de la polarisabilité permet d'exprimer la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$. Dans le cas général d'un matériau comportant n modes polaires, on obtient en sommant sur les n oscillateurs :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \frac{\Delta\epsilon_j \Omega_{j\text{TO}}^2}{\Omega_{j\text{TO}}^2 - \omega^2 + i\gamma_{j\text{TO}} \omega}$$

ϵ_∞ est la constante diélectrique à haute fréquence.

$\Delta\epsilon$ la force diélectrique est liée à l'éclatement entre les modes de vibration transverse optique et longitudinale optique et s'écrit :

$$\Delta\epsilon = \epsilon_\infty \frac{\Omega_{\text{LO}}^2 - \Omega_{\text{TO}}^2}{\Omega_{\text{TO}}^2}$$

L'expression de $\epsilon(\omega)$ constitue la relation classique de dispersion, dans laquelle chaque mode est caractérisé par trois paramètres : Ω_{TO} , $\Delta\epsilon$ et γ , que l'on peut étendre à un modèle à quatre paramètres : $\Omega_{\text{TO}}, \gamma_{\text{TO}}, \Omega_{\text{LO}}, \gamma_{\text{LO}}$ ^[GER83].

- L'étude des vibrations fondamentales, qui sont des mécanismes de premier ordre, n'est pas suffisante pour expliquer les absorptions liées aux phonons. En effet, des absorptions d'ordres supérieurs peuvent avoir lieu par combinaison phonon-phonon. L'énergie d'un phonon peut être relaxée par des processus anharmoniques impliquant au moins deux phonons. Ces processus multiphonons à 2 ou n phonons ^[BIL82] induisent une absorption faible comparée à celle due au premier ordre, mais cette contribution est prépondérante lorsqu'on est loin des processus de premier ordre (fréquences IR plus élevées).

Le comportement de l'absorption varie avec la température.

Le peuplement thermique de phonons s'écrit ^[GER83] :

$$n(\Omega) = [\exp(h\Omega/k_B T) - 1]^{-1}$$

Il est à l'origine de l'augmentation de l'absorption multiphonon avec la température. Le coefficient d'amortissement γ est remplacé par une fonction complexe, la self-énergie, qui exprime la dépendance en température et en fréquence du matériau : sa partie réelle décrit un glissement de fréquence sous l'effet de la température. Ce déplacement du pic d'absorption résulte de l'anharmonicité du réseau et s'ajoute à l'effet de la dilatation thermique qui écarte les atomes les uns des autres. Dans ce cas, la constante de force liant les atomes diminue, induisant un glissement des phonons vers les basses fréquences. Ces deux effets provoquent une diminution de la fréquence de vibration avec la température. Une conséquence du renforcement des processus multiphonons à haute température est, d'une part, l'augmentation des amortissements des phonons et, d'autre part, l'augmentation du coefficient d'absorption dans les zones dominées par les processus multiphonons.

La partie imaginaire de la self-énergie correspond au terme d'amortissement γ dans les modèles à 3 et 4 paramètres et dépend de la fréquence.

Le coefficient d'absorption s'écrit en fonction de la température :

$$\alpha(\nu, T) = \alpha(0) [n(\nu/2) + 1/2]$$

$n(\nu/2)$ désigne le peuplement thermique de phonons donné par la statistique de Bose-Einstein. Il dépend de la température et est à l'origine de l'augmentation de la contribution multiphonon et du coefficient d'absorption avec la température. Il en résulte un déplacement du seuil de transmission situé après le dernier phonon vers le visible.

- Vers le proche infrarouge, les seules bandes d'absorption liées aux vibrations de réseau sont dues aux hydroxyles (OH). En effet, la liaison OH vibre à une fréquence plus

élevée que les autres oscillateurs atomiques polaires. Par exemple, la silice montre des bandes hydroxyles à 3600 et 4400 cm^{-1} .

III.2. Transitions électroniques

Dans le visible et le proche infrarouge, soit pour une gamme de nombre d'onde allant environ de 10^4 à $2,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (ou de $\lambda = 1$ à $0,4 \mu\text{m}$), les mécanismes de polarisation sont dus à des transitions électroniques. La polarisation résulte de la distribution spatiale des électrons autour des noyaux. Le champ électrique génère une transition électronique vers un niveau excité avec apparition d'une polarisation induite.

Du proche infrarouge au proche ultraviolet, l'électron peut effectuer des transitions nécessitant des énergies de plus en plus grandes et il peut ainsi passer de l'état localisé à des états délocalisés de plus en plus éloignés par rapport au noyau auquel il est associé. En fonction des énergies mises en jeu, différentes théories permettent d'interpréter les absorptions dues aux transitions électroniques.

III.2.1. Théories associées aux transitions électroniques

a) Théorie du champ cristallin ^[MAR79]

Pour des énergies peu élevées, de l'ordre de l'électron-volt (proche IR-visible), les absorptions ont pour origines des transitions intraioniques : l'électron reste localisé sur l'atome auquel il appartient.

La théorie du champ cristallin permet de relier la structure du matériau à son spectre d'absorption et s'applique aux éléments ayant des couches d ou f incomplètes, soit à l'état atomique, soit dans un état d'oxydation positif stable. Elle décrit les conséquences des interactions du voisinage d'un ion métallique sur ses niveaux d'énergie orbitales. Les interactions entre le cation et les anions ou molécules dipolaires avoisinants, appelés ligands et assimilés à des charges ponctuelles négatives, sont considérées comme des forces purement électrostatiques. Les transitions électroniques s'effectuent dans les niveaux externes de l'ion (couches d pour les éléments de transition, couches f pour les lanthanides) et sont déterminées par la symétrie du champ électrostatique dans lequel se situe l'élément de transition ou le lanthanide.

Atome ou ion monoélectronique

Lorsque l'ion est au sein de la matière, ses proches voisins chargés forment un champ électrostatique dont l'action modifie l'énergie des orbitales d dégénérées. Les cinq orbitales d se divisent en deux groupes : les trois orbitales d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} dont les lobes se projettent entre les axes cartésiens et qui sont notées t_{2g} , et les deux orbitales d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$, notées e_g , dont les lobes sont dirigés selon les axes cartésiens. Le champ électrostatique n'est plus uniforme, cela entraîne une levée de dégénérescence des 5 orbitales d qui dépend du type, de la position et de la symétrie des ligands entourant l'ion de transition. Les coordinences les plus fréquentes sont octaédrique et tétraédrique.

Lorsque l'ion de transition se trouve au centre d'un octaèdre régulier, dont les sommets sont occupés par 6 ligands identiques situés sur les axes cartésiens, les électrons des orbitales e_g pointant vers les ligands subissent plus la répulsion coulombienne due aux ligands négatifs que ceux se trouvant dans les orbitales t_{2g} qui pointent entre les ligands. Les orbitales e_g sont alors déstabilisées et élèvent leur énergie contrairement aux orbitales t_{2g} stabilisées qui abaissent leur énergie par rapport au niveau de référence correspondant à l'ion libre.

Dans le cas d'un environnement tétraédrique de ligands, les électrons des orbitales t_2 sont plus repoussés que ceux se trouvant dans les orbitales e car ces dernières sont plus éloignées des ligands. Cela entraîne une inversion des niveaux d'énergie par rapport au champ octaédrique.

La différence d'énergie entre les orbitales d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} et d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$ est appelée éclatement du champ cristallin Δ ou $10Dq$. La conservation de l'énergie du système (règle du barycentre) implique que les énergies des orbitales sont les suivantes :

en champ octaédrique :

$$e_g : +3/5\Delta_o$$

$$t_{2g} : -2/5\Delta_o$$

en champ tétraédrique :

$$t_2 : +3/5\Delta_t$$

$$e : -2/5\Delta_t$$

Comme en champ tétraédrique aucune orbitale d ne pointe directement vers les ligands, la répulsion est plus faible et Δ_t est plus petit que Δ_o pour chaque ion de transition. La relation entre les deux paramètres s'écrit $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$ avec les cations, les ligands et les distances métal-ligand identiques dans les deux cas.

La Figure 5 montre cet éclatement énergétique. La stabilisation énergétique résultante est appelée énergie de stabilisation due au champ cristallin (ESCC).

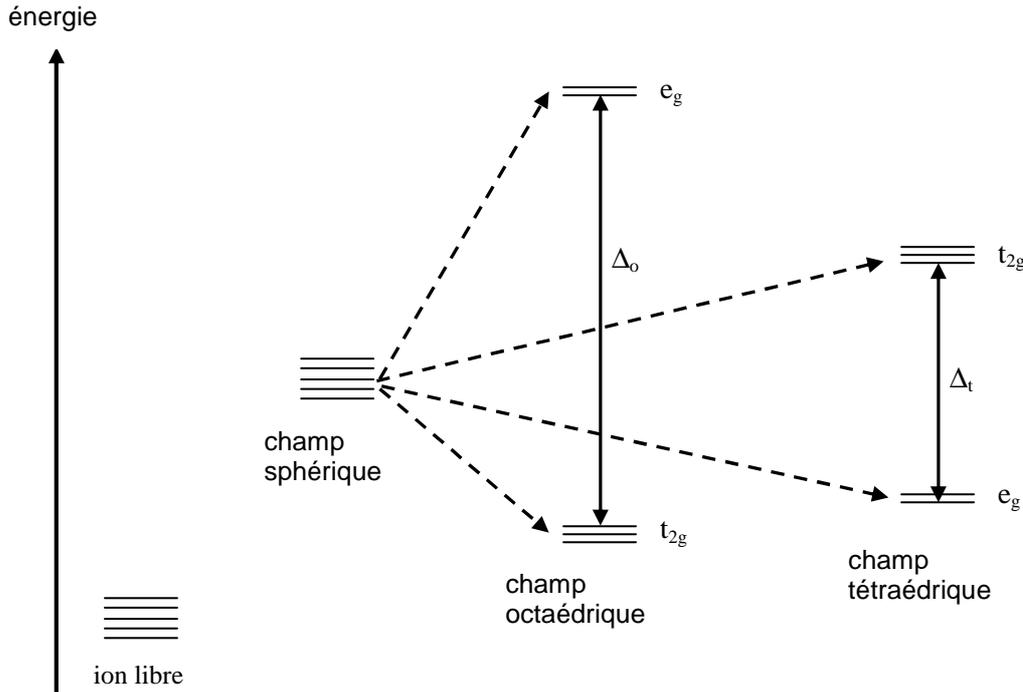


Figure 5 : Eclatement des niveaux d'énergie.

Atome ou ion polyélectronique

- ♦ Pour un atome ou un ion polyélectronique libre, trois champs sont prédominants :
 - le champ central (électrostatique) H_0
 - le champ de répulsion interélectronique (électrostatique) H_{ee}
 - le champ de couplage spin-orbite (magnétique) H_{LS}

Les forces du champ central sont les plus intenses, elles assurent la stabilité de l'édifice atomique. Chaque interaction suivante est traitée comme une perturbation superposée à l'interaction précédente plus forte. La détermination des différents niveaux d'énergie de l'ion passe par une succession d'approximations.

1- En première approximation, les électrons sont indépendants entre eux. L'hamiltonien décrivant l'état de la matière s'écrit :

$$H_0 = -\sum \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \sum \frac{Ze^2}{r_i}$$

où le premier terme décrit l'énergie cinétique de l'électron, le second terme, l'énergie potentielle déterminée par l'interaction coulombienne entre chaque électron i et le noyau; r_i représente la distance du noyau à l'électron i .

Cette première étape de détermination des niveaux énergétiques des électrons dans la matière donne, à l'aide des nombres quantiques n et l , les types d'orbitales atomiques et les configurations électroniques.

2- En deuxième approximation, l'approximation précédente est corrigée en ajoutant des termes liés aux interactions électrostatiques et magnétiques entre électrons. L'hamiltonien de l'ion libre s'écrit alors :

$$H_1 = H_0 + H_{ee} + H_{LS}$$

avec $H_{ee} = \sum \frac{e^2}{r_{ij}}$ l'interaction coulombienne entre les électrons i et j ; r_{ij} la distance

entre ces électrons; H_{LS} l'interaction magnétique spin-orbite.

3- La troisième approximation consiste à associer en premier H_{ee} ou H_{LS} à H_0 en fonction de leurs forces relatives :

- lorsque $H_{ee} \gg H_{LS}$, les moments cinétiques de spin des électrons (s_i) s'additionnent entre eux ainsi que leurs moments cinétiques orbitaux (l_i). Les niveaux d'énergie sont alors décrits par un schéma de couplage L-S de Russell-Saunders.

- lorsque $H_{LS} \gg H_{ee}$, les niveaux d'énergie sont décrits par un schéma de couplage j-j. Nous ne verrons pas ce cas.

En couplage L-S, l'état spectroscopique d'un atome ou ion libre est caractérisé par les nombres quantiques L , associé à la somme des moments cinétiques orbitaux des électrons de l'atome, et S , associé à la somme des moments cinétiques de spin des électrons; $2S+1$ désigne la multiplicité. Un niveau d'énergie atomique, ou terme spectral, s'écrit de la façon suivante :

$$^{(2S+1)} \mathbf{L}$$

Ce terme vient de l'interaction de Coulomb entre les électrons.

Pour désigner les niveaux multiplets résultant de l'interaction spin-orbite, le nombre quantique J associé au moment cinétique total de l'atome ($J = L + S = \sum j_i = \sum l_i + \sum s_i$) est rajouté au terme :

$$^{(2S+1)} \mathbf{L}_J$$

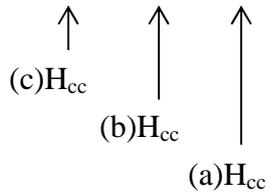
♦ Lorsque l'ion de transition se trouve dans un cristal, l'hamiltonien s'écrit

$$H = H_1 + H_{cc}$$

H_{cc} représente l'interaction de l'ion avec le champ cristallin.

La théorie du champ cristallin pour les ions multiélectroniques est développée dans le paragraphe suivant (III.2.2).

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{LS}$$



(a) : champ faible ; éléments 4f, 5f

(b) : champ moyen ; éléments 3d

(c) : champ fort ; éléments 4d, 5d

- Champ cristallin faible : $H_{ee} > H_{LS} > H_{cc}$

C'est le cas des ions 4f et 5f (terres rares et actinides). L'effet du champ cristallin est plus faible que les autres interactions (celles de l'ion libre); la levée de dégénérescence due au champ cristallin est de l'ordre de $50-400 \text{ cm}^{-1}$. Il se forme d'abord, à partir des configurations électroniques, les termes et les états multiplets, et vient ensuite l'effet du champ cristallin sur les multiplets.

- Champ cristallin moyen : $H_{ee} > H_{cc} > H_{LS}$

C'est le cas des ions 3d. L'effet du champ cristallin est plus faible que l'interaction coulombienne, mais plus forte que l'interaction spin-orbite; la levée de dégénérescence due au champ cristallin est de l'ordre de $10000-20000 \text{ cm}^{-1}$. Le champ cristallin agit sur les termes de l'ion libre, en donnant des nouveaux termes correspondant aux représentations irréductibles des groupes de symétrie.

- Champ cristallin fort : $H_{cc} > H_{ee} > H_{LS}$

C'est le cas des ions 4d et 5d. L'effet du champ cristallin est plus fort que l'interaction coulombienne, il agit alors directement sur les configurations électroniques.

Le laser YAG utilisé émettant vers 10000 cm^{-1} , pour que des transitions se produisent par absorption de ce rayonnement, le champ cristallin doit être moyen. Les ions de transition 3d sont donc les plus appropriés pour absorber le rayonnement du laser YAG.

Nous allons donc développer la théorie du champ cristallin pour les éléments de transition 3d.

III.2.3. Théorie du champ cristallin pour les éléments de transition 3d

Le nombre d'électrons dans un atome, répartis dans les niveaux électroniques, détermine une configuration électronique (H_0). Suite à l'interaction coulombienne entre les

électrons (H_{ee}), celle-ci se transforme en termes spectraux ^{2S+1}L (états fondamental et excités). Au nombre quantique $L=1, 2, 3, \dots$ correspondent les niveaux S, P, D... Le terme de l'état fondamental et l'ordre des termes des niveaux multiplets sont déterminés par les règles de Hund. L'état fondamental est caractérisé par :

1. la multiplicité $(2S+1)$ maximale, autrement dit, le nombre d'électrons célibataires maximal.

2. pour une multiplicité donnée, la valeur de L maximale.

En utilisant ces règles, on détermine le terme atomique fondamental pour les configurations électroniques de d^0 à d^{10} en symétrie sphérique (Tableau 1).

configuration	S	L	Terme atomique fondamental
d^0, d^{10}	0	0	1S
d^1, d^9	1/2	2	2D
d^2, d^8	1	3	3F
d^3, d^7	3/2	3	4F
d^4, d^6	2	2	5D
d^5	5/2	0	6S

Tableau 1 : Termes atomiques fondamentaux.

Puis le champ cristallin intervient et les termes spectraux S, P, D... soumis à un champ électrostatique non uniforme se scindent en plusieurs niveaux désignés par les types de symétrie $A_1, A_2, B_1, B_2, E, T_1, T_2, \dots$. Les notations A, E, T désignent l'état de dégénérescence des différents niveaux, respectivement simplement, doublement, triplement dégénérés.

Le Tableau 2 indique les différents niveaux énergétiques d'un ion en champ octaédrique ou tétraédrique.

Termes spectraux de l'ion libre	Niveaux dans un champ octaédrique et tétraédrique
S	A
P	T
D	E + T
F	A + T + T
G	A + E + T + T
H	E + 2T + T

Tableau 2 : Eclatement des termes fondamentaux d'un ion dans un champ octaédrique ou tétraédrique.

Après la détermination qualitative de l'éclatement des termes dans un champ cristallin, une estimation quantitative des séparations entre les niveaux énergétiques peut être décrite à l'aide de quelques paramètres.

III.2.3.1. Paramètres du champ cristallin

$$\begin{array}{cccc}
 H = H_0 + H_{ee} + H_{cc} + H_{LS} & & & \\
 \downarrow & \downarrow & \downarrow & \\
 B, C & Dq & \xi &
 \end{array}$$

a) Paramètres de Racah B et C

Les paramètres de Racah B et C gouvernent la séparation des termes due à la répulsion coulombienne des électrons (H_{ee}). Les énergies des termes de l'ion libre sont représentées par des équations simples à l'aide de B et C. La relation entre ces deux paramètres est généralement proche de $C = 4B$. Pour un cristal, les valeurs de B et C de l'ion libre sont souvent conservées (comme dans les diagrammes de Tanabe-Sugano). Les valeurs de B et C dans un cristal mesurées à partir des spectres d'absorption sont plus petites que celles de l'ion libre. En effet, alors que, dans l'ion libre, B et C sont uniquement une mesure de la répulsion interélectronique, dans le cristal, ils mesurent aussi la covalence des liaisons avec les ligands. Plus une liaison est covalente, moins B est assimilable à celui de l'ion libre. L'état de covalence de la liaison dépend des ligands qui sont rangés en fonction de B décroissant selon la série néphélauxétique : $F > O^{2-} > Cl^- > Br^- > S^{2-} > I^-$. Les matériaux étudiés sont des oxydes, ainsi les valeurs de B dans le cristal ne sont pas éloignées de celles de l'ion libre.

Les interactions interélectroniques dépendent de la taille de l'ion (taille de l'orbitale 3d) : plus sa taille est grande, plus les électrons sont éloignés les uns des autres et leur répulsion faible. Ainsi, B et C diminuent :

- lorsque le degré d'oxydation diminue
- de la première à la troisième série de transition
- du premier au dernier ion dans une même série

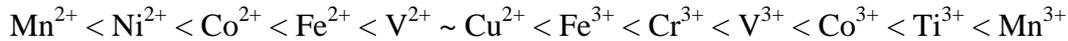
b) Paramètre du champ cristallin Dq

Dq ($\Delta = 10Dq$) désigne la force du champ cristallin et détermine l'éclatement des termes par le champ cristallin (H_{cc}).

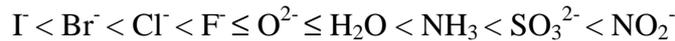
La valeur du paramètre de champ cristallin Dq varie en fonction de différents facteurs.

- Dq augmente avec la charge de l'ion central par suite d'une diminution de l'effet d'écran des électrons (Dq est plus grand pour M^{3+} que pour M^{2+}).

- Dq dépend de la nature du cation central : au sein d'une même colonne, Dq augmente lorsque Z croît (Dq (3d) < Dq (4d)) et suivant la série spectrochimique suivante :



- Dq dépend de la nature des ligands. Ces derniers peuvent être classés en fonction de Dq croissant selon la série spectrochimique suivante :



- Dq croît lorsque la distance interatomique entre le métal de transition et le ligand décroît.

- Dq dépend de la symétrie du polyèdre de coordination des ligands entourant l'ion métallique. Les paramètres de champ cristallin dans un environnement octaédrique, tétraédrique et cubique sont reliés par les facteurs suivants : $Dq_t = -4/9 Dq_o$ et $Dq_c = -8/9 Dq_o$, le signe moins indique que l'ordre des deux groupes d'orbitales d est inversé dans les deux coordinences considérées.

c) Paramètre de couplage spin-orbite

ξ est le paramètre de couplage spin-orbite et détermine les éclatements des niveaux de l'ion dans le cristal dus à l'interaction entre les moments d'orbitale et de spin de l'ion (H_{LS}).

III.2.3.2. Diagrammes de Tanabe-Sugano

Les diagrammes de Tanabe-Sugano représentent les énergies des niveaux (unité E/B) en fonction du paramètre de champ cristallin $10Dq$ (unité Dq/B) pour des valeurs de B et C données. Le terme fondamental coïncide avec l'axe horizontal et les autres termes de l'ion libre sont placés sur l'axe vertical.

Pour un champ cristallin fort, on a $Dq/B \gg 1$, les sous-niveaux résultant des configurations électroniques sont bien séparés. Dans les champs cristallins faibles, ils se mélangent.

Les transitions de l'état fondamental à un état excité suivent des règles de sélection.

III.2.3.3. Les règles de sélection

Les transitions électroniques obéissent aux règles de sélection suivantes :

- Règle de spin :

Les transitions électroniques entre états de même multiplicité telles que $\Delta S = 0$ sont permises. Celles modifiant le nombre de spins électroniques non appariés sont interdites dans l'ion libre et n'apparaissent que faiblement intenses dans l'ion coordonné. Elles sont dites interdites de spin.

- Règle de Laporte :

De même, les transitions électroniques entraînant une redistribution des électrons dans une même couche quantique sont interdites, elles sont dites interdites d'orbite. Il faut $\Delta L = \pm 1$. Il apparaît que, dans certaines conditions, les règles de sélection d'orbite peuvent être transgressées. Si l'environnement de l'ion est dépourvu de centre de symétrie, les orbitales d et p (ou f) de l'ion libre peuvent se combiner. Ceci permet donc à une transition interdite de se réaliser, son intensité étant proportionnelle au degré de « mélange » de d et de p. Un autre mécanisme moins efficace peut intervenir pour autoriser les transitions interdites. Il met en jeu des vibrations moléculaires : des vibrations d'origine thermique par exemple. L'ion métallique est écarté de sa position d'équilibre ce qui permet une combinaison des orbitales d et p et donc une éventuelle transition électronique.

III.2.3.4. Caractéristiques des bandes d'absorption

L'intensité des bandes d'absorption dépend de plusieurs facteurs.

- Pour les ions de transition de la première série, les bandes interdites sont environ 100 fois moins intenses que les autres.

- La symétrie du site de l'élément de transition a une influence directe sur l'intensité des absorptions. Dans les coordinences sans centre de symétrie, par exemple tétraédrique, les règles de transition peuvent être transgressées suite au mélange des orbitales 3d avec les 4p du métal ou avec les p du ligand. Les absorptions issues de tels mélanges sont intenses ($\epsilon \cong 10^2$ - 10^3 l.mol⁻¹.cm⁻¹). Les transitions permises présentent un coefficient ϵ beaucoup plus grand, de l'ordre de 10^3 - 10^4 l.mol⁻¹.cm⁻¹

- Dans les coordinences octaédriques ou avec centre de symétrie, le mélange d'orbitales ne peut avoir lieu dans des conditions normales. On peut en déduire que l'intensité des transitions d-d à température ambiante est plus élevée en coordinence tétraédrique que

octaédrique. Angell ^[ANG76] et Calas estiment à 10 le rapport des intensités entre les deux types de sites dans le cas du Co^{2+} .

Sous l'effet de la température, les vibrations thermiques peuvent supprimer le centre de symétrie dans une coordinence octaédrique et occasionner de nouvelles transitions, ce qui est à l'origine d'une plus grande sensibilité des sites octaédriques aux variations de températures ^[WON76]. De telles transitions peuvent être observées, mais avec une intensité faible ($\epsilon \cong 10 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

- Il est fréquent que des distorsions apparaissent dans les sites de coordinences. Une déformation spontanée du réseau induit un accroissement de stabilisation d'énergie : c'est l'effet Jahn Teller. Ces distorsions se produisent lorsque les orbitales e_g sont remplies de façon dissymétrique et ne concernent donc que certains éléments de transition (ex : Mn^{3+} , Cr^{2+} , Ni^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+}). Ceci est schématisé Figure 7 dans le cas d'une elongation ou d'une compression de l'octaèdre selon un de ses axes.

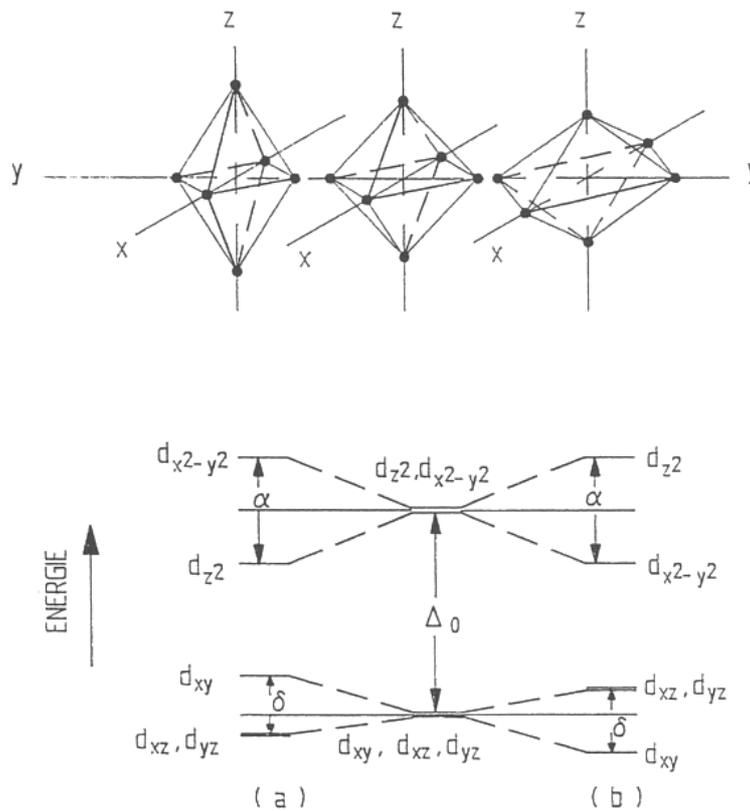


Figure 7 : Arrangement des ligands et niveaux d'énergie relatifs des orbitales d d'un métal de transition en site octaédrique distordu : distorsion quadratique suivant l'axe z. ^[BUR70]

(a) elongation (b) compression de l'octaèdre

Ces distorsions entraînent une levée de dégénérescence des niveaux t_{2g} et e_g . L'énergie des sous-niveaux ainsi créés se calcule en appliquant la règle du barycentre aux éclatements Δ_1 et Δ_2 relatifs aux niveaux t_{2g} et e_g . Sur le spectre, ces distorsions vont se traduire par un décalage des fréquences des bandes d'absorption par rapport à celles attendues pour une coordinence octaédrique régulière.

III.2.4. Choix des éléments dopants ^[MAR79]

Nous avons vu que vers un micron, seul le champ cristallin permet de créer de l'absorption et seules quelques transitions électroniques, le plus souvent interdites, peuvent se produire. Ces transitions de faible énergie favorisent le contrôle de l'absorption.

Parmi les éléments de transition susceptibles d'absorber vers le micron, quatre éléments ont été retenus : le fer, le cobalt, le cuivre et le nickel. Pour des raisons de toxicité, le nickel n'est pas utilisé. Ainsi, les éléments utilisés dans cette étude pour favoriser l'absorption sont Fe, Co et Cu.

Ces éléments sont incorporés à l'alumine pour augmenter l'absorption. Mais le dopage de l'alumine n'est pas, à priori, facile et utilisable industriellement. Il faut donc recourir à d'autres procédés, par exemple, le mélange de poudres ou l'enrobage, comme nous le verrons chapitre III.

III.2.4.1. Le fer

L'analyse des spectres optiques du fer est plus complexe que celle des spectres des autres ions métalliques de transition pour différentes raisons :

- (1) toutes les bandes de champ cristallin de Fe^{3+} et Fe^{2+} , excepté une transition de Fe^{2+} , sont interdites de spin et sont donc de faible intensité.
- (2) ces bandes sont superposées à une bande de transfert de charge très intense (surtout dans le cas de Fe^{3+}).
- (3) les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} sont souvent présents simultanément et leurs bandes interdites se trouvent dans la même région du spectre et se chevauchent.
- (4) dans de nombreux cas, les interactions ferreux-ferrique, ainsi que celles avec d'autres ions métalliques de transition, entraînent des absorptions appelées de transfert intervalence.

Lors de l'analyse de spectres optiques d'absorption, il est utile de les corrélérer avec les spectres Mössbauer afin de distinguer Fe^{3+} et Fe^{2+} et de déterminer leur symétrie locale.

Fe^{2+} : Fe^{2+} est un élément $3d^6$.

Le terme fondamental de l'ion libre est 5D (le seul terme quintet) ; les termes excités sont des triplets 3H , 3P , 3F , 3G , 3D et des singulets 1I , 1D . Son diagramme de Tanabe-Sugano est présenté Figure 8.

En champ octaédrique le terme 5D éclate en deux niveaux : un fondamental $^5T_{2g}$ et un excité 5E_g . La transition $^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g$ est la seule transition permise en champ octaédrique (Figure 8) et la bande d'absorption large et intense, qui lui est associée, se trouve à la limite du rouge et de l'infrarouge ($\approx 10000 \text{ cm}^{-1}$) et est la seule bande intense dans le spectre des composés contenant Fe^{2+} . L'ion Fe^{2+} répond à notre attente grâce à sa forte absorption dans le proche infrarouge.

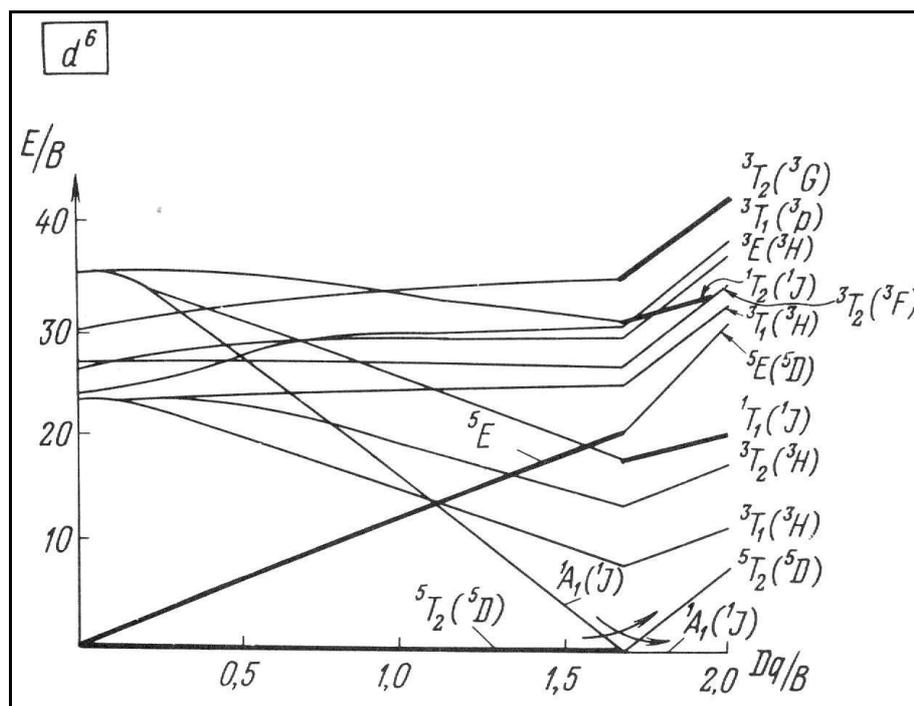


Figure 8 : Diagramme de Tanabe-Sugano pour un élément d^6 (Fe^{2+} , Co^{3+}).

L'ion Fe^{3+} ne possédant pas de transition permise dans cette région est donc moins intéressant que Fe^{2+} . Cependant, les composés au fer les plus stables contiennent du Fe^{3+} . Ainsi, du Fe^{3+} se trouvant dans les composés utilisés dans cette étude, il est nécessaire de développer les transitions de l'ion Fe^{3+} .

cristallin, et une bande étroite ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g + {}^4A_{1g} ({}^4G)$. La bande ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E ({}^4D)$ se produit plutôt rarement.

Le comportement du niveau ${}^6S ({}^6A_{1g})$ non éclaté dans un champ cristallin est identique en coordinations octaédrique et tétraédrique. Contrairement aux autres configurations électroniques où le schéma des niveaux en coordinence tétraédrique est l'inverse de celui en octaédrique pour le même ion, i.e. $d_{\text{tet}}^n = d_{\text{oct}}^{10-n}$, les diagrammes des niveaux d'énergie ici sont les mêmes pour les coordinences octaédrique, tétraédrique et cubique ($d_{\text{oct}}^5 = d_{\text{tet}}^5$), ils ne se distinguent que par la grandeur de la force du champ cristallin ($Dq_{\text{tet}} = 4/9Dq_{\text{oct}}$; $Dq_{\text{cub}} = 8/9Dq_{\text{oct}}$).

Les composés contenant Fe^{3+} sont marrons même pour des faibles concentrations de fer ferrique. La bande de transfert de charge se situant dans l'ultraviolet est très intense. Le mécanisme de formation de cette bande peut être considéré comme le transfert de l'électron de l'oxygène vers le cation de fer. La queue de la bande de transfert de charge se produit dans la région du visible. De par sa grande intensité, elle apparaît déjà pour une concentration de Fe^{3+} d'environ 0.5% dans le violet. Avec l'augmentation de la concentration de Fe^{3+} , cette bande couvre rapidement toute la région du visible et atteint le proche infrarouge. Elle chevauche les bandes du champ cristallin. L'interaction entre la queue de la bande de transfert de charge et une bande de champ cristallin faible augmente l'intensité de la transition interdite.

Vers 9400 cm^{-1} , l'absorption peut avoir lieu car elle est située dans le pied de la bande large ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ centrée vers $11000-12000 \text{ cm}^{-1}$.

III.2.4.2. Le cobalt

Co^{3+} : Co^{3+} est un élément $3d^6$.

Le diagramme de Tanabe-Sugano pour la configuration d^6 a été fait pour l'ion Co^{3+} isoélectronique avec Fe^{2+} (Figure 8). Le système de niveaux pour les 2 ions reste le même, mais dans le cas de Co^{3+} , le champ cristallin est plus grand que dans le cas de Fe^{2+} (Dq pour $M^{3+} > Dq$ pour M^{2+}).

Co^{2+} : Co^{2+} est un élément $3d^7$.

Le terme fondamental est 4F et les termes excités 4P , 2G , 2H , 2D , 2F . En champ octaédrique, l'état fondamental est ${}^4T_{1g}$.

Deux régions principales d'absorption sont observées dans les spectres de Co^{2+} en champ octaédrique qui correspond aux transitions quartet-quartet : $7000\text{-}10000\text{ cm}^{-1}$ dans le proche IR, transition ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ ($\epsilon=1\text{-}10\text{ cm}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}$) et $17000\text{-}20000\text{ cm}^{-1}$ la transition plus intense ${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{P})$ ($\epsilon=5\text{-}40\text{ cm}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}$), voir Figure 10.

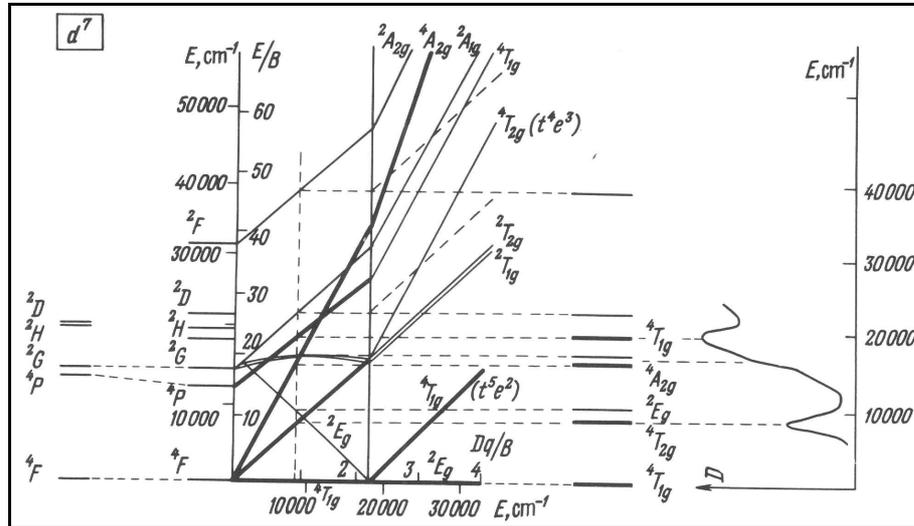


Figure 10 : Diagramme de Tanabe-Sugano pour un élément d^7 (Co^{2+}).

Parmi les transitions interdites de spin, la transition quartet-doublet ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^2\text{T}_{1g}, {}^2\text{A}_{1g}$ peut être mentionnée. Elle se mélange avec la transition ${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{P})$ et se superpose sous forme d'un chevauchement. L'intensité assez forte de cette transition interdite est la conséquence du mélange des niveaux.

Dans le cas des ions d^7 , il apparaît à la fois (1) la configuration $t^5_2g e^2_g$ champ faible usuelle correspondant à l'état fondamental ${}^4\text{T}_{1g}$, haut spin ($S=3/2, 2S+1=4$), et (2) la configuration $t^6_2g e^1_g$ champ fort correspondant à l'état fondamental ${}^2\text{E}_g$, bas spin ($S=1/2, 2S+1=2$). Les parties droite et gauche du diagramme divisé par une ligne verticale leur correspondent. Cependant, la configuration champ fort arrive quand $Dq/B=2,2$, soit quand $Dq > 1500\text{ cm}^{-1}$, ce qui ne se produit pas pour des ions divalents ayant des valeurs de Dq plus faibles ; ainsi seule la partie gauche du diagramme est importante pour Co^{2+} .

III.2.4.3. Le cuivre



La configuration électronique d^9 peut être considérée comme une configuration avec un trou dans une couche d remplie ($3d^{10-1}=3d^9$), soit avec un électron célibataire.

Il n'existe qu'un seul terme (fondamental) 2D . Les termes de l'ion libre excité les plus proches proviennent de la configuration $3d^84s^1$ et apparaissent dans l'ultraviolet lointain.

Le terme 2D se divise en un état fondamental 2E_g et un état excité $^2T_{2g}$ en champ octaédrique. Toutes les larges bandes d'absorption permise de spin sont reliées aux transitions entre les niveaux dérivés de $^2D \rightarrow ^2E_g + ^2T_{2g}$. L'absorption correspond à la transition permise $^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$ de l'ion Cu^{2+} se situe vers 13000 cm^{-1} (Figure 11).

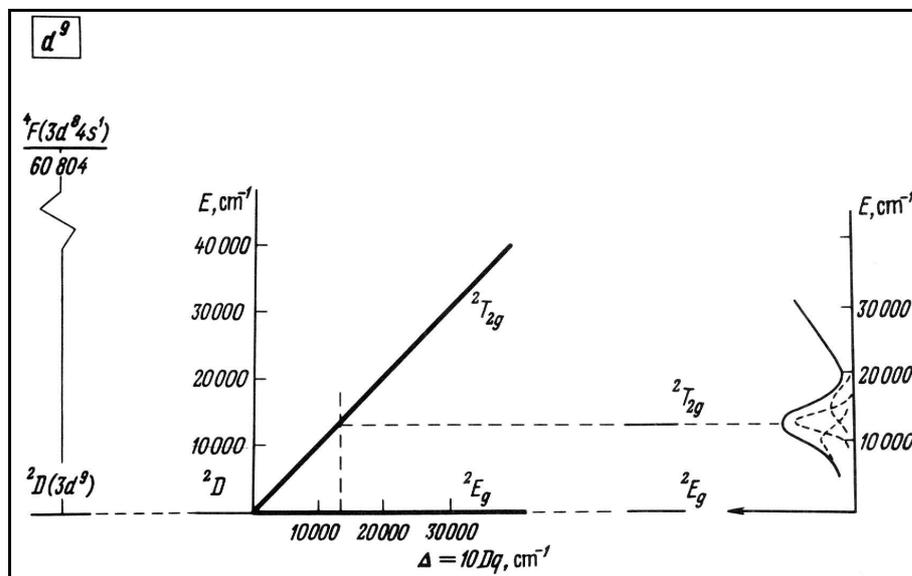


Figure 11 : Diagramme de Tanabe-Sugano pour un élément d^9 (Cu^{2+}).

IV. Choix des matériaux

IV.1. L'alumine

L'alumine est un matériau céramique largement utilisé dans de multiples applications. En particulier lorsqu'il s'agit de petites pièces complexes, il est intéressant de pouvoir les élaborer par prototypage rapide. Ainsi, Phénix Systems s'est depuis longtemps penché sur le frittage laser de l'alumine.

La masse volumique de l'alumine ^{[PAS], [GEM]} est de 4,01 g/cm³, son point de fusion ^[PAS] est de 2050°C et son indice de réfraction ^{[GEM], [WEB]} est de 1,76.

Afin de choisir une alumine pour notre étude, plusieurs alumines ont d'abord été étudiées : des alumines tabulaires T60 ALCOA, des alumines Pechiney (P112, P172 non broyée et super broyée, P662, P122, P152, AR12, AR75), des alumines Nabaltec (125-10 et 115-25) et des alumines B-Al-99-0/1mm sphériques. Leurs tailles de grains ont été vérifiées avec un granulomètre laser CILAS et leurs formes de grains ont été examinées au Microscope Electronique à Balayage. L'alumine retenue pour la majeure partie de l'étude, est l'alumine P172 non broyée de Pechiney. Le diamètre moyen des grains est de 70,77 µm d'après la fiche technique, ce qui est confirmé avec le granulomètre laser CILAS qui donne les résultats suivants : D₁₀ = 31,5 µm, D₅₀ = 71 µm et D₉₀ = 133 µm. L'observation au Microscope Electronique à Balayage de la P172 non broyée montre qu'elle est constituée de grains de 30-60 µm. Ces grains ne sont pas réellement de forme sphérique, ils sont constitués de feuillets comme cela se voit sur les photos (Figure 12).

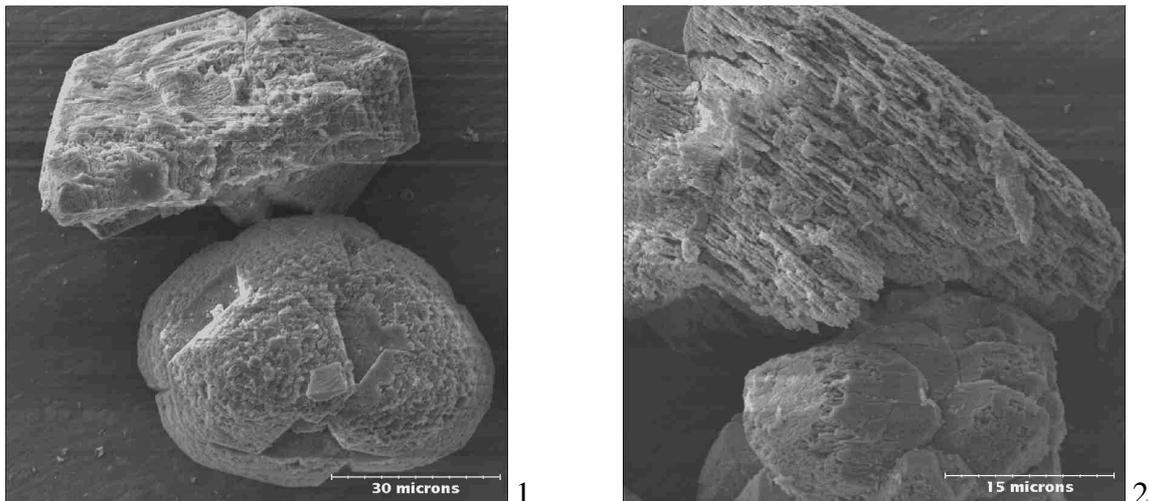


Figure 12 : Alumine P172 non broyée

IV.2. Le verre

Le dopage est tout à fait envisageable dans le cas de verres. Ceci est couramment utilisé par la société Cerlase. Une fritte de verre, transparente vers le micron, a été choisie comme matériau de base de notre étude, tout comme l'alumine. Le dopage de cette fritte par les trois éléments de transition choisis, permet d'étudier leur absorption.

Une fritte de verre élaborée par la société Ferro, que nous appellerons A et utilisée par la société Cerlase, a tout d'abord été choisie. Sa composition chimique de départ est la suivante :

	% massique	% molaire
B ₂ O ₃	45	46,22
ZnO	30,99	27,24
Na ₂ O	15	17,31
SiO ₂	7	8,33
Fe ₂ O ₃	2,01	0,9

Tableau 3 : Composition de la fritte de verre A.

La fritte A contient du fer qui nuit à l'étude de l'absorption des éléments de transition absorbant vers un micron. Une fritte similaire mais ne contenant plus de fer a été réalisée par la société Ferro. Nous la nommerons F. Sa composition chimique et ses caractéristiques sont les suivantes :

	% massique	% molaire
B ₂ O ₃	45,92	46,64
ZnO	31,62	27,48
Na ₂ O	15,31	17,46
SiO ₂	7,15	8,41

Tableau 4 : Composition de la fritte de verre F.

La fusion à partir de ces oxydes s'est faite à 1275°C pendant 30 minutes. Le verre obtenu a été broyé à l'alcool pendant 1 heure puis tamisé à 315 µm. Le diamètre moyen de la fritte de verre est de 40 µm. L'exploitation de la courbe de dilatation obtenue avec un appareillage Netzsch, fournit les caractéristiques de dilatation de la fritte F :

- coefficient de dilatation : $\alpha_{30-300^{\circ}\text{C}} = 84,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{50-300^{\circ}\text{C}} = 88,1 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$
- température vitreuse $T_g = 485,4^{\circ}\text{C}$
- point de ramollissement $T_D = 520,5^{\circ}\text{C}$

L'échantillon utilisé est un barreau massif, obtenu à la fusion de la fritte.

Sa masse volumique est $2,8 \text{ g/cm}^3$.

IV.3. Les oxydes

Les trois oxydes utilisés pour le dopage sont Fe_2O_3 (Alfa Aesar ref 12375), Co_3O_4 (Alfa Aesar ref 40184) et CuO (Alfa Aesar ref 12299). L'oxyde de fer Fe_3O_4 (Alfa Aesar ref 12374) a aussi été utilisé lors de l'étude. Le Tableau 5 regroupe les caractéristiques techniques des oxydes.

	Fe_2O_3	Co_3O_4	CuO	Fe_3O_4
Granulométrie (μm)	44	37	44	44
Pureté (%)	99,5	99,7	97	97

Tableau 5: Caractéristiques des oxydes.

Il est important de souligner que les tailles des grains des oxydes sont du même ordre de grandeur et sont largement supérieures à la longueur d'onde du YAG, tout comme celle de la fritte.

V. Conclusion

L'indice optique est un paramètre primordial dans l'étude de l'interaction rayonnement-matière. C'est une grandeur complexe $\bar{n} = n - j\kappa$ avec n l'indice de réfraction et κ l'indice d'extinction. n décrit la propagation de l'onde dans le matériau et κ l'échauffement du matériau. κ est lié au coefficient d'absorption α par la relation $\alpha = 4\pi\kappa\sigma$.

Le choix du laser utilisé pour le frittage laser s'est porté sur le laser YAG pour sa qualité de résolution. Il émet à une longueur d'onde de $1,064 \mu\text{m}$. A cette longueur d'onde, l'alumine est transparente et son absorption est très faible. Nous avons vu que vers un micron, le fer, le cobalt et le cuivre montrent des transitions de faible énergie dues au champ cristallin, permettant de contrôler l'absorption. L'ajout de ces éléments à l'alumine va permettre d'atteindre le frittage. Mais le dopage de l'alumine n'étant pas réalisable, il faudra recourir à d'autres procédés, comme le mélange ou l'enrobage, ce que nous verrons dans le chapitre III. Afin d'étudier l'impact de ces éléments de transition seuls, ils ont été incorporés dans un verre en tant que dopants, le dopage étant dans ce cas facilement réalisable. La fritte de verre utilisée comme matrice est elle aussi transparente vers $1 \mu\text{m}$, comme l'alumine.

Chapitre II

Chapitre II : Etude expérimentale de l'indice optique complexe et interprétation des résultats.	37
I. Etude des matériaux massifs	37
I.1. Principe de la mesure	37
I.2. Description du dispositif expérimental	40
I.3. Elaboration des verres	41
I.4. Préparation des échantillons	42
I.5. Traitement des données	43
I.6. Résultats et discussion	44
I.6.1. Le verre non dopé	44
I.6.2. Les verres dopés	46
II. Etude des poudres	49
II.1. Analyse du phénomène	49
II.1.1. Modèle de Kubelka-Munk (N=2)	50
II.1.2. Modèle de Lorenz-Mie Gouesbet (N=4)	52
II.2. Etude expérimentale	54
II.2.1. Le spectromètre	54
II.2.2. Réalisation des mesures expérimentales	57
II.2.3. Essais préliminaires	58
II.3. Résultats et discussion	61
II.3.1. L'alumine et le verre non dopé	61
II.3.2. Les oxydes	63
II.3.3. Les verres dopés au fer	65
II.3.4. Les mélanges fritte F et oxyde de fer	66
III. Conclusion	67

Chapitre II : Etude expérimentale de l'indice optique complexe et interprétation des résultats.

L'indice optique d'un matériau homogène est complexe. La partie réelle n détermine la propagation, et la partie imaginaire κ , l'absorption d'énergie. Nous avons vu l'importance de ces paramètres n et κ (chapitre I § II). Il est donc important, dans un premier temps, d'étudier le matériau homogène afin de déterminer n et κ , paramètres intrinsèques au matériau et qui seront nécessaires à l'étude des poudres par simulation. La spectroscopie infrarouge mise en œuvre doit nous permettre de mesurer ces grandeurs en fonction de la longueur d'onde. C'est ce que nous verrons dans la première partie de ce chapitre et que nous appliquerons au verre pur et aux verres dopés. Les matériaux massifs de cette étude (alumine, verre) sont essentiellement transparents dans le proche IR. Ainsi, un échantillon massif de plusieurs centimètres transmet le rayonnement. Cependant, nous avons vérifié qu'un lit de poudre de quelques millimètres d'épaisseur ne transmet quasiment aucun rayonnement. Par exemple, la transmission obtenue pour un monocristal d'alumine de 1 mm d'épaisseur est de 98,9%. Or, une couche de poudre d'alumine de 1 mm d'épaisseur obtenue par coulage en bande a une transmission de 1%. Comment expliquer une telle différence ? Cela est dû aux nombreuses réflexions que subit le rayonnement dans le lit de poudre conduisant à une réflexion globale de 92%. C'est ce phénomène que nous allons appréhender par des mesures spectroscopiques effectuées sur les poudres avec une sphère d'intégration dans la deuxième partie de ce chapitre. Les résultats seront traités à l'aide d'un modèle analytique.

I. Etude des matériaux massifs

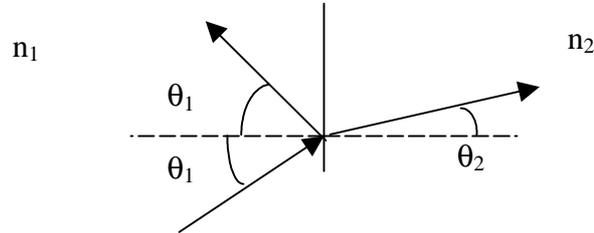
Les paramètres fondamentaux n et κ du matériau massif peuvent être déterminés expérimentalement en fonction de la longueur d'onde.

I.1. Principe de la mesure

Les mesures sont réalisées sur des lames minces. L'onde incidente se divise en deux à l'interface air-matériau, une onde réfléchie et une onde réfractée. Les directions de propagation, fixées par celles des vecteurs d'onde, sont données par les lois de Descartes :

- Les trois vecteurs d'onde sont dans un même plan
- L'angle de réflexion est égal à l'angle d'incidence, θ_1 . L'angle de réfraction θ_2 est fixé par la relation : $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$

où n_1 et n_2 sont les indices de réfraction des deux milieux.



L'amplitude réfléchie dépend de la polarisation (parallèle ou perpendiculaire au plan d'incidence), soit ^[BOH83] :

$$r_{\perp} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2}, \quad r_{//} = \frac{n_1 \cos \theta_2 - n_2 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_2 + n_2 \cos \theta_1}$$

Remarquons que dans le cas d'une incidence normale, ce qui est le cas du dispositif expérimental mis en œuvre, les deux coefficients deviennent identiques :

$$r = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} = \frac{1 - \bar{n}}{1 + \bar{n}} \quad \text{Eq. 1}$$

avec $\bar{n} = \frac{n_2}{n_1}$ l'indice du milieu 2 (matériau) par rapport au milieu 1 (air).

Si le milieu est supposé isotrope, l'intensité réfléchie est égale à :

$$R = |r|^2 \quad \text{en incidence normale.}$$

La partie réfractée est simplement égale à (1-R).

A l'interface matériau-air, se produisent aussi réfraction et réflexion, ce qui donne lieu à des phénomènes de réflexions et réfractions multiples dans la lame à faces parallèles d'épaisseur e (Figure 1).

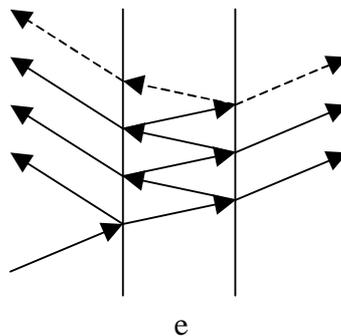


Figure 1 : Réflexions et réfractions multiples dans une lame à faces parallèles.

Au phénomène de réflexion et réfraction aux interfaces, s'ajoute l'absorption dans l'épaisseur de la lame et le coefficient de transmission T s'écrit en fonction du coefficient d'absorption α :

$$T = \exp(-\alpha e) \quad \text{Eq. 2}$$

$$\alpha = 4\pi\kappa\sigma \quad \text{Eq. 3}$$

où κ est l'indice d'extinction.

Sachant que R est le coefficient de réflexion, (1-R) celui de la réfraction, T celui de la transmission et en tenant compte des réflexions et réfractions multiples aux deux interfaces de la lame et de l'absorption, les coefficients de réflexion et transmission apparents, ρ et τ sont calculés en sommant toutes les contributions réfléchies et celles transmises par la lame, soit :

$$\tau = \frac{(1-R)^2}{1-R^2 T^2} T \quad \text{Eq. 4}$$

$$\rho = R(1 + \tau T) \quad \text{Eq. 5}$$

NB : La somme $\rho + \tau$ n'est plus égale à l'unité par suite du phénomène d'absorption.

Posons

$$a = \frac{T}{\tau} = \frac{1-R^2 T^2}{(1-R)^2} \quad \text{et} \quad b = \frac{R}{\rho} = \frac{1}{1 + \tau T}$$

a est solution d'une équation du second degré :

$$a^2 \tau^2 + a[(1-\rho)^2 - \tau^2] - 1 = 0$$

Expérimentalement les coefficients de réflexion et de transmission apparents ρ et τ , appelés réflectivité et transmissivité, sont obtenus. La mesure de ρ et τ permet le calcul de a, puis de T, de b et enfin de R. On en déduit les parties réelle n et imaginaire κ de l'indice (et donc de la permittivité).

d'après Eq. 2 et Eq. 3 : $\kappa = \frac{\alpha}{4\pi\sigma} = -\frac{\ln T}{4\pi\sigma e}$

d'après Eq. 1 et $\bar{n} = n - j\kappa$, on obtient ^[BOH83] : $R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}$

n est solution d'une équation du second degré :

$$n^2 (R-1) + n (2R+2) + (R-1)(\kappa^2+1) = 0$$

I.2. Description du dispositif expérimental

Les mesures de réflexion et de transmission effectuées sur des lames ont été réalisées au laboratoire CRMHT à Orléans. L'organe de base d'un spectromètre à transformée de Fourier est un interféromètre de Michelson. Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier utilisé est un prototype fabriqué par Bruker, résultant du couplage d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier, l'IFS 113 et l'interféromètre d'un IFS 88. Ce couplage permet de mesurer des transmissivités et des réflectivités entre 10 et 12000 cm^{-1} grâce au premier interféromètre et entre 2500 et 42000 cm^{-1} grâce au second sans déplacer l'échantillon.

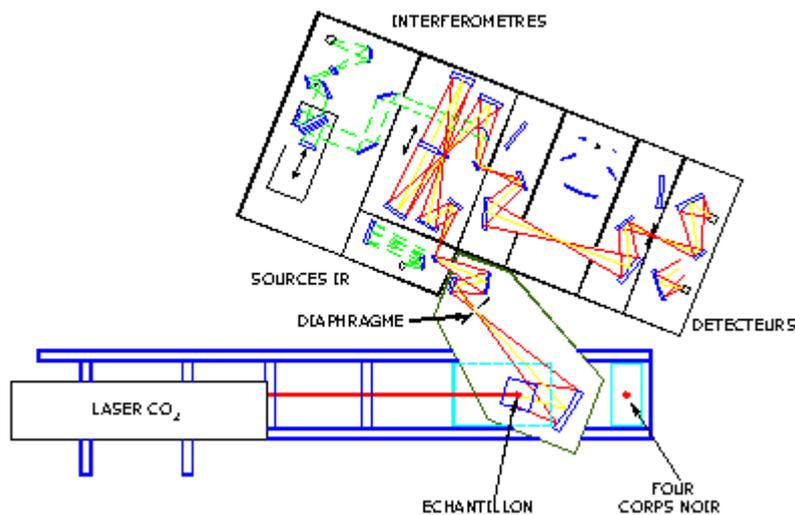


Figure 2 : Schéma du dispositif expérimental.

Comme le montre la Figure 2, les deux interféromètres utilisent les mêmes chambres échantillons de réflexion et de transmission ainsi que les mêmes polarisateurs (P) et détecteurs. Pour couvrir cette gamme spectrale étendue, le spectromètre utilise plusieurs sources, séparatrices et détecteurs. Le spectromètre travaille en faisceaux convergents et les échantillons sont placés à un point de focalisation. L'iris situé à l'entrée de l'interféromètre permet de diaphragmer les flux entrant dans l'interféromètre (diamètres = 1.25, 2.5, 5, 10 mm) et ainsi d'optimiser le rapport signal sur bruit suivant la dimension des échantillons tout en évitant l'aveuglement des détecteurs. A température ambiante, les échantillons se placent sur des roues (15 échantillons en transmissivité et 7 en réflectivité). L'intérêt principal de ce spectromètre, hormis sa très grande plage spectrale d'utilisation, est sa modularité. Ainsi, les mesures de réflectivité et de transmissivité en température peuvent être effectuées de 4 à 1300 K. Le spectromètre travaille sous vide primaire pour éviter les absorptions

atmosphériques dues à l'eau et au dioxyde de carbone, mais comme le miroir mobile se déplace sur coussin d'air sec et déshuilé, ce vide est de l'ordre du millibar. L'ensemble du spectromètre est piloté par un ordinateur et tous les paramètres sont modifiés via celui-ci.

I.3. Elaboration des verres

Afin d'étudier la seule influence de la nature chimique du matériau sous l'effet du rayonnement du laser YAG, les éléments Fe, Co et Cu sont incorporés dans le verre F présenté chapitre I § IV. L'introduction des éléments de transition en faible quantité, de l'ordre de quelques pourcents dans le verre de référence, modifie ses propriétés radiatives. Ils sont introduits sous forme d'oxydes : Fe₂O₃, Co₃O₄ et CuO par mélange avec la fritte de verre.

Tous les échantillons dopés ont été élaborés de la même façon et pour chaque élément une série d'échantillons avec différents pourcentages a été effectuée. Pour chaque série, les échantillons ont été réalisés avec les mêmes pourcentages massiques (0,2-0,5-1-1,5-2-5 % massiques). Dans un premier temps, les échantillons ont donc été réalisés en calculant un pourcentage massique ; il s'est avéré par la suite, qu'afin de pouvoir faire des comparaisons avec les résultats de simulation (cf chapitre III), le pourcentage volumique est plus adapté. Connaissant les masses de fritte et d'oxydes pesées et leur densité, les pourcentages volumiques ont été recalculés. Ils sont donnés pour chacun des éléments dans le Tableau 1.

Fe ₂ O ₃	0,320	0,798	1,592	2,381	3,165	7,773
Co ₃ O ₄	0,381	0,949	1,890	2,822	3,746	9,12
CuO	0,115	0,288	0,577	0,868	1,16	2,937

Tableau 1 : Pourcentages volumiques d'oxydes.

Mélange des constituants :

Chaque mélange a été effectué en deux étapes; pour 100g de fritte :

1) 50 g de fritte et la quantité d'oxyde correspondant au % voulu, préalablement pesée, sont mélangés avec 3 billes d'alumine de diamètre 19 mm pendant 30 min dans un Turbula suivi de 30 min dans un mélangeur de poudre.

2) 50 g de fritte sont rajoutés au premier mélange et le même protocole de mélange que dans l'étape 1 est effectué.

Le fait de décomposer le mélange en deux étapes permet d'obtenir des poudres plus homogènes.

Fusion des mélanges de poudres :

La fusion se fait dans des creusets réfractaires Burton-Apta constitués principalement de silice et d'alumine. Le mélange de poudres subit, dans un four ascenseur, le cycle thermique suivant :

- montée en température à 20°C/min jusqu'à 1150°C
- palier à 1150°C pendant 12 min
- descente en température à 20°C/min jusqu'à 600°C
- palier à 600°C pendant 18 min
- descente en température à 1°C/min jusqu'à température ambiante.

Le deuxième palier à 600°C constitue l'étape de recuisson.

Le verre obtenu contient peu de bulles qui sont de faibles diamètres et des fissures apparaissent uniquement sur les bords du creuset.

I.4. Préparation des échantillons

Les échantillons analysés doivent se présenter sous forme de lames d'épaisseur inférieure à 1 mm et à faces parallèles et polies optiquement.

Un échantillon de verre est carotté directement au centre du creuset dans lequel le verre a été fondu à l'aide d'une carotte de 9 mm de diamètre interne. La carotte de verre est découpée à l'aide d'un fil diamanté afin d'obtenir un échantillon de 3 mm d'épaisseur à faces parallèles.

Le polissage se fait à l'aide d'un porte échantillon sur lequel l'échantillon de verre est collé et qui permet de conserver des faces parallèles. Le polissage est constitué de plusieurs étapes pour les deux faces successivement :

- 4 étapes de polissage avec des disques SiC à l'eau : 240 pour dégrossir la surface si celle-ci montre de gros défauts de planéité ; 600 ; 1000 puis 1200 (correspondant respectivement à 26, 18 et 15 μm)
- 4 étapes avec des disques de feutre avec du diluant et des solutions diamantées : 9 μm , 6 μm , 3 μm et 1 μm .

A partir de l'étape 600, chaque étape de polissage se déroule en maintenant l'échantillon immobile de telle sorte que l'observation au microscope révèle des traits de polissage parallèles sur la surface de l'échantillon. A chaque nouvelle étape, l'échantillon est maintenu immobile perpendiculairement à l'étape précédente ; ainsi dès que les traits de l'étape précédente ont tous disparu et que l'échantillon ne présente ni bulle, ni fissure, on peut passer à l'étape suivante.

Le polissage est une étape de la préparation des échantillons longue et fastidieuse. Au final, un échantillon sous forme de lame à faces parallèles et polies optiquement est obtenu et l'épaisseur de cette lame est mesurée à l'aide d'une vis micrométrique.

En suivant ce protocole d'élaboration, une lame de verre F sans dopant d'épaisseur 150 μm est réalisée, ainsi que les 3 séries de lames de verre à différents pourcentages de Fe, Co et Cu. Le tableau 2 regroupe l'épaisseur de ces échantillons.

% massique	0.2	0.5	1	1.5	2
Fe	266	240	499	160	140
Co	231		740	253	
Cu	724	872	1570		

Tableau 2 : Epaisseur des lames de verre en μm .

I.5. Traitement des données

Les mesures de réflexion et de transmission ont été effectuées, sur chacune des lames de verre, entre 400 et 20000 cm^{-1} à température ambiante.

L'intégralité du spectre est obtenu en trois parties :

- la première entre 400 et 5000 cm^{-1} à l'aide du premier interféromètre, l'IFS 113, avec une séparatrice Ge/KBr, une source globar et un détecteur DTGS/KBr.
- la deuxième entre 3500 et 10000 cm^{-1} à l'aide du même interféromètre, avec une séparatrice Si-Quartz, une lampe au tungstène et un détecteur InSb refroidi à l'azote.
- la troisième entre 8500 et 20000 cm^{-1} à l'aide du deuxième interféromètre, l'IFS 88, avec une séparatrice visible quartz, une lampe au tungstène et un détecteur diode Si.

A chaque changement de séparatrice, un réglage est effectué à l'aide d'un miroir (en x et en y) pour l'interféromètre IFS 113 et d'un autre miroir pour l'interféromètre IFS 88, afin d'obtenir une amplitude de signal la plus grande possible pour envoyer une intensité maximale sur le détecteur. Les mesures sont effectuées avec une ouverture d'iris de 1,25 mm.

Lors de l'obtention des résultats bruts, la deuxième partie du spectre peut ne pas se chevaucher correctement avec la première, un décalage apparaît. Ce décalage est dû à des problèmes de réglage optique. Sachant que la première partie est correcte, il suffit alors de translater verticalement la deuxième partie décalée de telle sorte qu'elle se superpose

parfaitement à la précédente. Lorsque les trois parties du spectre sont bien accolées, le spectre allant de 400 à 20000 cm^{-1} est obtenu.

Les résultats expérimentaux obtenus sont les coefficients de réflexion et de transmission apparents appelés réflectivité (ρ) et transmissivité (τ). On en déduit, par calcul, voir paragraphe I.1, les coefficients de réflexion et de transmission vrais R et T, puis les indices optiques de réfraction n et d'extinction κ .

I.6. Résultats et discussion

I.6.1. Le verre non dopé

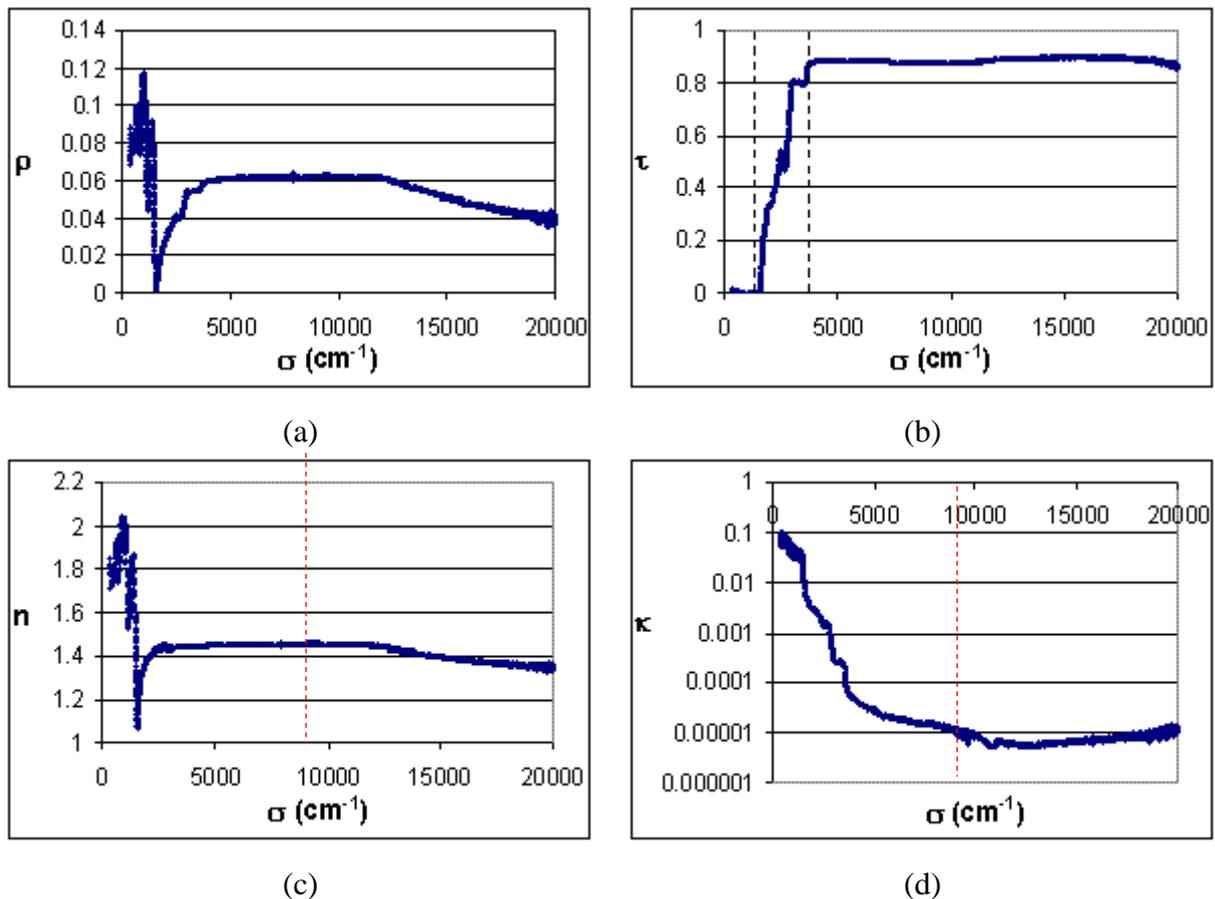


Figure 3 : (a) ρ , (b) τ , (c) n , (d) κ du verre F.

Le spectre de transmissivité τ de l'échantillon de verre F (Figure 3 (b)) montre trois zones distinctes : une zone d'opacité de 400 à 1580 cm^{-1} , une zone de semi-transparence allant de 1580 à 4000 cm^{-1} et une zone de transparence au delà de 4000 cm^{-1} .

Dans la zone de transparence entre 4000 et 20000 cm^{-1} , la fritte F présente une absorption très faible, son indice d'extinction κ est entre 6.10^{-6} et $4,6.10^{-5}$ (Figure 3 (d)). Son indice de réfraction n reste quasi constant autour de $1,4$ (Figure 3 (c)). A 9400 cm^{-1} , $n = 1,456$ et $\kappa = 9,8.10^{-6}$. La fritte F absorbe peu le rayonnement du laser YAG.

La partie du spectre allant de 400 à 4000 cm^{-1} (zones opaque et semi transparente de la fritte F) va maintenant être étudiée de façon plus détaillée (Figure 4). Dans tous les spectres des échantillons de verre constitués des mélanges fritte/éléments de transition, cette partie du spectre de 400 à 4000 cm^{-1} présente la même allure et ne sera plus détaillée.

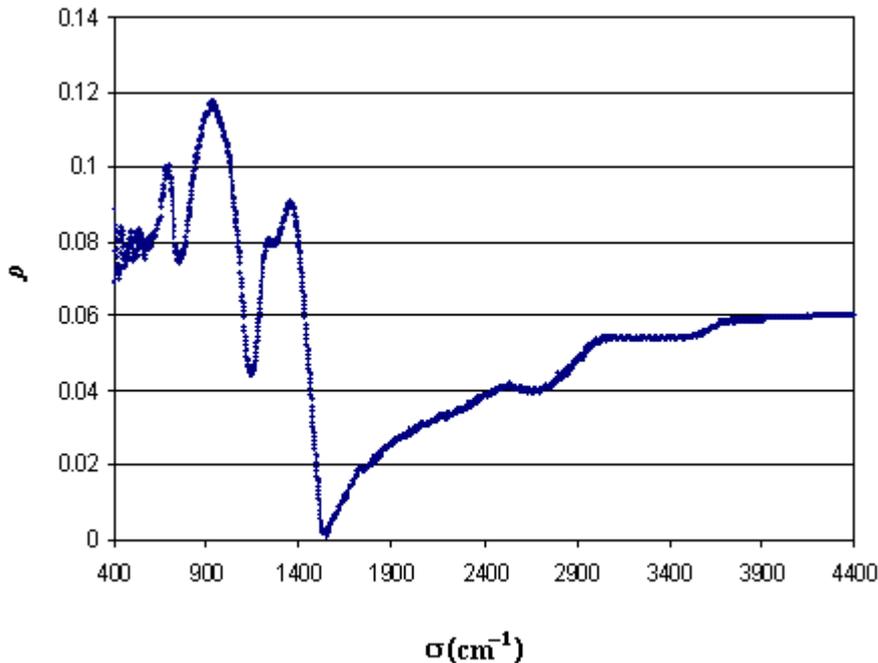


Figure 4 : Réflectivité de la fritte F dans l'infrarouge.

La Figure 4 (zoom de ρ) représente la réflectivité de la fritte F dans la zone de semi-transparence située dans l'infrarouge. L'indexation d'une bande de réflexion se fait au début de la bande ce qui correspond au maximum de l'indice d'extinction κ . Les bandes de réflexion observées vers 850 , 1190 et 1310 cm^{-1} correspondent aux liaisons du bore qui est le constituant principal de la fritte : la bande vers 850 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des groupes B-O-B, celle vers 1190 cm^{-1} est caractéristique des vibrations d'élongation de la liaison B-O des groupes structuraux contenant des tétraèdres BO_4 , et la bande vers 1310 cm^{-1} provient de la vibration d'élongation de la liaison B-O de BO_3 [ELE02, COZ01, CHO98, BAI03]. La bande vers 650 cm^{-1} montre la présence de ZnO qui est le deuxième

composé contenu quantitativement dans la fritte. En effet, l'absorption de la liaison ZnO se situe vers $100\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ pour ZnO octaédrique (ne peut être décelé sur ce spectre) et $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ pour ZnO tétraédrique [LIU97]. Les deux autres constituants de la fritte, Na_2O et SiO_2 , sont en trop faible quantité pour être révélés dans ce spectre. La large bande de faible intensité observée vers 3500 cm^{-1} correspond aux OH de liaison.

I.6.2. Les verres dopés

Les spectres des échantillons de verre dopé à différents pourcentages de Fe, Co et Cu, élaborés sous forme de lames d'épaisseur inférieure à 1 mm et à faces parallèles et polies optiquement, ont été réalisés de 400 à 20000 cm^{-1} . Pour tous ces spectres, la partie basses fréquences allant de 400 à 9000 cm^{-1} ne sera pas présentée puisque, dans tous les cas, elle est similaire à celle de la fritte F qui a été décrite précédemment. A partir des résultats expérimentaux de la réflectivité (ρ) et de la transmissivité (τ), les indices optiques de réfraction n et d'extinction κ sont calculés.

I.6.2.1. Dopage par le fer

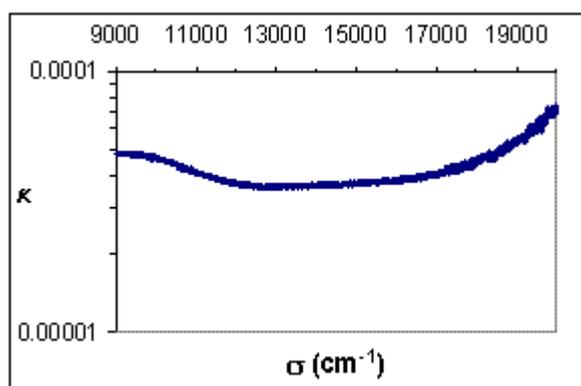


Figure 5 : Verre F + 2,38% vol. Fe_2O_3 .

La Figure 5 montre l'indice d'extinction κ de l'échantillon de verre massif préparé à partir de 2,38% volumique de Fe_2O_3 entre 9000 et 20000 cm^{-1} . Entre 9000 et 12000 cm^{-1} , l'absorption est due à la transition permise de l'ion Fe^{2+} qui est intense. A partir de 18000 cm^{-1} , l'absorption augmente à nouveau grâce au transfert de charge de l'ion Fe^{3+} . Le graphe montre la présence des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans l'échantillon de verre dopé au fer.

Les valeurs des indices n et κ obtenues à 9400 cm^{-1} sur les échantillons à différents pourcentages de Fe_2O_3 ont été tracées en fonction du pourcentage Figure 6.

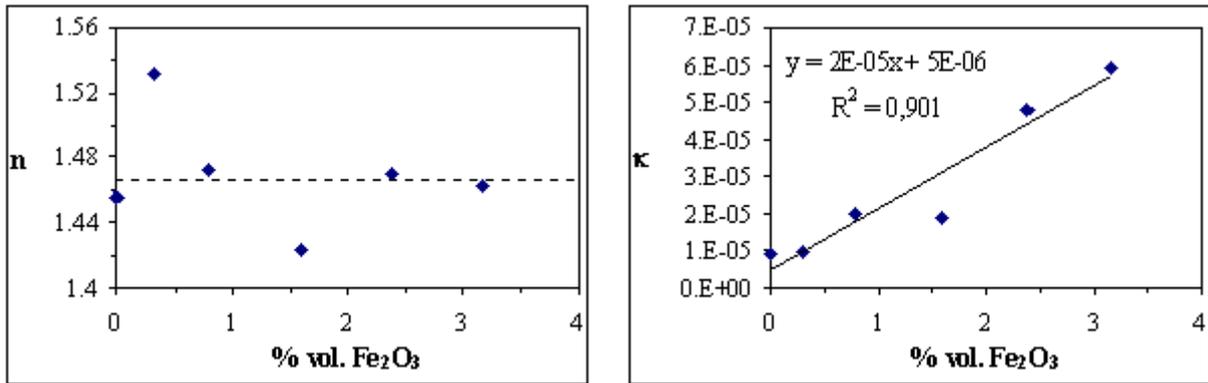


Figure 6 : n et κ en fonction du pourcentage volumique de Fe_2O_3 en massif.

Les valeurs de l'indice de réfraction n restent constantes ($n \approx 1,47$), aux erreurs expérimentales près, en fonction du pourcentage d'oxyde de fer.

Les résultats obtenus avec les échantillons massifs montrent que l'indice d'extinction κ augmente avec le pourcentage d'oxyde de fer, le fer étant l'élément absorbant, et cette augmentation est bien proportionnelle à la quantité de fer introduite et donc à l'absorption.

I.6.2.2. Dopage par le cobalt

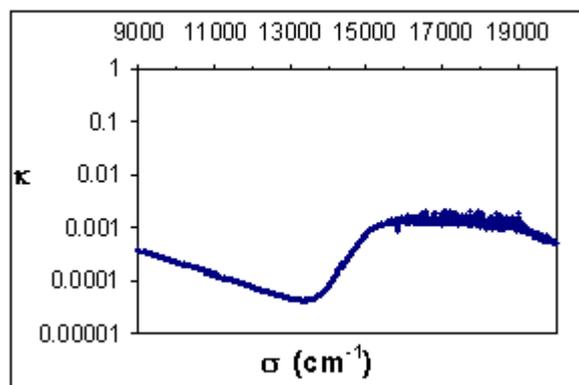


Figure 7 : Verre F + 2,82% vol. Co_3O_4 .

La Figure 7 montre l'indice d'extinction κ de l'échantillon de verre massif à 2,82% volumique de Co_3O_4 entre 9000 et 20000 cm^{-1} . Le début du spectre (9000 cm^{-1}) correspond à

la fin de la bande de la transition permise ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ de l'ion Co^{2+} et la transmission permise ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ de l'ion Co^{3+} qui est intense. Entre 16500 et 20000 cm^{-1} , l'absorption est due à la transition ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$ de l'ion Co^{2+} la plus intense.

Les valeurs des indices n et κ obtenues pour différents pourcentages de Co_3O_4 à 9400 cm^{-1} sont reportées Figure 8.

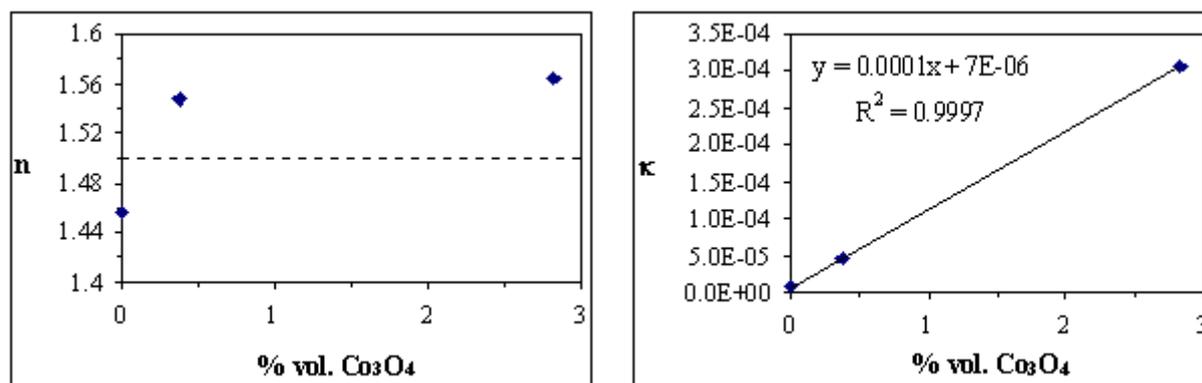


Figure 8 : n et κ en fonction du pourcentage volumique de Co_3O_4 en massif.

Les valeurs de l'indice n restent constantes ($n \approx 1,5$), aux erreurs expérimentales près et l'indice d'absorption κ augmente de façon proportionnelle avec le pourcentage de l'élément absorbant Co.

I.6.2.3. Dopage par le cuivre

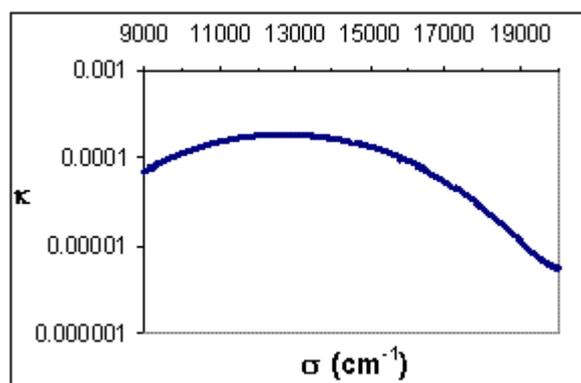


Figure 9 : Verre F + 0,58 % vol. CuO.

La Figure 9 montre l'indice d'extinction κ de l'échantillon de verre massif à 0,58% volumique de CuO entre 9000 et 20000 cm^{-1} . L'absorption autour de 13000 cm^{-1} correspond à la transition permise ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ de l'ion Cu^{2+} .

Les résultats obtenus à 9400 cm^{-1} pour les échantillons à différents pourcentages de CuO ont été tracés en fonction du pourcentage de CuO Figure 10.

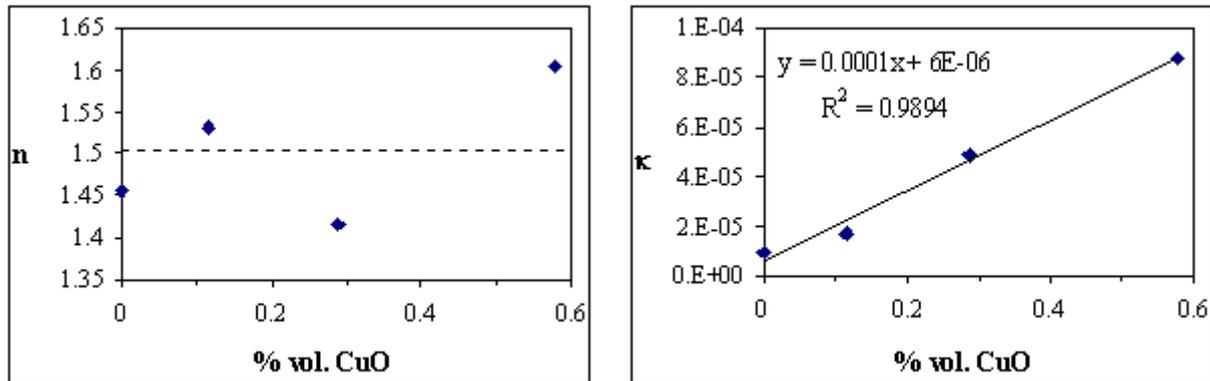


Figure 10 : n et κ en fonction du pourcentage volumique de CuO en massif.

Les valeurs de n restent constantes ($n \approx 1,5$), aux erreurs expérimentales près et κ augmente de façon proportionnelle avec le pourcentage d'oxyde de cuivre.

II. Etude des poudres

Dans le cas d'une poudre, l'interaction du rayonnement est plus complexe que dans le cas d'un matériau homogène. En effet, à l'absorption s'ajoutent les nombreuses réflexions que subit le rayonnement sur les grains. Différents modèles permettent d'analyser ce phénomène.

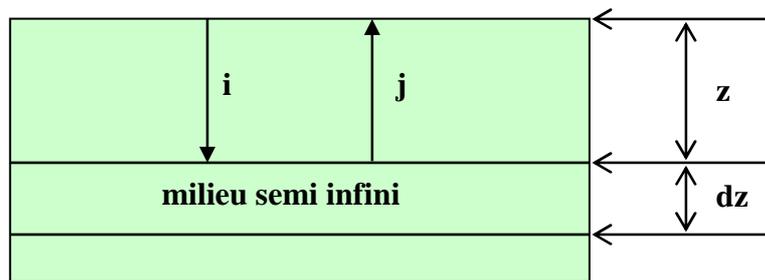
II.1. Analyse du phénomène

Le transfert radiatif dans un lit de poudre est un phénomène complexe, objet de nombreuses recherches depuis fort longtemps. En effet, si les lois physiques mises en jeu sont bien connues (les équations de Maxwell), la résolution des équations différentielles est laborieuse et suppose un certain nombre d'approximations (théorie de Lorenz-Mie par exemple). Aussi d'autres voies ont été explorées.

C'est ainsi que déjà en 1931, Kubelka et Munk proposent de ne retenir que la contribution de deux flux, un flux incident et un flux réfléchi prenant en compte le phénomène de diffusion multiple. Ce modèle phénoménologique a le mérite de permettre une interprétation simple des mesures expérimentales réalisées avec une sphère intégrante. Des modèles mettant en jeu un plus grand nombre de flux (jusqu'à 26 !) ont été proposés dans la littérature. L'un d'entre eux, le modèle à 4 flux de Gouesbet et al ^[MAH84], est largement utilisé car les paramètres de ce modèle peuvent être calculés à partir de la solution de Lorenz-Mie. Nous nous limiterons à ces deux modèles dans la suite de l'exposé. Dans tous les cas, le matériau est assimilé à un milieu homogène et l'intensité décroît avec la profondeur z . Cette approximation est valable si l'épaisseur du lit de poudre, h , est très supérieure à la taille moyenne des grains de la poudre, D . C'est à priori le cas avec $D \approx 10 \mu\text{m}$ et $h > 100 \mu\text{m}$. Cependant il serait judicieux de comparer D avec l'épaisseur effective, c'est-à-dire l'épaisseur absorbant l'essentiel du rayonnement incident (par exemple plus de 90%), non pas avec l'épaisseur réel du lit de poudre, ce qui suppose le problème résolu.

II.1.1. Modèle de Kubelka-Munk (N=2)

L'interaction de la lumière avec les grains du lit de poudre est décrit par un coefficient d'absorption K_0 et un coefficient de diffusion S_0 , définis de la façon suivante : on considère une fine section d'épaisseur dz à la distance z de la surface irradiée. Les intensités des deux flux, incident et réfléchi, sont resp. $i(z)$ et $j(z)$; $K_0 \cdot dz$ est alors la fraction de l'intensité absorbée après traversée de l'épaisseur dz tandis que $S_0 \cdot dz$ est la fraction diffusée dans la même épaisseur.



Ceci nous conduit à écrire les équations de bilan suivantes :

$$\frac{di}{dz} = -K_0 i - S_0 i + S_0 j$$

$$-\frac{dj}{dz} = -K_0 j - S_0 j + S_0 i$$

le signe négatif dans la deuxième équation prend en compte le fait que j représente la lumière réfléchie. Combinant ces deux équations, il vient :

$$\frac{d^2 i}{dz^2} - K_0(K_0 + 2S_0)i = 0 \quad ; \quad j = \frac{1}{S_0} \frac{di}{dz} + \frac{K_0 + S_0}{S_0} i$$

soit :

$$i = C_1 \exp(-mz) + C_2 \exp(+mz) \quad \text{Eq. 6}$$

avec $m = \sqrt{K_0(K_0 + 2S_0)}$

Ce système d'équations peut être résolu à condition de définir les conditions aux limites. Nous le ferons dans un cas simple, celui d'un milieu semi-infini. Dans ce cas $C_2=0$ et le coefficient de réflexion en surface est donné par :

$$R = \frac{j}{i}(0) = \frac{K_0 + S_0 - \sqrt{K_0(K_0 + 2S_0)}}{S_0}$$

relation dite de Kubelka, plus connue sous la forme :

$$\frac{K_0}{S_0} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Eq. 7}$$

Le coefficient de réflexion n'est donc fonction que du rapport K_0/S_0 . Pour des valeurs de R inférieures à 27 %, $K_0 > S_0$, l'absorption domine et au-dessus de 27 %, c'est la diffusion, comme le montre la Figure 11. Nous verrons que pour les matériaux étudiés, c'est la diffusion qui domine.

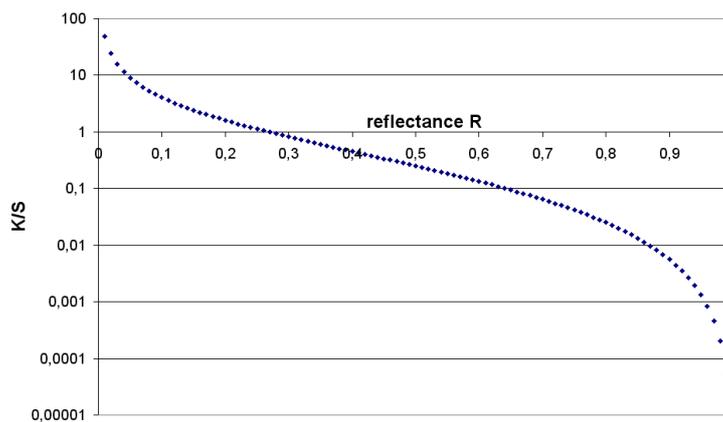


Figure 11 : Variation de K/S en fonction du coefficient de réflectance R .

L'équation 7 permet aussi de préciser dans quelle condition, une couche peut être assimilée à un milieu semi-infini, à savoir :

$$mh = K_0 h \frac{1+R}{1-R} \gg 1$$

Cette condition dépend, elle, de K_0 et pas seulement du rapport K_0/S_0 .

A la base de ce modèle, deux conditions essentielles : l'échantillon doit être illuminé par de la lumière diffuse, c'est-à-dire que la lumière incidente sur la surface a même intensité indépendamment de l'angle d'incidence. De même, la réflexion à la surface doit être diffuse : la lumière doit avoir même intensité pour n'importe quelle direction du rayon réfléchi et ceci que la lumière incidente soit diffuse ou collimatée. Le modèle à 4 flux permet de lever ces limitations.

II.1.2. Modèle de Lorenz-Mie Gouesbet (N=4) ^[MAH84]

La lumière incidente est constituée d'une composante diffuse et d'une composante collimatée, perpendiculairement à la surface. En tout point de cote z , la lumière est la somme de quatre contributions : deux faisceaux collimatés et deux diffus comportant à chaque fois une composante incidente et une composante réfléchie. On notera ζ la fraction d'intensité du faisceau collimaté (ou diffus) transformée en rayonnement diffus, diffusé dans la direction incidente z . Dans le lit de poudre, la trajectoire du rayonnement n'est pas rectiligne : soit γ le facteur multiplicatif. Pour un rayonnement collimaté, γ est égal à 1 et pour un rayonnement diffus, γ égale 2. Il est alors défini :

- le coefficient de perte d'intensité par suite de l'absorption du milieu, du faisceau collimaté : K

- le coefficient de perte d'intensité par suite de l'absorption du milieu, du faisceau diffus : γK

- le coefficient de perte d'intensité par suite du phénomène de diffusion par le milieu, du faisceau collimaté : S

- les coefficients de perte d'intensité par suite de la diffusion vers l'avant, du faisceau collimaté : ζS et du faisceau diffus $\gamma \zeta S$.

- les coefficients de perte d'intensité par suite de la diffusion vers l'arrière, du faisceau collimaté : $(1-\zeta)S$ et du faisceau diffus $\gamma(1-\zeta)S$.

Les équations bilans deviennent :

$$\frac{di_c}{dz} = -(K+S)i_c$$

$$\frac{dj_c}{dz} = +(K+S)j_c$$

$$\frac{di_d}{dz} = -\gamma K i_d - \gamma (1-\zeta)S i_d + \gamma(1-\zeta)S j_d + \zeta S i_c + \zeta S i_d$$

$$\frac{dj_d}{dz} = +\gamma K j_d + \gamma (1-\zeta)S j_d - \gamma(1-\zeta)S i_d - \gamma (1-\zeta)S i_c - \zeta S j_c$$

Quatre paramètres C_1, C_2, C_3, C_4 sont à déterminer à partir des conditions aux limites. Dans ce qui suit, nous nous limiterons au cas d'un milieu semi-infini : $C_2=C_4=0$. La solution est alors donnée par :

$$i_c = C_1 \exp[-(K+S)z]$$

$$j_c = 0$$

$$i_d = C_3 \exp(-\alpha_1 z) + C_1 \frac{\alpha_2^2}{\alpha_1^2 - (K+S)^2} \exp[-(K+S)z]$$

$$j_d = C_3 \frac{\alpha_4 - \alpha_1}{\alpha_5} \exp(-\alpha_1 z) + C_1 \frac{\alpha_3^2}{\alpha_1^2 - (K+S)^2} \exp[-(K+S)z]$$

avec les constantes :

$$\alpha_1^2 = \gamma^2 K [K + 2(1-\zeta)S]$$

$$\alpha_2^2 = S[\gamma\zeta K + \gamma(1-\zeta)S + \zeta(K+S)]$$

$$\alpha_3^2 = (1-\zeta)(\gamma-1)S(K+S)$$

$$\alpha_4 = \gamma[K + (1-\zeta)S]$$

$$\alpha_5 = \gamma(1-\zeta)S$$

L'intensité du faisceau collimaté décroît plus vite que celle du faisceau diffus.

- Considérons tout d'abord un faisceau incident diffus : $C_1 = 0$. Le coefficient de réflexion est égal à $R_d = j_d(0)/i_d(0)$:

$$R_d = \frac{\alpha_4 - \alpha_1}{\alpha_5} = \frac{K + (1-\zeta)S - \sqrt{K[K + 2(1-\zeta)S]}}{(1-\zeta)S} \quad \text{Eq. 8}$$

La prédiction du modèle à deux flux est retrouvée, à condition de remplacer S par $(1-\zeta)S$. Remarquons l'absence d'influence de γ .

- Puis, considérons un faisceau incident collimaté : $i_d(0) = 0$. Notons que les diffusions multiples créent une composante diffuse incidente qui se développe avec la profondeur. Le coefficient de réflexion est égal à $R_c = j_d(0)/i_c(0)$:

$$R_c = \frac{(\alpha_2^2 \alpha_4 - \alpha_3^2 \alpha_5 - \alpha_2^2 \alpha_1)}{\alpha_5 [(K+S)^2 - \alpha_1^2]} = \frac{\alpha_2^2 R_d - \alpha_3^2}{[(K+S)^2 - \alpha_1^2]} \quad \text{Eq. 9}$$

qui ne dépend que de K/S comme on pourra le constater. Pour γ égal à 1, R_c égale R_d .

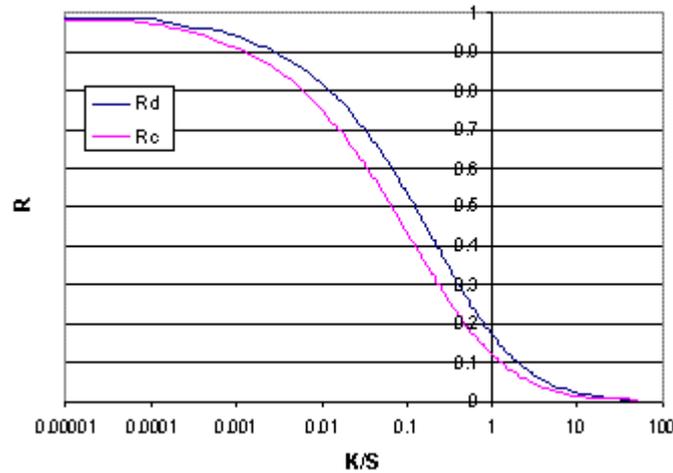


Figure 12 : Coefficients de réflexion pour des faisceaux diffus et collimaté en fonction de K/S. Modèles 4 flux ($\gamma=2$, $\zeta=0.5$).

II.2. Etude expérimentale

II.2.1. Le spectromètre

Les mesures de réflexion et de transmission des poudres sont effectuées à l'aide d'un spectromètre UV-Visible Perkin-Elmer Lambda 40 couvrant une gamme de longueur d'onde allant de 250 à 1100 nm (proche IR), muni d'un accessoire de réflexion et de transmission diffuse Labsphere RSA-PE-20. Cet accessoire comprend un banc optique permettant le transfert optique et une sphère intégratrice de diamètre 51 mm permettant de récupérer tous les rayonnements, réfléchis et transmis, diffus. Les matériaux étudiés étant sous forme de poudres, ce sont des échantillons diffusant dans toutes les directions, d'où la nécessité de la sphère intégratrice. La sphère est munie d'un photodétecteur en silicium avec un préamplificateur et elle possède deux ouvertures de 12 mm de diamètre pour les mesures de transmission et de réflexion. Devant ces deux ouvertures sont ajustés des porte-échantillons.

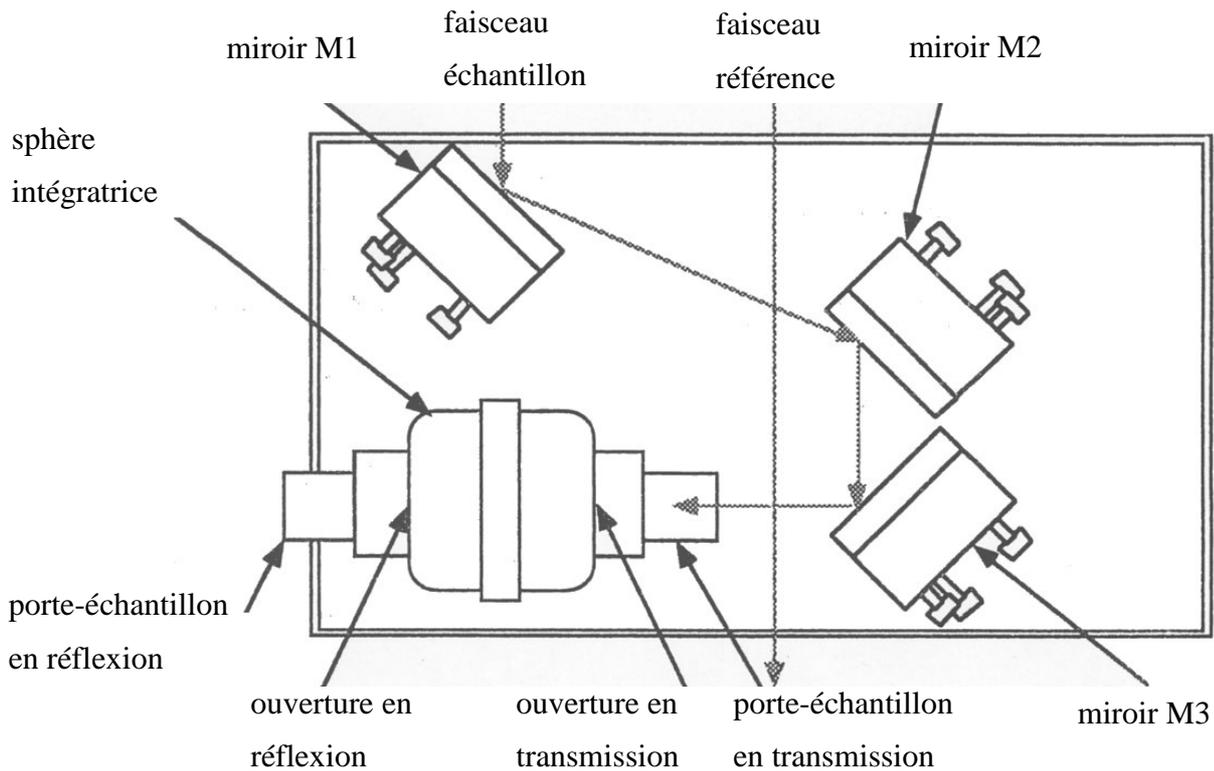


Figure 13 : Accessoire Labsphere RSA-PE-20.

Pour la réflexion, deux porte-échantillons peuvent être ajustés à la sphère :

- un porte-échantillon standard qui positionne l'échantillon afin qu'il soit illuminé par le faisceau incident sous un angle de 8° par rapport à la normale à l'échantillon. A l'aide de ce porte-échantillon, la sphère récupère à la fois les rayonnements diffus et collimaté provenant de l'échantillon.
- le deuxième porte-échantillon est pour une incidence normale (angle 0°). Dans ce cas, toute composante spéculaire de la réflexion de l'échantillon est exclue de la mesure puisque cette composante est dirigée vers l'ouverture de transmission de la sphère et en ressort, et, seul le rayonnement diffus est mesuré.

Le porte-échantillon à 8° est celui utilisé en réflexion dans notre étude afin d'obtenir toute la réflexion émise par l'échantillon pulvérulent.

En transmission, le porte-échantillon est à 0° et positionne l'échantillon en incidence normale.

Le spectromètre Lambda 40 muni de l'accessoire Labsphere RSA-PE-20 ^[INS] est un spectromètre à double faisceau : la radiation provenant de la source d'illumination de

l'appareil est divisée en deux faisceaux, un faisceau référence allant directement sur le détecteur et un faisceau échantillon transmis par le jeu des miroirs jusqu'à la sphère et frappant l'échantillon. Le rayonnement incident sur l'échantillon est collimaté. A n'importe quelle longueur d'onde, l'appareil enregistre le rapport entre le signal produit par le détecteur quand la sphère est illuminée par le faisceau échantillon et celui du faisceau référence ne passant pas par la sphère. Ceci permet de compenser des variations de réponse du détecteur et de la puissance fournie par la source.

Avec un spectromètre à double faisceau, une correction de bruit de fond est apportée aux mesures de réflexion et de transmission. Cette correction est utilisée pour établir une ligne de base. Elle est réalisée à l'aide d'un échantillon de référence (blanc) dont la réflexion est connue. Le flux mesuré par le détecteur dans la sphère sur la référence s'écrit :

$$D_b = I_s \cdot R_d \cdot \rho_r \cdot f_r$$

avec I_s la lumière incidente dans la sphère, R_d la réponse du détecteur, ρ_r la réflexion de la référence et f_r le facteur de rendement de la sphère. Ce facteur, pour un échantillon donné, est fonction de plusieurs variables dont la distribution spatiale de l'énergie réfléchie par l'échantillon, la réflexion de la paroi de la sphère, la géométrie de la sphère et le rendement du détecteur. Le flux mesuré par le détecteur pour un échantillon s'écrit :

$$D_s = I_s \cdot R_d \cdot \rho_s \cdot f_s$$

En supposant que la distribution spatiale de l'énergie réfléchie par l'échantillon est la même que celle de la référence, le facteur f de rendement est identique pour les deux matériaux : $f_r = f_s$. De plus, D_b est posé égal à 1. Alors $D_s = \rho_s / \rho_r$. Ainsi, la valeur affichée par l'appareil (D_s) est égale au rapport entre la réflexion de l'échantillon mesuré et celle de la référence connue. La réflexion de l'échantillon mesuré est donc $\rho_s = D_s \cdot \rho_r$.

Pour accéder aux valeurs vraies de réflexion, il est donc nécessaire de corriger les valeurs obtenues par l'appareil par les valeurs de réflexion de l'échantillon référence et ceci pour chaque longueur d'onde.

L'échantillon de référence utilisé est un standard de réflexion Spectralon (Labsphere) parfaitement blanc et calibré. Ce blanc est fait en Téflon spécifique pour avoir une gamme spectrale large sans absorbance. Ses facteurs de réflexion à 8° sont connus entre 250 et 2500 nm par intervalles de 50 nm. A 1064 nm, le facteur de réflexion de ce blanc calibré est de 0,989.

Dans la pratique, il est inutile d'apporter cette correction avec une sphère d'intégration de 51 mm car, avec cette petite sphère, les résultats subissent une erreur due à la géométrie de la sphère. De plus, le blanc Spectralon se salit avec le temps, ainsi ses facteurs de correction

théoriques deviennent obsolètes. En pratique, les valeurs obtenues directement par le spectromètre sont conservées.

Avec le spectromètre utilisé, le faisceau incident est collimaté. Or, le modèle 2 flux nécessite que l'échantillon soit illuminé par de la lumière diffuse. Ainsi, le dispositif n'est pas totalement adapté, avec le modèle de Kubelka Munk. Il reste le problème du choix des paramètres γ et ζ utilisés dans le modèle 4 flux car ceux-ci ne sont pas connus.

Il est donc difficile d'accéder expérimentalement au rapport K_0/S_0 réel, mais il est surtout impossible d'obtenir les valeurs de K_0 et de S_0 . Mais cette technique de spectrométrie est largement utilisée car elle permet d'étudier les poudres en prenant comme hypothèse que K_0 est proportionnel à $(\kappa D/\lambda)$ et S_0 est inversement proportionnel à la taille des grains D (voir chapitre III § IV.1). Ainsi, tracer $\lambda K_0/S_0 = \lambda (1-R)^2/2R$ en fonction de λ permet de suivre l'évolution de κ avec λ .

II.2.2. Réalisation des mesures expérimentales

L'accessoire Labsphere RSA-PE-20 est installé dans le compartiment du spectromètre. L'alignement optique de l'appareil est vérifié. S'il n'est pas correct, il est ajusté à l'aide des miroirs. Pour cela, le standard Spectralon est placé sur le porte-échantillon de réflexion et une lumière blanche est envoyée par le spectromètre. L'alignement optique est effectué à l'aide successivement des miroirs M1, M2 puis M3 de telle sorte que le faisceau lumineux soit bien centré respectivement sur les miroirs M2, M3 puis à l'entrée de la sphère et ne touche pas les bords de la sphère.

Le logiciel utilisé UVwinlab permet de définir différents paramètres comme le domaine d'étude en longueur d'onde (de 1100 à 400 nm), l'acquisition se faisant dans le sens des longueurs d'onde décroissantes, l'intervalle entre les mesures (0,1 nm), la vitesse de scan (120 nm/min) et l'ouverture de la fente (2 nm).

Un setup est réalisé afin d'accéder directement à la longueur d'onde de départ. L'autozéro est lancé avec le blanc sur le porte-échantillon de réflexion afin d'établir la ligne de base. Une fois l'autozéro terminé, pour mesurer la réflexion d'un échantillon, celui-ci est placé sur le porte-échantillon de réflexion à la place du blanc. Pour mesurer sa transmission, l'échantillon est placé sur le porte-échantillon de transmission en laissant le blanc sur le porte-échantillon de réflexion pour que tous les rayonnements soient récupérés dans la sphère. La

mesure est alors réalisée et le pourcentage de réflexion (ou transmission) de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde est obtenu.

II.2.3. Essais préliminaires

Le spectromètre a tout d'abord été testé pour vérifier son niveau de fiabilité. Plusieurs essais ont été réalisés.

1) Reproductibilité

Le blanc Spectralon est passé en tant qu'échantillon. Le pourcentage de réflexion obtenu est bien de 100%. La mesure est recommencée plusieurs fois et les résultats montrent la reproductibilité des mesures à 1% près. Un autre essai avec une poudre d'alumine (P172SB) est effectué en la passant 10 fois sans changer le remplissage de la cellule ; les 10 courbes obtenues sont superposées, preuve d'une bonne reproductibilité intrinsèque de l'appareil.

2) Ancienne cellule poudre

La cellule poudre existante était constituée d'un socle évidé, en verre devant être rempli à l'horizontale et d'une lame de verre en guise de couvercle juste apposée dessus sans moyen de fixation. La cavité contenant la poudre était de 2 mm d'épaisseur. Sachant que la cellule est positionnée à la verticale dans le spectromètre devant la sphère, il est évident que cette cellule manquait de sens pratique pour un remplissage correct, et ceci malgré différents essais pour maintenir la lame sur le socle (scotch, contour en caoutchouc,...). Après avoir étudié la cellule (socle et couvercle) au spectromètre, il s'est avéré que la lame servant de couvercle, ainsi que le socle, réfléchissaient chacun 8% du rayonnement incident. Il est donc apparu indispensable de fabriquer une nouvelle cellule pour contenir la poudre à étudier.

Suite aux essais sur l'ancienne cellule, il s'est avéré que plus la lame, donc le plan de réflexion, s'éloignait de l'ouverture de la sphère, plus la réflexion diminuait. Une étude de la réflexion en fonction de la distance plan de réflexion-sphère est alors réalisée. Pour cela, 5 cales ont été fabriquées de 0,5 ; 0,6 ; 1 ; 2 et 3 mm, faisant ainsi varier la distance entre la lame étudiée et l'ouverture de la sphère. Quand cette distance augmente, de plus en plus de rayons diffusés arrivent au-delà de l'ouverture de la sphère (en considérant l'angle solide des rayons diffusés constant), donc une partie du rayonnement réfléchi est perdue et la réflexion obtenue diminue. En effet, cette variation est proportionnelle à celle de l'angle solide Ω :

$$\Omega = 2\pi(1-\cos\alpha) = 2\pi(1-\cos(\arctg(r/d)))$$

avec r le rayon de l'ouverture de la sphère et d la distance plan de réflexion-sphère.

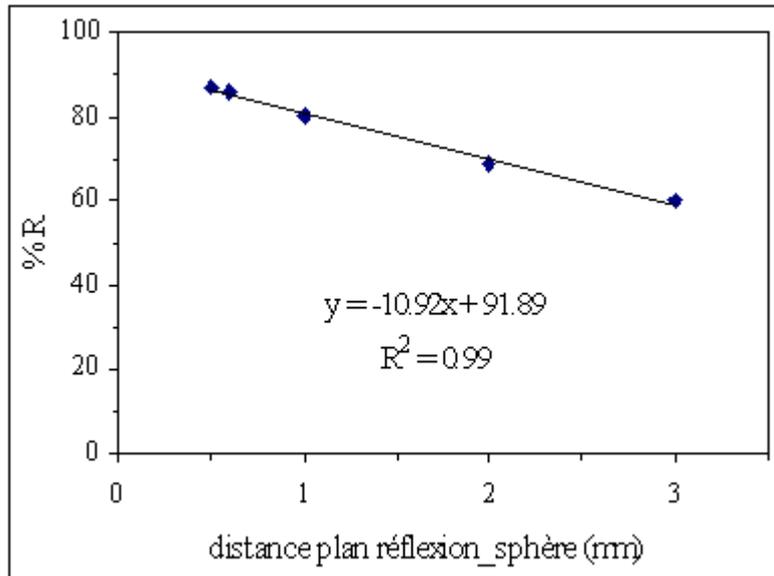


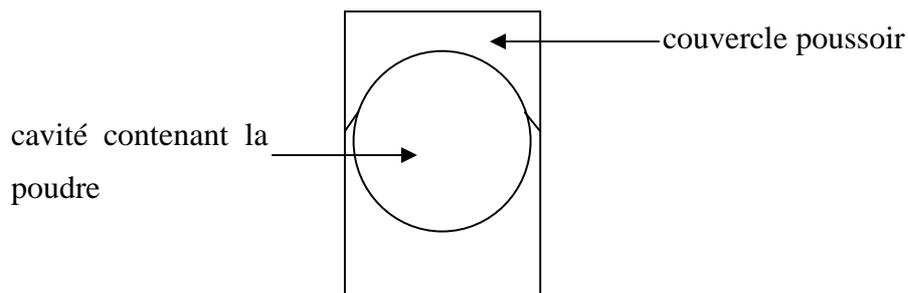
Figure 14 : Réflexion en fonction de la distance entre le plan de réflexion et la sphère.

La cellule poudre doit être positionnée contre la sphère lors des mesures.

3) Nouvelle cellule poudre

Différents matériaux ont été testés pour remplacer la lame de verre (feuille de Milar, différents plastiques, autres lames de verre) pour s'affranchir de son erreur. Mais tous transmettaient moins que la lame de verre, excepté une autre lame de quartz de Alfa Aesar.

Après plusieurs prototypes de cellules, le dernier modèle de cellule est constitué d'un socle en aluminium, avec un évidement circulaire d'épaisseur 3 mm, sur lequel est collée une lame de quartz Alfa Aesar dont la réflexion est de 6%. Le remplissage se fait par le haut et la cellule est refermée grâce à un couvercle poussoir. La poudre se trouve tassée dans la cavité circulaire d'épaisseur 3 mm.



Comme il n'est pas possible de s'affranchir de la réflexion de la lame, lors de l'autozéro, une lame identique est placée devant le blanc Spectralon afin de corriger l'erreur due à la réflexion de la lame.

Après chaque manipulation, la cellule est nettoyée à l'eau distillée, passée aux ultrasons et séchée à l'air comprimé.

4) Effet du remplissage

Pour déterminer l'influence de la compacité de la poudre dans la cellule, plusieurs essais ont été réalisés sur une même poudre. La cellule poudre est remplie avec de l'alumine P172SB plusieurs fois avec des taux de remplissage différents (en tassant plus ou moins la poudre). La masse de poudre mise dans la cellule est pesée et la masse volumique apparente de la poudre est calculée en divisant sa masse (en g) par le volume de la cellule ($3,3 \text{ cm}^3$). La compacité est obtenue en divisant la masse volumique apparente par la masse volumique de l'alumine ($4,01 \text{ g/cm}^3$). Les compacités obtenues ne sont pas très élevées (entre 34 et 41%).

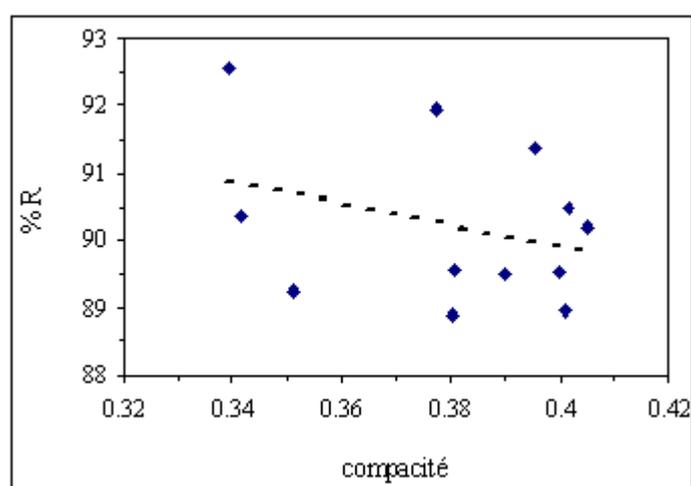


Figure 15 : Réflexion en fonction de la compacité.

La droite de tendance montre que plus la compacité augmente, plus la réflexion diminue.

Le graphique montre un nuage de points, mais plus la compacité est élevée, plus la répartition des points, donc de la réflexion, est faible, et plus l'erreur est faible. Ainsi, mieux vaut avoir la compacité la plus grande possible. D'autant plus qu'elle est assez faible, de l'ordre de 40% maximum.

Afin d'obtenir une compacité maximale dans la cellule, la poudre doit être tassée le plus possible. Différentes techniques ont été testées pour tasser la poudre. La masse de poudre introduite dans la cellule est pesée et la masse volumique apparente en g/cm^3 est calculée. Les ultrasons et la tamiseuse n'ont pas été concluants, la méthode permettant de tasser la poudre au maximum est de tapoter manuellement, rapidement et vigoureusement, la cellule tout en la remplissant de poudre.

La compacité est une source d'erreur. En effet, 10 mesures de réflexion sont effectuées sur la même poudre (P172SB) en essayant de la tasser de la même façon pour avoir à chaque fois la même compacité. Les 10 résultats ne sont pas strictement identiques et peuvent avoir jusqu'à 4% d'écart ; il en ressort qu'une valeur bien déterminée ne peut être obtenue sans erreur. Ainsi, lors d'une étude à une longueur d'onde précise, il est nécessaire de faire 10 manipulations et de prendre la moyenne.

A 1064 nm, nous sommes à la limite de l'appareil, dans une zone sensible. Le rapport signal sur bruit est plus important.

II.3. Résultats et discussion

Comme nous l'avons mentionné précédemment, K_0 est proportionnel à $(\kappa D/\lambda)$ et S_0 est inversement proportionnel à la taille des grains D . Il est donc judicieux de tracer $(K_0/S_0)*\lambda$ plutôt que K_0/S_0 car, suivre l'évolution de $(K_0/S_0)*\lambda$ en fonction du nombre d'onde σ , pour une poudre, revient à suivre l'évolution de κ en fonction de σ .

II.3.1. L'alumine et le verre non dopé

Les deux matériaux de base étudiés sont la fritte de verre F et l'alumine P172 non broyée. Leurs caractéristiques chimiques et physiques ont été présentées dans le chapitre I. Ils ont été passés au spectromètre entre 400 et 1100 nm, soit en nombre d'onde entre 9000 et 25000 cm^{-1} et leurs spectres de réflexion ainsi que $(K_0/S_0)*\lambda$ en fonction du nombre d'onde sont présentés Figure 16 et Figure 17.

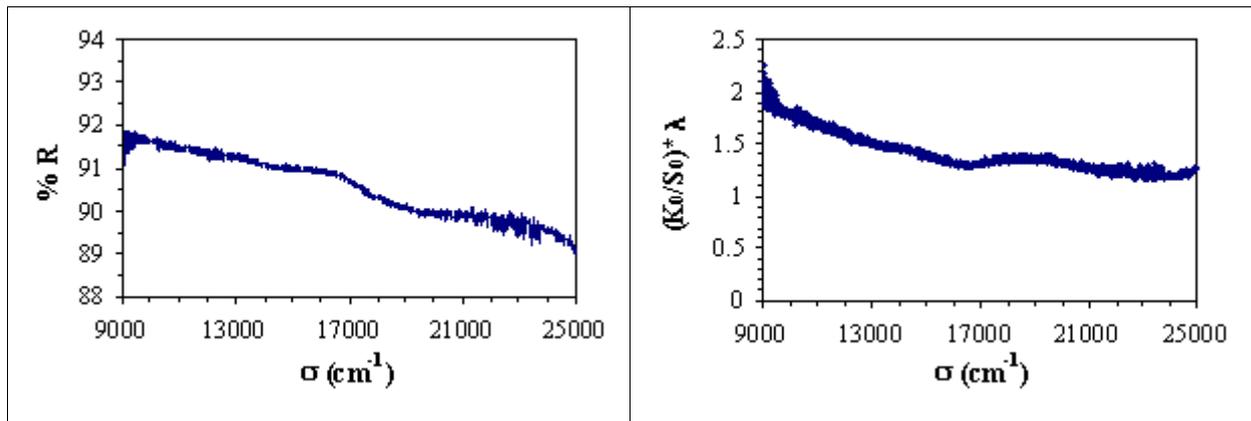


Figure 16 : Réflexion et $K_0/S_0 * \lambda$ pour l'alumine P172 non broyée.

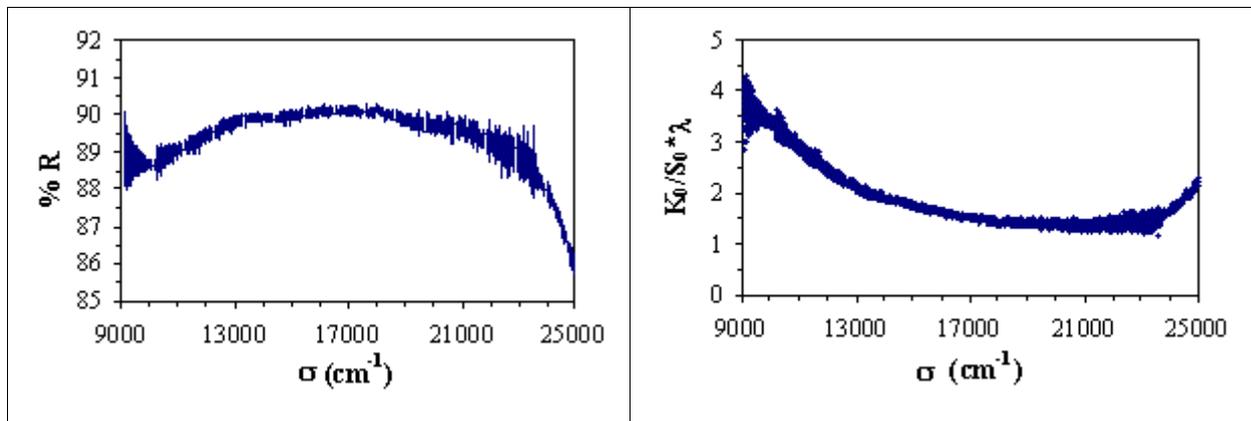


Figure 17 : Réflexion et $K_0/S_0 * \lambda$ pour la fritte F.

Le pourcentage de réflexion diffuse de l'alumine P172 non broyée sur toute la gamme spectrale étudiée reste autour de 90 %. Cela implique que son absorption est très faible et que l'alumine est transparente sur toute cette gamme spectrale. De même, la fritte F montre un taux de réflexion restant aux alentours de 89 % ; elle aussi est transparente.

Ainsi, à la longueur d'onde du YAG (1064 nm), ces deux matériaux sont transparents et absorbent très peu le rayonnement.

II.3.2. Les oxydes

II.3.2.1. Les oxydes de fer Fe_2O_3 et Fe_3O_4

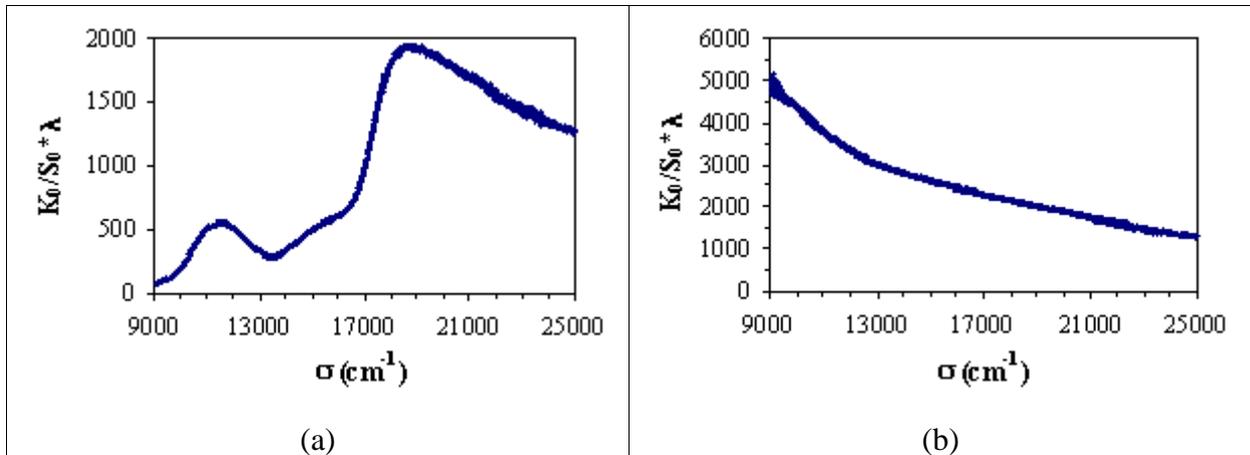


Figure 18 : (a) Fe_2O_3 (b) Fe_3O_4 .

L'oxyde de fer Fe_2O_3 est constitué d'un réseau hexagonal compact d'ions O^{2-} où les ions Fe^{3+} occupent 2/3 des sites octaédriques.

Comme nous l'avons vu au chapitre I (§III.2.4.1), toutes les transitions dues au champ cristallin de l'ion Fe^{3+} de configuration électronique $3d^5$ sont interdites de spin et donc de faible intensité. Sur le graphe de l'oxyde Fe_2O_3 (Figure 18(a)), la bande d'absorption faible et large centrée vers 11700 cm^{-1} correspond à la transition ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ de l'ion Fe^{3+} . Le point d'inflexion vers 15600 cm^{-1} marque la présence de la transition ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$. La bande de transfert de charge très intense commence à apparaître à partir de 18500 cm^{-1} et provoque une plus forte absorption.

Vers 9400 cm^{-1} , Fe_2O_3 absorbe un peu du rayonnement ($(K_0/S_0) * \lambda = 98$).

L'oxyde de fer Fe_3O_4 a une structure de type spinelle inverse AB_2O_4 : $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$ où les ions Fe^{2+} se trouvent dans des sites octaédriques et les ions Fe^{3+} se trouvent à la fois dans des sites octaédriques et tétraédriques.

La forte absorption vers $9000\text{--}12000\text{ cm}^{-1}$ (Figure 18 (b)), correspond à la bande large et intense de Fe^{2+} en site octaédrique correspondant à la transition permise ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$. Les transitions interdites de spin de l'ion Fe^{3+} en sites octaédrique ou tétraédrique sont d'intensité tellement plus faible par rapport à celle de l'ion Fe^{3+} qu'elles ne sont pas discernables sur le graphe.

En comparaison avec Fe_2O_3 , l'oxyde de fer Fe_3O_4 absorbe beaucoup plus ($(K_0/S_0) \cdot \lambda = 4700$) à 9400 cm^{-1} .

II.3.2.2. L'oxyde de cobalt Co_3O_4

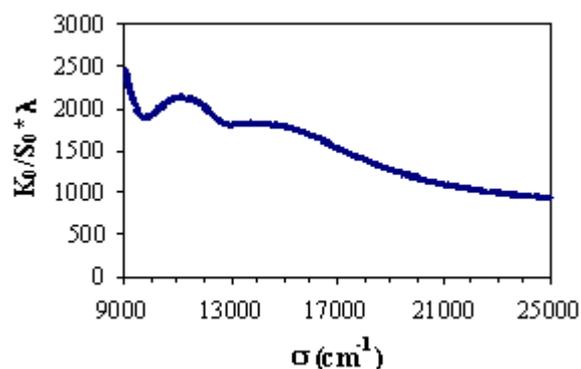


Figure 19 : Co_3O_4

L'oxyde de cobalt Co_3O_4 appartient au groupe des spinelles. Le début du spectre (Figure 19) à 9000 cm^{-1} correspond à la fin de la bande de transition ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ de Co^{2+} , la bande observée entre 10300 et 12500 cm^{-1} correspond à la transition ${}^5\text{T}_{2g} \rightarrow {}^5\text{E}_g$ de l'ion Co^{3+} .

II.3.2.3. L'oxyde de cuivre CuO

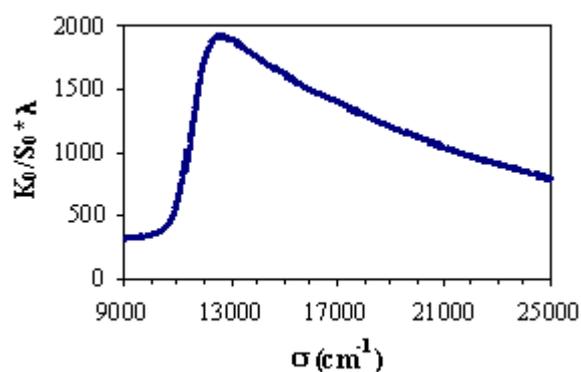


Figure 20 : CuO

L'absorption vers 13000 cm^{-1} (Figure 20) correspond à la transition permise ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ de l'ion Cu^{2+} .

II.3.3. Les verres dopés au fer

Les verres dopés au fer ont été choisis pour être montrés en exemple.

Après l'obtention des échantillons sous forme de lame mince pour l'étude des massifs, tout le verre restant dans chacun des creusets est récupéré. Cela s'est fait par carottage afin de récupérer le plus de matière possible tout en évitant de découper les parois du creuset. Malgré ces précautions, un peu de creuset est pris avec le verre, ainsi tous les morceaux de verre ont dus être vérifiés et tout résidu de creuset éliminé. Le verre est alors réduit à l'état de poudre. Pour cela, dans un premier temps, les morceaux de verre, enveloppés dans du plastique, sont cassés à l'aide d'un marteau. Des petits bouts de plastique restent accrochés au verre ; le tout est alors mis dans de l'eau et le plastique qui flotte est éliminé. Le verre est séché à l'étuve à 100°C quelques minutes. Il est ensuite broyé dans un mortier en carbure de bore B₄C. La poudre obtenue est tamisée avec un tamis de 40 µm et un tamis de 63 µm. La poudre dont la granulométrie est comprise entre 40 et 63 µm est celle retenue pour l'étude spectroscopique afin de s'approcher au mieux des granulométries de la fritte F (40-50 µm) et de l'oxyde de fer Fe₂O₃ (44 µm) et ainsi pouvoir comparer, par la suite, les résultats de cette poudre de verre et du mélange (fritte + oxyde de fer).

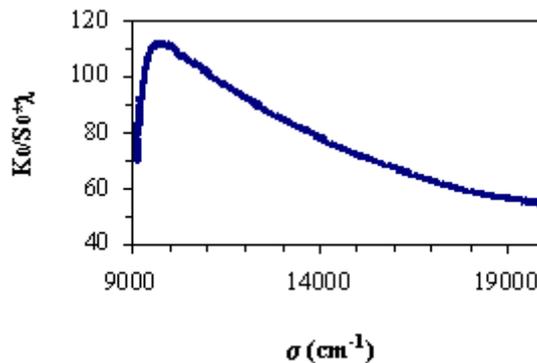


Figure 21 : $K_0/S_0 * \lambda$ du verre broyé à 0,32% vol Fe₂O₃.

La Figure 21 montre une bande d'absorption vers 10000 cm⁻¹ correspondant à la transition permise et intense de l'ion Fe²⁺. A 9400 cm⁻¹, $(K_0/S_0) * \lambda$ de l'échantillon de verre broyé à 0,32% vol. de Fe₂O₃ est égal à 107.

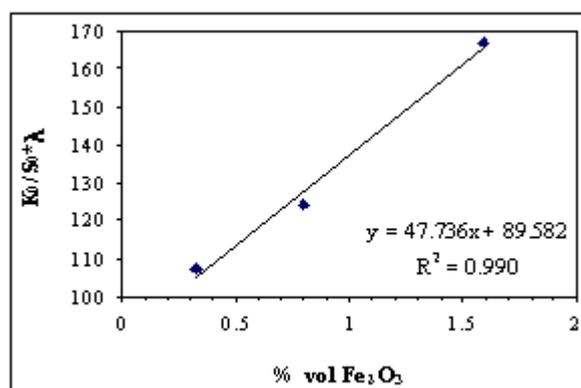


Figure 22 : $K_0/S_0 * \lambda$ des verres broyés en fonction du % volumique de Fe_2O_3 .

Les résultats obtenus à 9400 cm^{-1} avec les trois échantillons de verre broyé sont tracés Figure 22. L'ordonnée à l'origine correspond à la fritte pure et l'augmentation varie proportionnellement à la concentration de fer rajoutée.

II.3.4. Les mélanges fritte F et oxyde de fer

Les mélanges de fritte F et d'oxyde de fer Fe_2O_3 ont été décrits § I.3. Bien entendu, tous présentent des courbes $(K_0/S_0) * \lambda$ d'allures identiques à celle de l'oxyde de fer seul et qui augmentent avec le pourcentage de fer introduit. En particulier à 9400 cm^{-1} , la Figure 23 montre bien l'augmentation de $(K_0/S_0) * \lambda$ proportionnellement à la concentration volumique de Fe_2O_3 rajoutée.

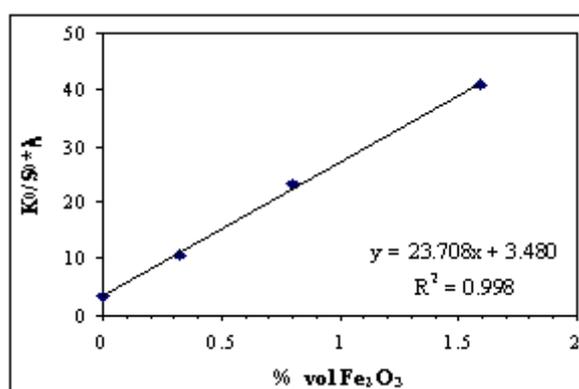


Figure 23 : $K_0/S_0 * \lambda$ des mélanges en fonction du % volumique de Fe_2O_3 .

A 9400 cm^{-1} , $(K_0/S_0) \cdot \lambda$ de l'échantillon à 0,32% vol. de Fe_2O_3 est égal à 11. L'absorption du mélange est nettement plus faible que celle de la poudre de verre broyé (107) au même pourcentage d'oxyde de fer introduit. Dans les verres dopés, le fer se trouve à la fois sous la forme Fe^{3+} et Fe^{2+} qui absorbe fortement cette radiation. Le dopage est la meilleure technique pour avoir une bonne absorption. De plus, il permet d'obtenir une répartition du fer plus homogène dans l'échantillon.

III. Conclusion

Les indices de réfraction n et d'extinction κ du matériau homogène peuvent être déterminés expérimentalement par spectroscopie IR en fonction de la longueur d'onde sur des échantillons sous forme de lames minces à faces parallèles et polies optiquement. Le verre F absorbe très peu vers $1 \mu\text{m}$: son indice κ est de $9,8 \cdot 10^{-6}$. Son indice n qui reste constant dans la zone de transparence, est de 1,45. Les indices d'extinction des verres dopés varient entre 10^{-5} et $6 \cdot 10^{-5}$ pour des pourcentages volumiques de Fe_2O_3 allant de 0,32 à 3,165 %, entre $4,4 \cdot 10^{-5}$ et $3,1 \cdot 10^{-4}$ pour des pourcentages volumiques de Co_3O_4 allant de 0,381 à 2,822 %, et entre $1,7 \cdot 10^{-5}$ et $8,8 \cdot 10^{-5}$ pour des pourcentages volumiques de CuO allant de 0,115 à 0,577 %.

L'indice κ augmente de façon proportionnelle avec le pourcentage de dopant. Les variations du κ des verres dopés en fonction de la longueur d'onde montre les bandes d'absorption du dopant. Les indices de réfraction n et d'extinction κ seront utilisés dans la simulation chapitre III.

Les mesures expérimentales sur les poudres sont réalisées avec un spectromètre muni d'une sphère d'intégration et les résultats sont exploités à l'aide du modèle à deux flux de Kubelka-Munk qui exprime la réflexion en fonction du rapport des coefficients d'absorption K_0 et de diffusion S_0 . Les poudres d'alumine et de fritte réfléchissent beaucoup et absorbent peu. L'étude des oxydes en fonction de la longueur d'onde a permis d'observer les bandes d'absorption des dopants.

Chapitre III

Chapitre III : Simulations et comparaisons avec l'expérience.....	70
I. Les éléments du modèle.....	70
II. Etude statistique.....	74
III. Comparaison des prédictions des modèles à 2 et 4 flux.....	76
IV. La simulation comme outil d'étude	84
IV.1. Influence de la taille des grains. Comparaison entre les prédictions des simulations et les déterminations expérimentales de K_o/S_o	84
IV.2. Etude de mélanges de poudres	91
IV.3. Etude de poudres enrobées.....	94
IV.3.1. Préparation des poudres enrobées	94
IV.3.2. Caractérisation des poudres enrobées	95
IV.3.3. Etude par spectrométrie.....	97
V. Conclusion.....	98

Chapitre III : Simulations et comparaisons avec l'expérience.

Les équations du transport radiatif, où plus simplement les modèles à N flux, décrivent la diffusion de lumière par un ensemble de particules comme nous l'avons vu chapitre II. La simulation par la technique de Monte Carlo représente une alternative. Elle consiste à modéliser un phénomène physique par une suite de processus aléatoires au moyen d'un grand nombre d'échantillonnages. Les résultats fournis par la méthode de Monte Carlo sont très précis à condition de générer correctement les nombres aléatoires et d'en prendre un nombre très important. Pendant longtemps, la nécessité de disposer de moyens de calcul importants a constitué une contrainte forte mais qui n'a plus lieu d'être aujourd'hui. La simulation va nous permettre de faire le lien entre les paramètres du matériau homogène, les indices optiques n et κ , associés à une structure comprenant la forme et la texture des grains, et les paramètres de la poudre, les coefficients K et S .

Nous allons, dans ce chapitre, exposer le principe de la simulation de tracé de rayons par la méthode de Monte Carlo. Grâce à la simulation, les prédictions des modèles à 2 ou 4 flux pourront être comparés. Un des objectifs de ce chapitre consiste à étudier l'influence de différents paramètres tels la granulométrie, les indices d'extinction κ et de réfraction n . Les résultats expérimentaux seront comparés aux prédictions obtenues par simulations.

I. Les éléments du modèle

Cette approche par la simulation est particulièrement facile à mettre en œuvre si l'onde peut être assimilée à un rayon lumineux, c'est-à-dire lorsque la longueur d'onde λ est largement inférieure à la taille des grains, ce qui est le cas dans notre étude ($\lambda \approx 1 \mu\text{m} \ll D$). Le parcours élémentaire de chaque rayon est suivi jusqu'au lieu de son absorption dans le milieu ou de sa sortie du système. Lors de sa progression, les différents événements subis par le rayon, comme la réflexion, la réfraction ou l'absorption, sont choisis de manière aléatoire. Il est nécessaire de connaître l'indice complexe du matériau traversé, ce qui nous amènera à utiliser les résultats (n et κ) acquis dans le chapitre précédent. A partir de ce schéma, les propriétés radiatives peuvent être prédites en moyennant le comportement individuel de chaque rayon. Cette méthode présente l'avantage de préserver la microstructure réelle du matériau et de pouvoir calculer l'énergie absorbée par chacun des grains de la poudre, donc de

mieux appréhender l'effet de l'hétérogénéité du milieu à l'échelle du grain. Les résultats obtenus seront comparés avec les prédictions des modèles à N flux, permettant ainsi de corrélérer paramètres macroscopiques, K et S, et grandeurs physiques n et κ .

Un des programmes en Fortran, utilisés pour réaliser les essais de simulation par la méthode de Monte Carlo, est présenté dans l'annexe 2.

Le lit de poudre est simulé par un assemblage compact de sphères de même rayon R, dans un empilement cubique faces centrées de paramètre de maille a. Ce dernier est choisi arbitrairement égal à $a=2$, soit $R = a / 2\sqrt{2} = 1/\sqrt{2}$. Dans ce cas, la distance entre plans est égale à l'unité. Le bloc considéré contient $N_X * N_Y * N_Z$ mailles. La face supérieure est à la cote 0 ; l'origine est au milieu de cette face ; les directions du trièdre de référence Oxyz sont celles des arêtes des cubes élémentaires, l'axe Oz étant orienté vers le bas. Des conditions de périodicité permettent de simuler un milieu infini.

Le point de départ d'un rayon est situé à une cote $-z_0$ identique pour tous les rayons. L'abscisse x_0 et l'ordonnée y_0 sont choisies de façon aléatoire dans un carré de côté unité, centré sur l'origine. Dans le cas d'un faisceau collimaté, la direction est verticale pour tous les rayons ; dans le cas d'un faisceau diffus, l'angle par rapport à la verticale est choisie aléatoirement dans l'intervalle $(-90^\circ, 90^\circ)$ suivant une loi uniforme. L'intensité initiale de chaque rayon est dans tous les cas égale à 1.

Dans le vide, le rayon se propage en ligne droite. Connaissant le point de départ et la direction de propagation, il est possible de déterminer, à partir de considérations géométriques, la sphère impactée, ainsi que l'angle d'incidence que fait le rayon avec la normale à la sphère au point d'impact, θ_1 . Il peut être réfléchi dans le vide avec un angle θ_1 ou transmis dans le grain avec un angle θ_2 , fixé par la loi de Descartes :

$$\sin \theta_1 = n \sin \theta_2$$

Le coefficient de réflexion est égal à $\rho = \frac{1}{2} (r_{\perp}^2 + r_{\parallel}^2)$ avec

$$r_{\perp} = \frac{\cos \theta_1 - n \cos \theta_2}{\cos \theta_1 + n \cos \theta_2} ; r_{\parallel} = \frac{\cos \theta_2 - n \cos \theta_1}{\cos \theta_2 + n \cos \theta_1}$$

Le coefficient de transmission est égal à $(1-\rho)$. Ces coefficients peuvent être assimilés à des probabilités de réflexion et de transmission. Un tirage aléatoire avec une loi uniforme et dont le résultat est p, fixe la direction prise par le rayon :

si $p \geq \rho$ le rayon est réfracté

Dans ce cas, le rayon se propage en ligne droite dans la sphère et son intensité décroît suivant la loi :

$$I = \exp(-KAPPA \cdot s)$$

où s est la longueur parcourue et $KAPPA$ est relié à l'indice d'extinction κ par la relation :

$$KAPPA = \frac{2\pi}{R} \left(\frac{\kappa D}{\lambda} \right) \text{ (voir paragraphe IV.1). Puis, le rayon impacte à nouveau la sphère : la}$$

même procédure est appliquée, les rôles respectifs du vide et du grain étant cette fois inversés. Ainsi, un rayon peut très bien être réfléchi plusieurs fois à l'intérieur du grain avant de s'en échapper.

Au cours de son périple, un rayon atteint rapidement l'une des faces extérieures du bloc initial. Une translation adéquate le fait pénétrer dans la face opposée, cette opération étant mémorisée, moyennant quoi le processus peut être répété indéfiniment. Il est constaté qu'après un nombre plus ou moins grand de réflexions et réfractions, la trajectoire du rayon s'infléchit, atteint une côte maximale avant de revenir vers la surface supérieure du lit de poudre. Ceci justifie l'approche des modèles à N flux. S'il traverse de nombreuses sphères, l'intensité aura fortement diminuée. Un seuil arbitraire de 1% a été choisi en dessous duquel le rayon est considéré comme ayant été totalement absorbé. Sinon, il contribue au taux de réflexion global par le lit de poudre.

Au cours de la simulation, il est facile de calculer et mémoriser l'intensité absorbée dans chacune des sphères traversées, puis de sommer les contributions de toutes les sphères traversées ayant la même cote z , soit ΔI . L'approximation suivante sera alors faite :

$$\left. \frac{dI}{dz} \right|_{\text{absorbée}} \approx \frac{\Delta I}{a/2}$$

Dans le cas du modèle à 2 flux et pour un faisceau incident diffus sur un milieu semi infini, la variation de l'intensité absorbée en fonction de z s'écrit :

$$\left. \frac{dI}{dz} \right|_{\text{absorbée}} = K_o (i + j) = \frac{K_o}{S_o} \left(K_o + 2S_o - \sqrt{K_o (K_o + 2S_o)} \right) \exp\left(-\sqrt{K_o (K_o + 2S_o)} z\right) I_0$$

$$\text{ou encore } \left. \frac{dI}{dz} \right|_{\text{absorbée}} = K_o (1 + R_d) \exp\left(-\sqrt{K_o (K_o + 2S_o)} z\right) \quad \text{Eq. 1}$$

Cette variation est en $\exp(-mz)$. Ainsi, en traçant $\ln(I)$ en fonction de z , une droite est obtenue. Cette loi est bien vérifiée avec les résultats obtenus par simulation, comme le montre la Figure 1 :

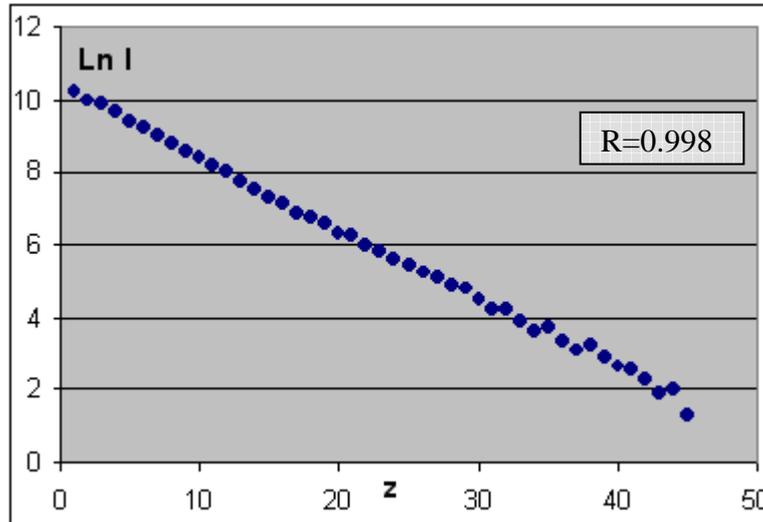


Figure 1 : Variation de l'intensité avec la profondeur ($n = 1,5$; $KAPPA = 0,01$).

La connaissance de la pente de la droite, m , obtenue en coordonnées semi-logarithmiques permet la détermination de $K_o(K_o+2S_o)$. Le coefficient de réflexion global par le lit de poudre, R_d , est calculé en sommant les intensités des rayons ayant émergé à la surface du lit de poudre et rappelons la relation :

$$\frac{K_o}{S_o} = \frac{(1-R_d)^2}{2R_d}$$

Il est donc possible de déterminer K_o et S_o pour des valeurs données au départ de n et κ , soit $KAPPA$ (cf programme Fortran annexe 2).

Cet exemple est détaillé pour mieux expliciter la démarche suivie. La simulation permet d'imaginer de nombreuses « expériences » qui seront présentées ultérieurement ; mais avant toute chose, il est nécessaire de préciser combien de rayons doivent être pris en considération pour obtenir des estimations suffisamment précises.

II. Etude statistique

Le calcul de K_0 et S_0 dans le cas d'un milieu semi-infini et d'un faisceau incident diffus, modèle présenté dans le paragraphe précédent, va servir de banc d'essai. Pour une valeur donnée de la racine du générateur de nombres aléatoires, IDUM (cf annexe 2), on fait varier le nombre de rayons N , tous les autres paramètres étant maintenus constants, voir Figure 2.

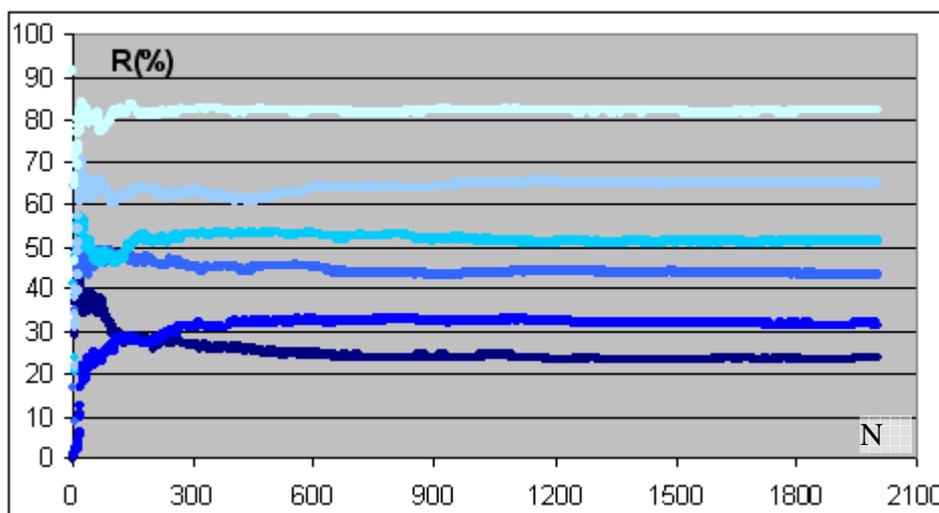


Figure 2 : Quelques exemples (différentes valeurs de KAPPA, $n=1,5$) de l'évolution de R_d avec le nombre de rayons.

Un minimum d'environ 1000 rayons est nécessaire pour obtenir une estimation fiable de R_d . Par ailleurs, la Figure 1 a montré que la loi de décroissance exponentielle de l'intensité est bien vérifiée (coefficient de régression linéaire de 0,998). Il est alors possible de calculer K_0 et S_0 à partir de ces données.

En changeant IDUM, K_0 et S_0 varient. Il apparaît nécessaire d'évaluer la précision de ces estimations. Des essais sont effectués avec une séquence donnée de valeurs de IDUM. La Figure 3 montre l'évolution de K_0 et S_0 ainsi que leurs valeurs moyennes en fonction du nombre d'essais (IDUM).

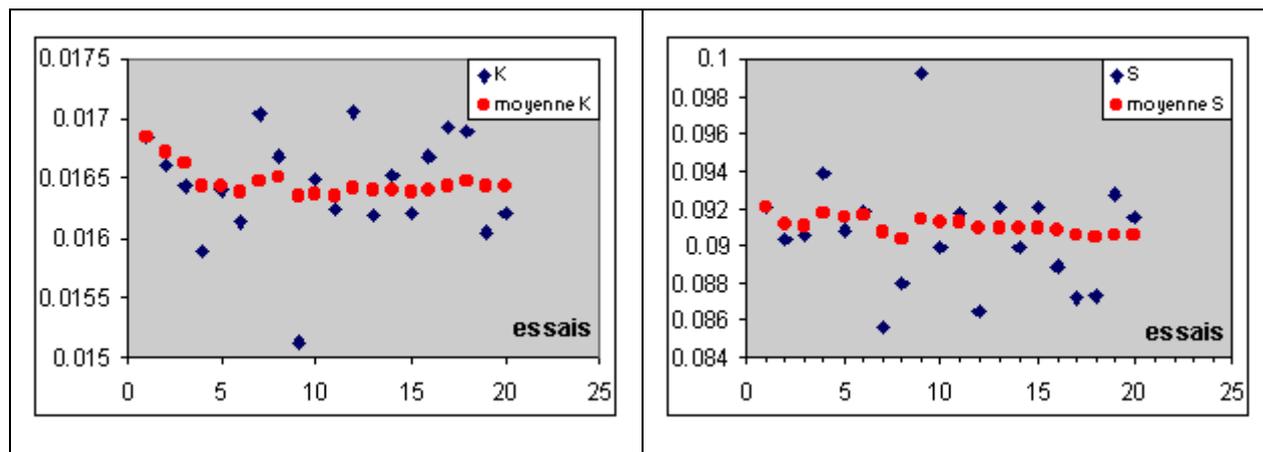


Figure 3 : Variations de K , $\langle K \rangle$ et S , $\langle S \rangle$ avec le nombre d'essais ($n = 1,5$; $KAPPA = 0,01$).

D'après les graphes de la Figure 3, moyenner les différents essais est très efficace et un palier est atteint lorsque le nombre d'essais dépasse une dizaine (12 est le nombre retenu pour la suite de l'étude). Il est possible d'estimer l'écart type et donc la précision avec laquelle sont obtenus K_o et S_o .

Une fois cette procédure mise au point, nous avons voulu à nouveau préciser l'influence du nombre de rayons N d'un essai. Sur la Figure 4, les valeurs de K_o et S_o ainsi que les écarts types sont reportés, N variant de 100 à 1500.

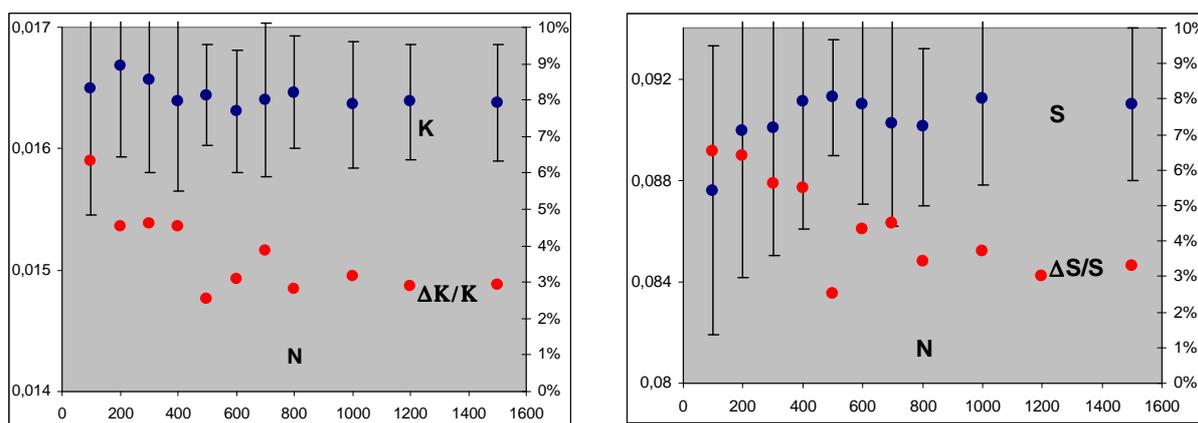


Figure 4 : Variations de $K (\pm \Delta K)$ et $S (\pm \Delta S)$ avec le nombre de rayons N

($n = 1,5$; $KAPPA = 0,01$).

Une croissance de S_o et une décroissance de K_o apparaissent lorsque N augmente pour atteindre des valeurs stables au delà de $N=1000$. Parallèlement, les écarts types diminuent pour plafonner à une valeur d'environ 3%. C'est cette valeur de 1000 qui sera donc retenue.

Ce sont au total 12 essais, chacun de 1000 rayons, soit 12 000 rayons qui sont pris en compte.

III. Comparaison des prédictions des modèles à 2 et 4 flux

Le cas d'un rayonnement incident diffus sur un milieu semi-infini a déjà été traité par le modèle à deux flux. Nous avons vu que le comportement exponentiel prédit par le modèle est en accord avec les résultats de la simulation. Il est intéressant de comparer valeurs calculées et valeurs estimées. K_o et S_o ont été déterminés avec la simulation (par calcul à partir de la pente m et de R_d) et le facteur préexponentiel prédit par le modèle à 2 flux est égal à $K_o(1+R_d)$ (cf Eq. 1). Un très bon accord (5% d'écart) entre la valeur calculée et celle estimée par la simulation, compatible avec la précision des évaluations, est observé. Le modèle à 2 flux rend bien compte de la simulation.

Dans le modèle à 4 flux, le coefficient de réflexion vérifie l'équation :

$$\frac{K}{S(1-\zeta)} = \frac{(1-R_d)^2}{2R_d}$$

L'intensité absorbée est égale à :

$$\left. \frac{dI}{dz} \right|_{\text{absorbée}} = K\gamma(i+j) = \frac{K}{S} \left(K + 2S(1-\zeta) - \sqrt{K(K + 2S(1-\zeta))} \right) \exp\left(-\gamma\sqrt{K(K + 2S(1-\zeta))} z\right) I_0$$

Comme dans le modèle à 2 flux, l'intensité montre une dépendance exponentielle. La pente m est égale à :

$$m = \gamma\sqrt{K(K + 2S(1-\zeta))} = \gamma K \frac{1+R_d}{1-R_d}$$

La pente et le coefficient de réflexion sont fixés par les résultats de la simulation. Les deux modèles donneront des prédictions identiques si :

$$\gamma(1-\zeta)S = S_o \quad \text{et} \quad \gamma K = K_o$$

si K_o et S_o sont les valeurs des paramètres K et S évalués dans le cadre du modèle à 2 flux. On vérifie que les facteurs préexponentiels sont alors identiques. Il existe une infinité de solutions, les paramètres γ et ζ étant indéterminés. Pour pouvoir départager les deux modèles,

il apparaît nécessaire d'envisager un autre essai de simulation. Nous considérons maintenant un faisceau incident collimaté.

L'intensité absorbée vérifie l'équation :

$$\left. \frac{dI}{dz} \right|_{\text{absorbée}} = I_o K(i_c + \gamma(i_d + j_d))$$

avec,

$$i_c / I_o = \exp[-(K+S)z]$$

$$i_d / I_o = \frac{\alpha_2^2}{(K+S)^2 - \alpha_1^2} \left\{ \exp(-\alpha_1 z) - \exp[-(K+S)z] \right\}$$

$$j_d / I_o = \frac{1}{(K+S)^2 - \alpha_1^2} \left\{ \alpha_2^2 \frac{\alpha_4 - \alpha_1}{\alpha_5} \exp(-\alpha_1 z) - \alpha_3^2 \exp[-(K+S)z] \right\}$$

les définitions des coefficients α_i ayant déjà été données dans le chapitre II § II.1.2. L'évolution avec la cote z fait intervenir deux termes exponentiels et non plus un seul, excepté lorsque $\gamma=1$. Dans ce cas, la loi d'évolution est la même que le faisceau incident soit diffus ou collimaté.

La comparaison des résultats obtenus pour les deux essais est présentée Figure 5.

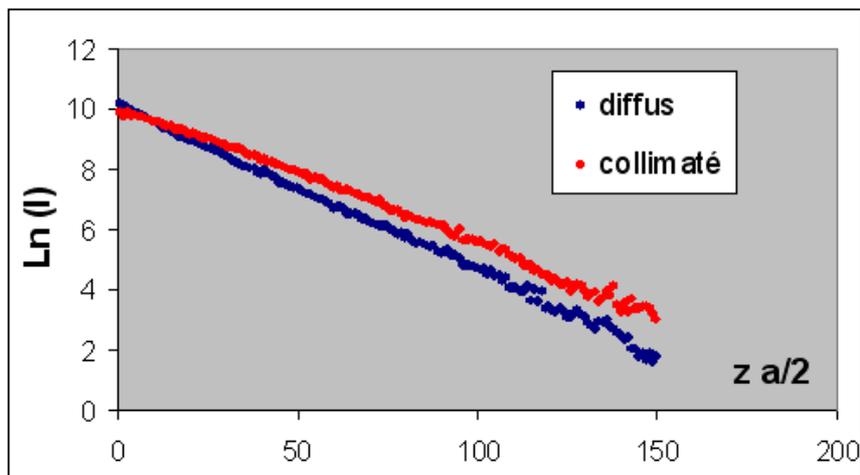


Figure 5 : Variation de l'intensité avec la profondeur pour un faisceau incident diffus et collimaté ($n=1,5$; $KAPPA=0,01$).

Les résultats diffèrent nettement suivant la nature du faisceau incident. Avec un faisceau incident diffus, $\ln(I)$ en fonction de z est bien une droite comme nous l'avons vu précédemment. Dans le cas du faisceau incident collimaté, ce n'est plus une droite, puisque la variation de l'intensité absorbée en fonction de z fait intervenir deux exponentielles en z et

non plus une seule avec le faisceau diffus. Seul le modèle 4 flux est susceptible d'expliquer cette différence. Différentes valeurs de γ et ζ ont été essayées. D'après la Figure 6, aucune adéquation n'est obtenue pour des valeurs de γ inférieures à 1,5. Pour des valeurs supérieures de γ , une bonne représentation est possible en ajustant tout à la fois γ et ζ .

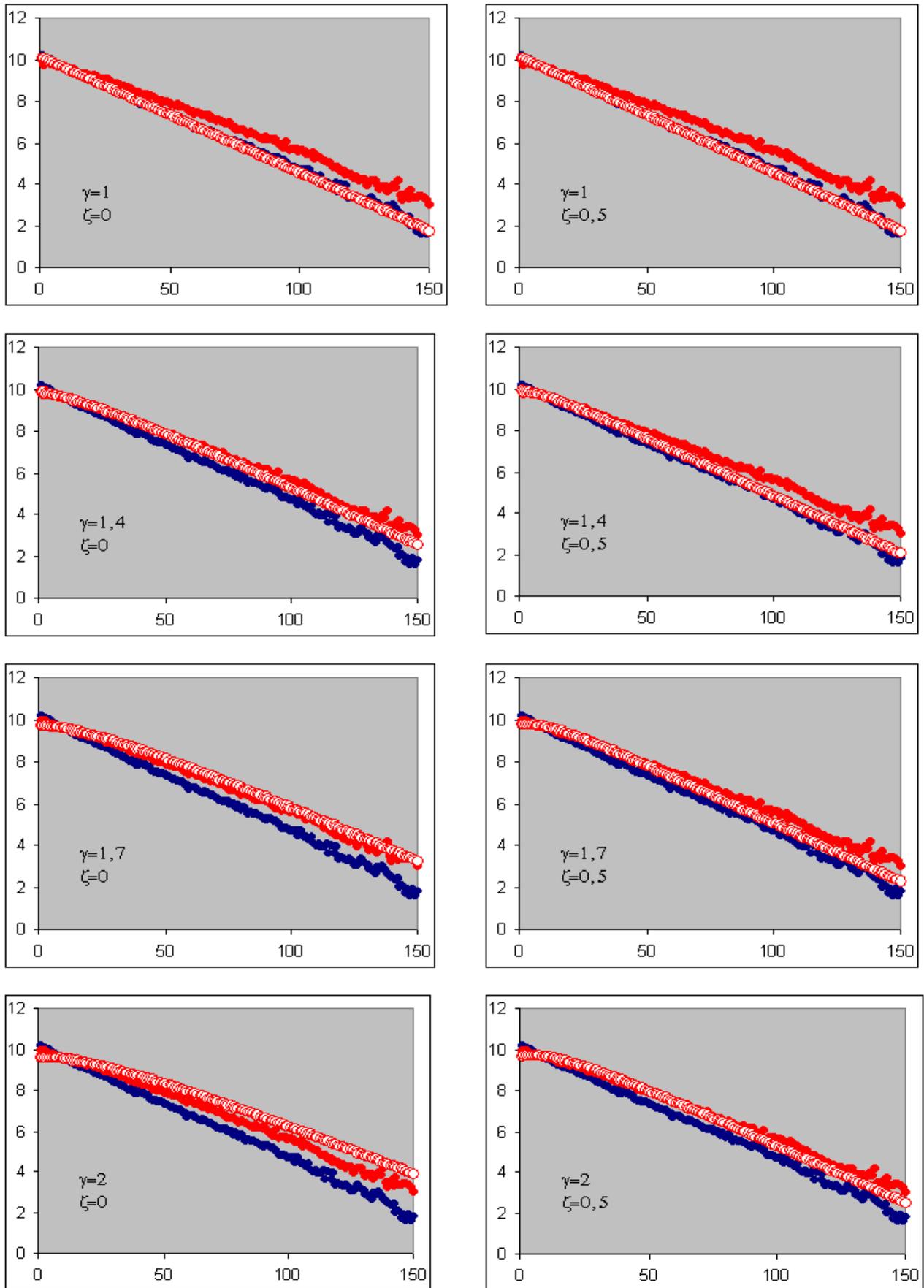


Figure 6 : Essais $\ln(I)=f(za/2)$ avec différentes valeurs de γ et ζ

La valeur de ζ est d'autant plus élevée que celle de γ est élevée ($\gamma=1,5-\zeta=0$; $\gamma=2-\zeta=0,35$). Une analyse plus fine peut être réalisée en considérant les écarts relatifs, ce qui est fait sur la Figure 7.

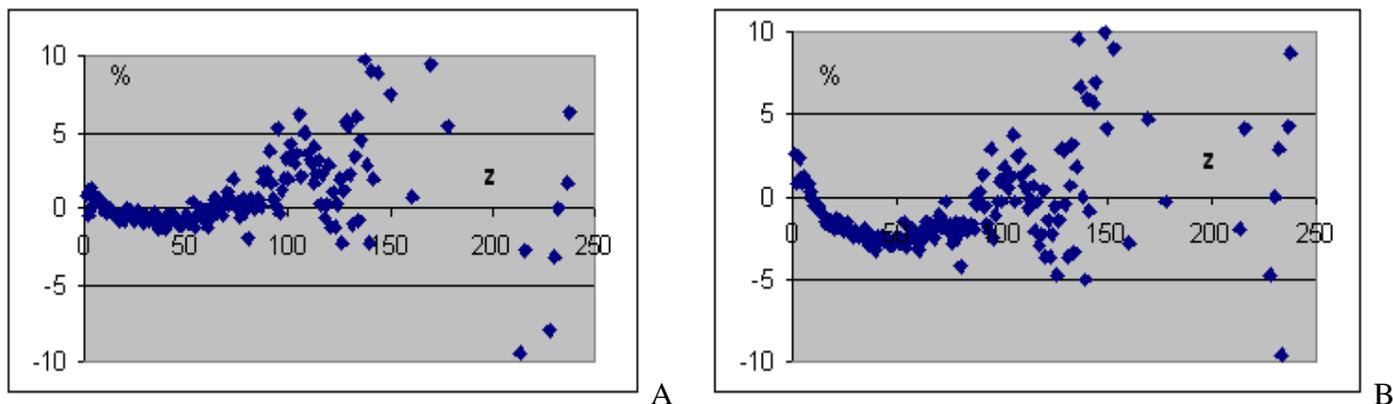


Figure 7 : Ecarts entre valeurs obtenues par simulation et prédictions faites à l'aide du modèle 4 flux dans le cas d'un faisceau incident collimaté.

A) ($\gamma=1,5$; $\zeta=0$), B) ($\gamma=2$; $\zeta=0,35$) ($n=1,5$; $KAPPA=0,01$)

Il existe un très bon accord pour ($\gamma=1,5$; $\zeta=0$). Ces valeurs de paramètres donnent une meilleure représentation que la paire ($\gamma=2$; $\zeta=0,35$). Néanmoins, la qualité des données permet d'affirmer que la solution analytique n'est qu'une approximation dans la mesure où les écarts ne sont pas distribués de façon aléatoire autour de zéro. Le coefficient de réflexion évalué par simulation (47,8%) est comparé à la valeur prédite par le modèle, soit 46,7% pour ($\gamma=1,5$; $\zeta=0$), 43,15% pour ($\gamma=2$; $\zeta=0,35$).

Il reste à vérifier que ces résultats ne sont pas spécifiques des valeurs des paramètres n et $KAPPA$ maintenues fixes dans cette partie de l'étude ($n=1,5$, $KAPPA=0,01$).

Simulations pour différentes valeurs de KAPPA

Le coefficient d'extinction κ est susceptible de varier de façon importante, d'où le choix d'un intervalle de deux ordres de grandeur pour $KAPPA$ (0,001-0,1), tous les autres paramètres étant maintenus constants par ailleurs. Les nombreux essais réalisés confirment les conclusions du paragraphe précédent et donc ζ a été fixé à 0. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

n=1.5 KAPPA	R _d R _c	K _o S _o	γ
0.001	81.90 75.84	0.0018±0.0001 0.088±0.005	1.5
0.002	75.15 68.46	0.0036±0.0002 0.087±0.004	1.5
0.005	64.52 56.92	0.0084±0.0002 0.086±0.002	1.55
0.01	54.85 47.86	0.0168±0.0005 0.087±0.003	1.5
0.02	44.60 36.82	0.0317±0.0009 0.092±0.004	1.65
0.05	30.49 24.41	0.0707±0.0009 0.089±0.004	1.6
0.1	21.55 15.91	0.129±0.003 0.090±0.006	1.6

Tableau 1 : Résultats obtenus dans le cadre du modèle à 4 flux pour différentes valeurs du coefficient d'extinction (n = 1,5).

Les variations de γ observées ne sont pas significatives et ce paramètre peut être considéré comme constant. Il en est de même des variations de S_o qui n'est pas affecté par les variations de KAPPA. Notons qu'un indice constant implique un angle de réfraction indépendant de KAPPA et donc une trajectoire des photons inchangée d'un essai à l'autre. Ceci explique la constance de S_o .

Simulations pour différentes valeurs de l'indice

Les simulations réalisées pour différentes valeurs de l'indice et un coefficient KAPPA constant et égal à 0,01, se sont révélées très intéressantes. L'effet du changement d'indice est complexe. En effet, une modification de l'angle de réfraction entraîne une modification de la trajectoire (donc a priori une modification de S_o) mais aussi une variation de la distance parcourue dans la sphère et donc de l'absorption (une diminution de l'indice correspond à une diminution de cette distance). Les données rassemblées dans le Tableau 2 montrent bien les phénomènes précédemment décrits.

n	R _d R _c	K _o S _o	γ
1.3	45.14 37.35	0.014895±0.0004 0.044584±0.002	1.55
1.5	54.85 47.86	0.0168±0.0005 0.087±0.003	1.5
1.7	59.83 54.10	0.017176±0.0005 0.12698±0.005	1.5

Tableau 2 : Résultats obtenus dans le cadre du modèle à 4 flux pour différentes valeurs de l'indice (KAPPA = 0,01).

La modélisation des données de simulation par le modèle 4 flux devient d'autant plus difficile que l'indice diminue. En effet dans ce cas, les deux paramètres $(K + S)$ et $\gamma\sqrt{K(K+S)}$ qui déterminent les variations avec la profondeur de l'intensité du faisceau collimaté, deviennent comparables et la différence entre les deux contributions devient très sensible à un défaut de modélisation.

Le cas $n=1,2$ est donc étudié plus en détail. Il apparaît tout d'abord que la loi exponentielle simple dans le cas d'un faisceau incident diffus n'est qu'une approximation. Une pente « locale », a été calculée sur un intervalle de 20 points et les variations avec la profondeur sont représentées sur la Figure 8.

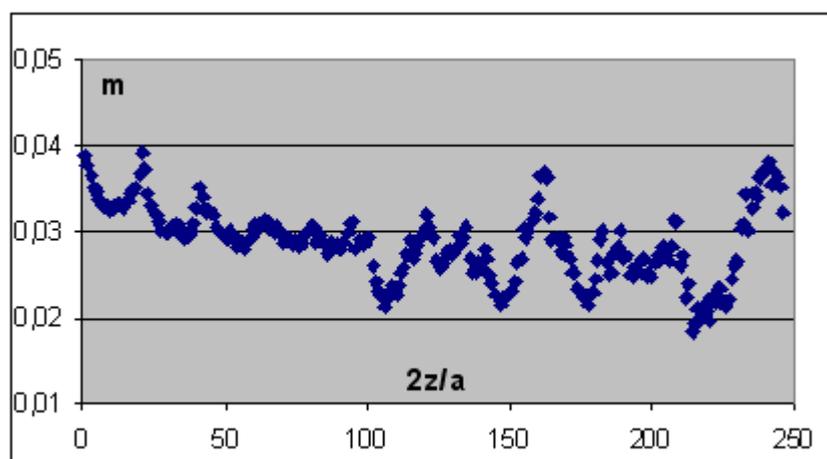


Figure 8 : Variation de la pente $m = d \text{Ln } I / dz$, définie localement en fonction de la profondeur ($n=1,2$, KAPPA=0,01).

Ceci n'est évidemment interprétable par aucun des deux modèles. Il apparaît que cette conclusion est vérifiée pour l'ensemble des essais réalisés. Lorsque la profondeur devient

importante, supérieure à 100 sur la Figure 8, la valeur de la pente se stabilise. Si l'on adopte les valeurs de pente locales, la modélisation de l'intensité dans le cas d'un faisceau incident collimaté devient excellente du moins dans un intervalle (0,150). Pour des profondeurs plus importantes, la modélisation se dégrade progressivement avec un écart d'environ 5% pour une profondeur de 300. Il est possible d'y remédier en prenant une valeur locale de γ , croissante de 1,5 à 1,75 entre $z/a/2=150$ et $z/a/2=300$, voir Figure 9.

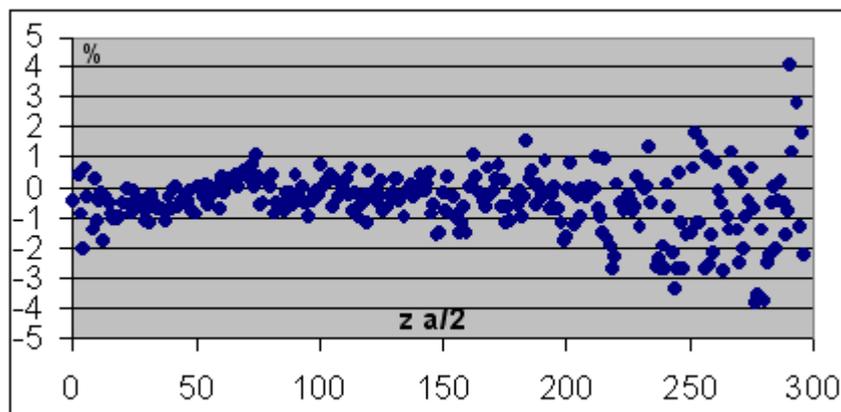


Figure 9 : Ecarts entre valeurs obtenues par simulation et prédictions faites à l'aide du modèle 4 flux dans le cas d'un faisceau incident collimaté, le paramètre γ étant ajusté en fonction de la profondeur.

Nous pouvons tirer de cette étude les conclusions suivantes :

- Le modèle 2 flux, ou de façon équivalente le modèle 4 flux avec $\gamma=1$, ne permet pas d'interpréter les résultats, différents, obtenus pour des faisceaux incidents diffus et collimaté. La modélisation par le modèle 4 flux avec une valeur de γ appropriée, peut être jugée comme tout à fait satisfaisante.

- Il ne semble pas nécessaire d'introduire un paramètre ζ différent de zéro, qui n'a jamais permis d'améliorer la qualité de la modélisation. Dans ce cas, les valeurs de K_0 et S_0 issues du modèle 2 flux sont simplement divisées par γ . Ce modèle constitue donc une première approche tout à fait pertinente. Les paramètres γ et ζ auront par la suite les valeurs $\gamma=1,5$ et $\zeta=0$. Lors des mesures de réflexion avec le spectromètre muni de la sphère intégratrice, le faisceau incident est collimaté ; ainsi le coefficient de réflexion mesuré est R_c . Or K_0/S_0 est calculé par la formule de Kubelka-Munk du modèle à deux flux où le faisceau

incident est diffus. Il faut alors corriger la valeur de R_c en la remplaçant par R_d . Lorsque $\zeta=0$, les calculs sont simplifiés et l'on peut montrer (à partir de Eq. 8, Eq. 9 et α_i , chapitre 2) que :

$$R_d = \frac{1 - \sqrt{1 - R_c^2 (1 - \gamma^2)}}{R_c (1 - \gamma)}$$

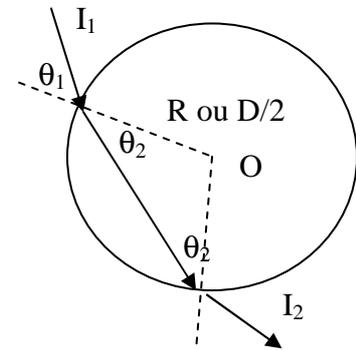
- A faible profondeur, les écarts (faibles) observés peuvent être probablement attribués à la modélisation d'un milieu hétérogène (des sphères de matière dans le vide) par un modèle du milieu continu. Cet effet diminue pour une épaisseur importante de matière.

- L'étude pour un indice faible a mis en évidence une augmentation de γ avec la profondeur. Comme déjà mentionné, la réorientation du rayon à chaque réfraction lorsque l'indice est faible est légère ce qui implique une pénétration du rayonnement à grande profondeur. Sur une partie importante de sa trajectoire, la direction du rayon est quasi parallèle à la surface comme on peut le vérifier en suivant des trajectoires individuelles des photons. Or rappelons que γ est un facteur de conversion de la longueur suivant la trajectoire en fonction de la profondeur. Il est donc logique que γ prenne des valeurs plus importantes au maximum de profondeur. Cet effet est évidemment beaucoup moins marqué lorsque l'indice est élevé.

IV. La simulation comme outil d'étude

IV.1. Influence de la taille des grains. Comparaison entre les prédictions des simulations et les déterminations expérimentales de K_o/S_o

Du point de vue de l'application visée, la simulation permet de corréler les propriétés intrinsèques du matériau (n , κ) et les propriétés radiatives du lit de poudre décrites par les paramètres K , S et γ du modèle 4 flux. La correspondance entre l'empilement mis en œuvre dans la simulation et le lit de poudre doit d'abord être établie.



Pour cela, considérons l'acte élémentaire d'absorption d'énergie dans une sphère. Suivant que l'on se place dans le réseau cfc (simulation) ou dans le lit de poudre, on écrira :

$$\frac{I_2}{I_1} = \exp(-KAPPA.2R \cos \theta_2) \equiv \exp\left(-\frac{4\pi}{\lambda} \kappa D \cos \theta_2\right)$$

D'où la correspondance $KAPPA = \frac{2\pi}{R} \left(\frac{\kappa D}{\lambda} \right)$ où R est le rayon (en unité arbitraire) d'une sphère dans l'empilement compact et D le diamètre moyen des grains de la poudre. Lorsque l'arrangement est compact $R = 1/\sqrt{2}$ (rappelons que le paramètre de maille a est égal à 2), la compacité est maximale, soit $\frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 74\%$. Il est possible de considérer des arrangements moins compacts pour des valeurs plus faibles de R. Le rayon est alors calculé à partir de la compacité : $R = \left(\frac{3\phi}{2\pi} \right)^{1/3}$ si ϕ est la compacité.

Par ailleurs, le paramètre de maille ayant été pris égal à 2, la distance entre plan est égale à 1 et la profondeur est définie par un nombre entier, le numéro de la couche, ce qui est un avantage évident du point de vue de la programmation. La détermination de la pente m permet le calcul de K_o et S_o en unité arbitraire, qui doivent être affectés du facteur $D \sqrt{\frac{\pi}{6\phi}}$ pour obtenir les valeurs réelles.

Les résultats obtenus pour différentes valeurs de KAPPA et de l'indice n, dans l'hypothèse d'une compacité maximale, sont rassemblés et présentés Figure 10 et Figure 11.

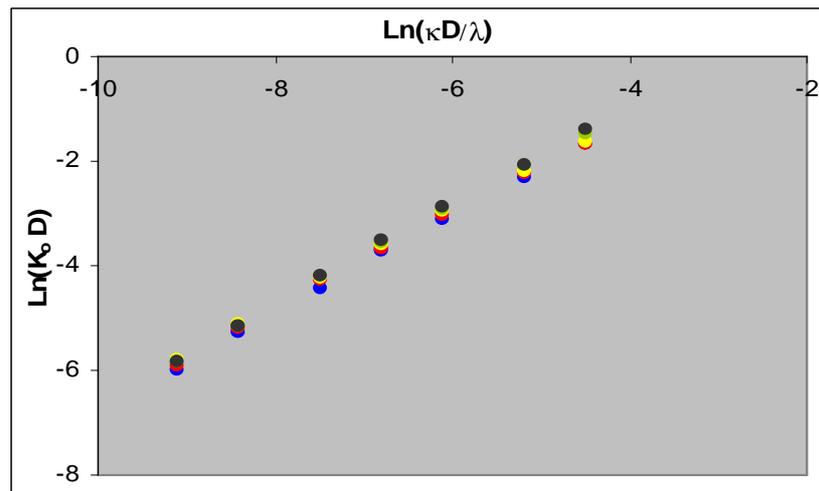


Figure 10 : Variation de $K_o D$ avec $\left(\frac{\kappa D}{\lambda} \right)$ pour différentes valeurs de l'indice (n variant de 1,5 à 2,8).

L'utilisation de coordonnées logarithmiques montre qu'une loi en puissance rend bien

compte des variations de $K_0 D$ en fonction de $\left(\frac{\kappa D}{\lambda}\right)$: $K_0 D = A \left(\frac{\kappa D}{\lambda}\right)^p$.

Indice n	A	p
1,5 (fritte de verre)	12.5	0,93
1,77 (alumine)	12.6	0,92
2	12.6	0,91
2,4	16.5	0,94
2,8	18.7	0,96

Tableau 3 : Variation des paramètres A et p avec l'indice n.

Pour les valeurs usuelles de l'indice, A et p sont quasi indépendants de l'indice.

K_0 augmente avec κ et dépend peu de n.

D'après la Figure 11, $S_0 D$ ne dépend pas des valeurs de $\left(\frac{\kappa D}{\lambda}\right)$.

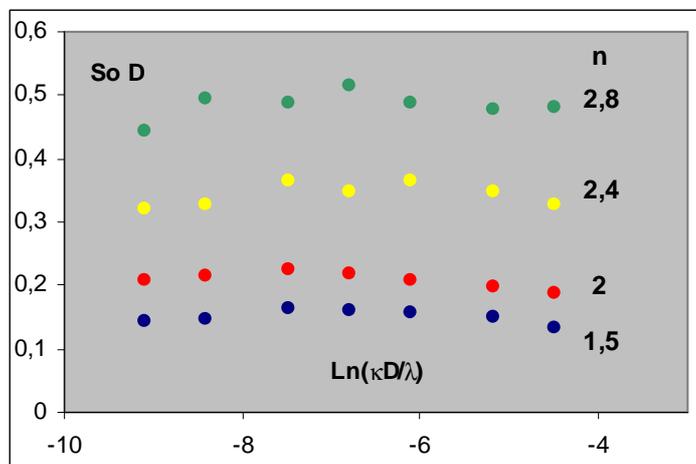


Figure 11 : Variation de $S_0 D$ avec $\left(\frac{\kappa D}{\lambda}\right)$ pour différentes valeurs de l'indice.

S_0 varie donc comme $1/D$, comme le suggère l'intuition (en effet, $1/S_0$ représente une distance caractéristique entre deux réflexions et doit donc être proportionnel à D), soit $S_0 \cdot D = B(n)$.

n	1,5	1,77	2,0	2,4	2,8
B(n)	0,124	0,150	0,208	0,343	0,483

Tableau 4 : Valeurs de B pour différentes valeurs de l'indice n.

S_0 augmente avec n et ne dépend pas de κ .

En combinant les 2 relations $K_0 D = A \left(\frac{\kappa D}{\lambda} \right)^p$ et $S_0 \cdot D = B(n)$, on obtient

$\frac{K_0}{S_0} = \frac{A}{B(n)} \left(\frac{\kappa D}{\lambda} \right)^p$. Le paramètre p est proche de 1. En prenant p=1, le rapport $\frac{K_0}{S_0}$ est

proportionnel à $\left(\frac{\kappa}{\lambda} \right)$. Il est alors judicieux d'étudier $\left(\frac{K_0}{S_0} \lambda \right)$ puisque, regarder les

variations de $\left(\frac{K_0}{S_0} \lambda \right)$ en fonction de σ , revient à suivre l'évolution de κ en fonction de σ ;

ceci a été largement exploité dans le chapitre 2.

Il est possible de comparer les valeurs de K_0/S_0 aux valeurs expérimentales déduites de la mesure du coefficient de réflexion de la poudre. Une première étude a été menée avec la fritte A. Rappelons que la fritte A contient de l'oxyde de fer Fe_2O_3 ce qui la différencie de la fritte F. Ses indices n et κ ont été mesurés sur un échantillon sous forme de lame mince. Ainsi, l'indice de réfraction n (=1,5) et l'indice d'extinction κ ($=3,5 \cdot 10^{-5}$) du verre sont connus. Le coefficient de réflexion de la poudre est mesuré avec le spectromètre muni de la sphère d'intégration Labsphere RSA-PE-20 pour la longueur d'onde de 1064 nm.

Différentes tailles de grains sont obtenues par broyage du verre dans l'alcool pendant des durées variables. Les diamètres maxima, ($=D_{90}$, nous verrons plus loin les raisons de ce choix), sont reportés dans le Tableau 5 :

t_{broyage} (min)	20	40	50	60	70	120	180	360	480	840
D_{max} (μm)	205	179	127	105	72	49	35	21	17	14

Tableau 5 : Diamètres $D=D_{90}$ des poudres obtenues par broyage de la fritte A.

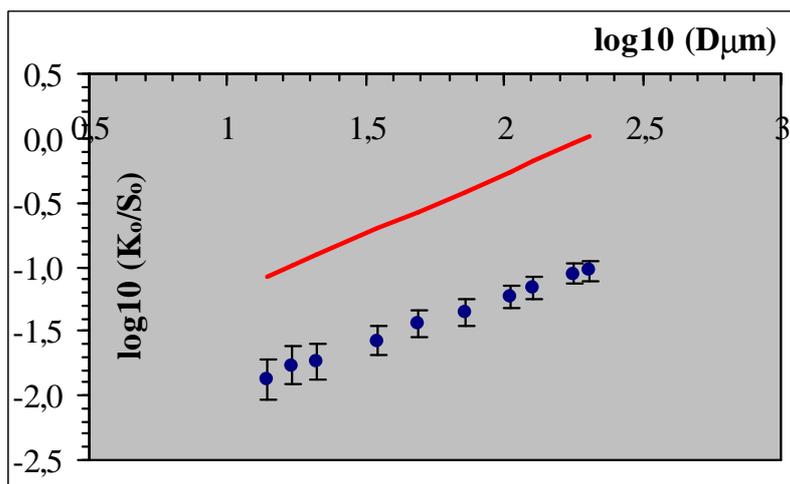


Figure 12 : Comparaison entre valeurs calculées (trait rouge) et valeurs expérimentales (points bleus) de K_o/S_o pour différentes poudres préparées à partir de la fritte A.

Les valeurs expérimentales de K_o/S_o sont reportées Figure 12 et comparées aux prédictions de la simulation. La loi en puissance est bien observée mais avec un exposant p plus faible (0,7 contre 0,9) et les valeurs calculées sont supérieures d'un facteur 10 environ aux valeurs expérimentales. Nous allons montrer que cette différence peut être attribuée pour l'essentiel à la faible compacité et à la distribution granulométrique des poudres.

Les simulations ont été effectuées sur un réseau cfc compact dont la compacité (74%) est très supérieure à celle des couches mises en oeuvre expérimentalement (35-40% vol). Il est donc important de varier la compacité du modèle. Ceci se révèle malaisé à réaliser. En effet, il est possible, quoique difficile, de fabriquer des empilements « réalistes », c'est-à-dire mécaniquement stables, mais la compacité est alors voisine de la compacité d'un arrangement aléatoire compact (62-64%). Des empilements aléatoires non réalistes peuvent être créés. Dans le même ordre d'idée, nous avons imaginé de varier le rayon des sphères tout en maintenant le paramètre de maille ($a=2$) constant. Nous avons rencontré des problèmes car apparaissent alors des canaux verticaux vides, préjudiciables au bon fonctionnement du programme. Aussi, procède-t-on à des déplacements limités et aléatoires, dans les plans horizontaux des sphères, tout en évitant toute intersection des sphères. Cela permet de limiter à environ 5% le nombre de trajectoires anormales. Les essais ont été réalisés avec un faisceau incident diffus. La loi de décroissance exponentielle de l'intensité avec la profondeur est bien vérifiée. Le coefficient de réflexion augmente de 50 à 60% lorsque la compacité diminue de 74% à 40%. Dans le cadre du modèle à 2 flux, K_o et S_o sont calculés et leurs variations sont

reportées sur la Figure 13. Il apparaît que S_o ne dépend pas de la compacité tandis que K_o diminue avec la compacité d'une façon quasi-linéaire. Il en est de même du rapport K_o/S_o . Lorsque la compacité diminue de 74% à 35-40%, K_o diminue environ d'un facteur 2.

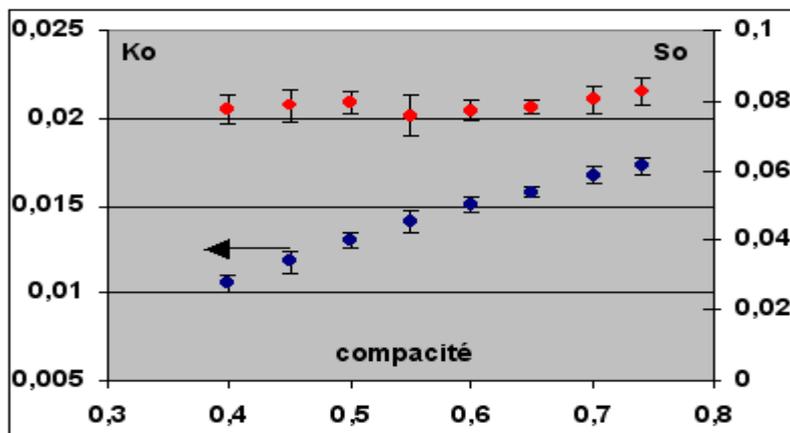


Figure 13 : Variations de K_o (en bleu) et S_o (en rouge) en fonction de la compacité.

Pour compléter cette étude, une distribution granulométrique a été prise en compte. Afin de limiter le nombre des paramètres ajustables, cette distribution est uniforme dans un intervalle $[D_{min}, D_{max}]$, la valeur de D_{max} étant fixe et égale à celle considérée dans l'étude précédente. En variant la largeur de la distribution granulométrique, la compacité change aussi. Les résultats de la simulation, présentés sur la Figure 14, combinent donc deux effets.

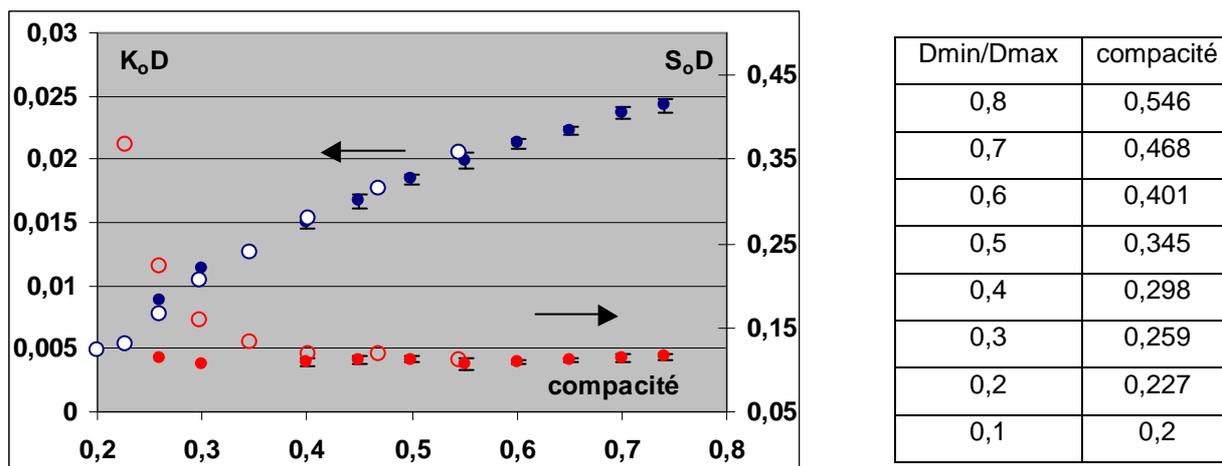


Figure 14 : Variations de K_o (en bleu) et S_o (en rouge) pour différentes distributions granulométriques (cercles vides) et comparaison avec les données de la figure précédente (en plein).

K_o n'est pas affecté par la largeur de la distribution et ne dépend que de la compacité. Il n'en est pas de même de S_o qui augmente rapidement lorsque le rapport D_{max}/D_{min} dépasse 2, soit $D_{min}/D_{max} < 0,5$. Une interprétation de ce résultat est proposée. Un rayon émergent d'un petit grain a une probabilité forte d'intersecter une sphère de grand diamètre dont le centre est à une cote supérieure, ce qui implique une réflexion plus efficace du faisceau, voir Figure 15.

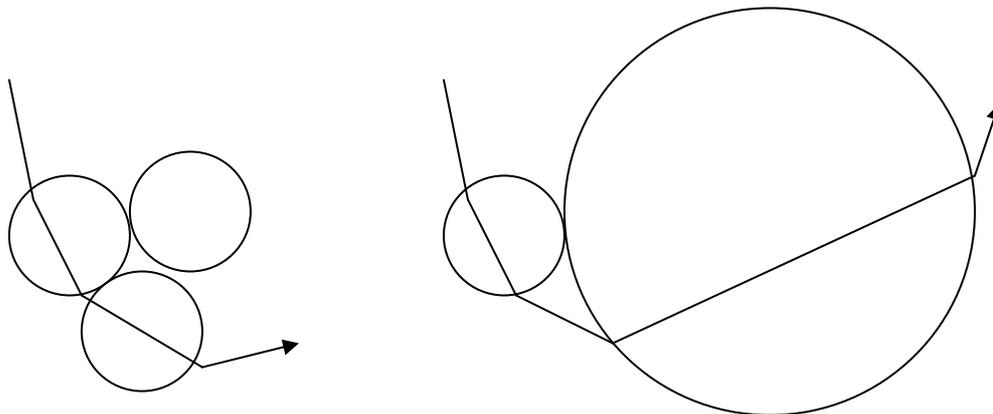


Figure 15 : Interprétation qualitative de l'augmentation de S_o engendrée par une distribution des tailles de grains.

Pour les poudres étudiées, le rapport D_{max}/D_{min} peut être évalué à une décade. Combinant l'effet de la compacité (K_o divisé par 2 pour une compacité de 40%) et celui de la distribution granulométrique (S_o multiplié par 4-5), le facteur K_o/S_o est environ divisé par 10, comme observé expérimentalement. De plus, la largeur de la distribution granulométrique des poudres broyées est d'autant plus importante que D_{max} est grand (l'effet du broyage est de resserrer la distribution granulométrique). Ceci explique une loi en puissance, expérimentale, dont l'exposant est plus faible que celui prédit par les simulations.

Une autre étude a été réalisée avec des poudres d'alumine ne différant que par leurs granulométries. Ce sont des petites « billes » triées afin d'obtenir des granulométries comprises entre 0,5 et 0,63 mm, 0,63 et 0,8 mm, 0,8 et 1 mm et 1 et 1,25 mm. Un bon accord (tenant compte de l'effet de compacité et de la distribution en taille), voir Figure 16, est obtenu pour une valeur de κ de 10^{-6} , une valeur tout à fait raisonnable pour ce matériau. On remarquera que les valeurs des diamètres de grains sont très différentes de celles des poudres préparées à partir de la fritte A.

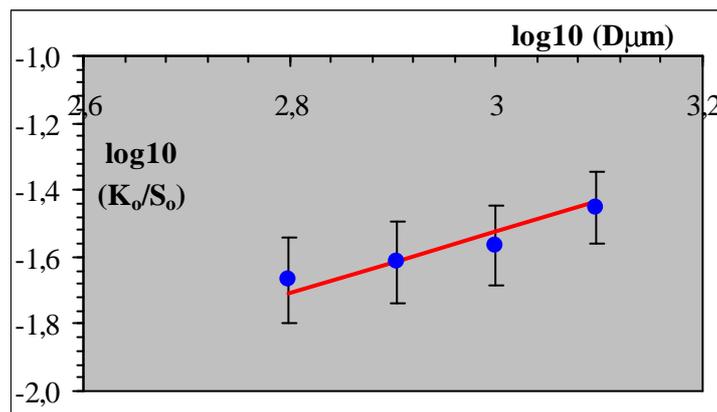


Figure 16 : Ajustement des valeurs calculées (trait rouge) aux valeurs expérimentales (points bleus) de K_0/S_0 pour différentes poudres d'alumine.

IV.2. Etude de mélanges de poudres

Dans le cas de frittés de verre, il est facile de préparer par mélange suivi d'une fusion, un matériau homogène contenant un pourcentage donné d'éléments absorbants. Nous avons vu que l'indice d'extinction est proportionnel à la teneur en de tels éléments. Les relations établies dans le paragraphe précédent permettent le calcul de K_0 et S_0 .

Dans le cas de l'alumine, cette démarche ne peut plus être suivie, du moins pour des coûts raisonnables. C'est pourquoi nous avons étudié des mélanges d'alumine P172 non broyée (diamètre moyen 70 μm) et d'oxydes d'éléments de transition, Fe_2O_3 , Co_3O_4 et CuO . Ils ont été préparés de la façon suivante :

1) 50 g d'alumine et la quantité d'oxyde correspondant au % voulu, préalablement pesée, sont mélangés avec 3 billes d'alumine de diamètre 19 mm pendant 30 min dans un Turbula suivi de 30 min dans un mélangeur de poudre.

2) 50 g d'alumine sont rajoutés au premier mélange obtenu et le même protocole de mélange que dans l'étape 1 est effectué.

Nous traiterons en détail le cas de l'oxyde de fer.

La variation de K_0/S_0 déterminée par spectrométrie et après correction ($R_c \rightarrow R_d$) est reportée en fonction de la fraction volumique d'hématite sur la Figure 17.

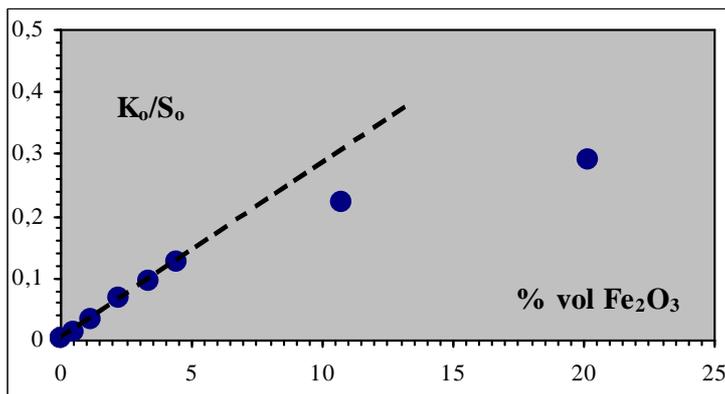


Figure 17 : Variations de K_0/S_0 d'un mélange ($Al_2O_3-Fe_2O_3$) en fonction du pourcentage volumique d'oxyde de fer.

Pour les faibles teneurs en oxyde, le rapport $\frac{K_0}{S_0}$ est proportionnel à la fraction volumique en oxyde, une observation déjà rapportée de nombreuses fois. Cependant, un effet de saturation pour les valeurs plus élevées est observé. Là encore, la simulation apporte un éclairage intéressant.

Des simulations ont été réalisées pour un tel mélange. Les sphères de chacune des deux phases se voient attribuer un rayon en valeur algébrique, le signe permettant l'identification de la phase et l'utilisation des paramètres adéquats. Ceux-ci peuvent être obtenus pour chacun des oxydes, par des mesures de spectrométrie et en utilisant les résultats établis dans le paragraphe précédent, voir Tableau 6 :

	n	κ	KAPPA
Al_2O_3	1,77	$1 \cdot 10^{-6}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$
Fe_2O_3	3	$3 \cdot 10^{-3}$	1,4

Tableau 6 : Paramètres de la simulation.

Remarquons qu'il s'agit d'un cas extrême : un facteur 3000 dans les indices d'extinction et une très grande différence d'indice n (en fait l'hématite est uniaxe et nous avons considéré la moyenne des deux valeurs).

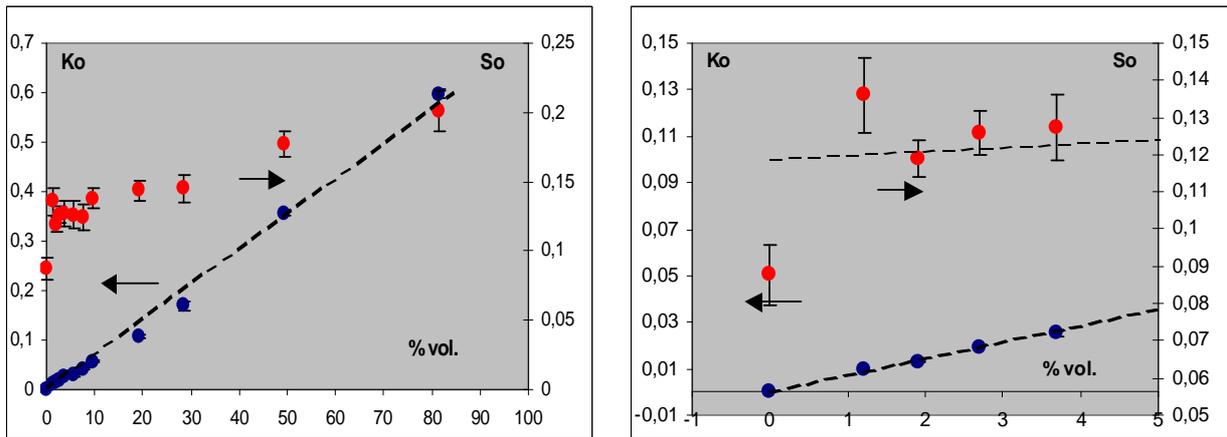


Figure 18 : Variations de K_o (en bleu) et de S_o (en rouge) en fonction de la fraction volumique d'hématite.

Les simulations montrent une certaine dispersion des résultats, (voir Figure 18), en particulier dans les variations de S_o , que l'on ne peut pas attribuer à l'erreur statistique inhérente à la méthode de Monte Carlo. En effet, pour chaque fraction volumique, nous n'avons effectué qu'une seule réalisation. Ceci met bien en évidence l'importance de l'arrangement particulier des grains de la seconde phase dans la matrice.

On constate que K_o varie de façon linéaire avec la fraction volumique d'hématite. Il en est de même de S_o , mais la pente de la droite est beaucoup plus faible. Pour de faibles teneurs, cette variation de S_o est négligeable et le rapport K_o/S_o suit les variations de K_o , soit une loi linéaire. Si l'indice de réfraction de l'hématite est pris égal à celui de l'alumine (sans modifier KAPPA), les valeurs de K_o sont identiques mais S_o est alors constant. L'effet de saturation du rapport K_o/S_o peut alors être attribué à la différence des indices.

Pour conclure, la comparaison entre expérience et résultats de simulation est présentée Figure 19.

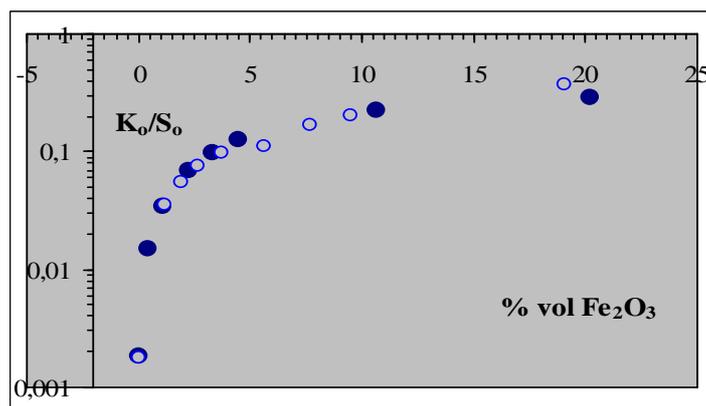


Figure 19 : Comparaison entre valeurs expérimentales (en plein) et résultats de simulation (cercles vides).

IV.3. Etude de poudres enrobées

Nous avons vu que la qualité du mélange affecte le résultat des simulations. On peut en effet reprocher à la technique du mélange, une hétérogénéité inévitable surtout lorsque la fraction volumique de la phase absorbante est faible. C'est pourquoi, une méthode de préparation chimique a été mise en œuvre pour enrober chacun des grains d'une couche absorbante.

IV.3.1. Préparation des poudres enrobées

Une solution mère de nitrate de fer est préparée à partir d'une poudre de nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, dans de l'eau bidistillée, à la concentration voulue. La quantité nécessaire de cette solution à prélever pour synthétiser chaque échantillon avec le pourcentage massique de fer désiré pour une masse d'alumine donnée est calculée. Le volume calculé de solution de nitrate de fer est versé sur la poudre d'alumine et on complète avec de l'eau bidistillée. Le mélange est agité pendant 30 minutes. Puis de l'ammoniaque est versée, toujours sous agitation, et sous hotte, tout en contrôlant le pH jusqu'à obtenir un pH de 8.8-9. Ce pH est choisi en fonction des points isoélectriques de Al_2O_3 et de Fe_2O_3 qui sont pour les deux oxydes respectivement de 9 et 8. La suspension est alors rincée à l'eau et filtrée sous vide deux fois, ceci afin d'éliminer les nitrates. La deuxième fois, le filtrat est testé avec quelques gouttes de solution Nessler pour vérifier qu'il ne contient plus d'azote : s'il apparaît une solution jaune, il reste de l'azote et il faut recommencer à rincer en filtrant ; si aucune coloration jaune n'apparaît, l'échantillon synthétisé est bien rincé, il ne contient plus de

nitrate. La poudre compacte est séchée à l'étuve à 110°C pendant 2 heures. Une fois sèche, il est nécessaire de broyer légèrement la poudre qui est restée compactée.

Plusieurs échantillons sont ainsi synthétisés avec 0.5%, 1%, 1.5%, 2%, 5% et 10% massiques de fer. Un échantillon sans alumine, ne contenant qu'un composé au fer (échantillon appelé 100% Fe), est synthétisé par le même protocole décrit ci-dessus.

Dans le cas du cobalt, autre élément de transition testé, le protocole expérimental est le même que précédemment en utilisant du nitrate de cobalt et en allant jusqu'à un pH de 10 car les points isoélectriques de Al_2O_3 et $\text{Co}(\text{OH})_2$ sont respectivement de 8-9 et 11.4.

IV.3.2. Caractérisation des poudres enrobées

Afin de déterminer sous quelle forme chimique se trouve le fer dans les échantillons d'alumine enrobés, ces derniers sont passés aux rayons X. La diffraction des rayons X sur les échantillons synthétisés n'a pas permis de définir la phase du composé de fer contenu dans les échantillons. Les seuls pics qui apparaissent sur les diffractogrammes sont ceux de l'alumine. La phase riche en fer apparaît amorphe. De même avec les échantillons d'alumine enrobée au cobalt, les rayons X n'ont pas permis de définir la phase du composé riche en cobalt.

Pour les échantillons au fer, une analyse par spectrométrie Mössbauer a été effectuée sur trois de ces échantillons (les 0.5%, 10% et 100%). Le spectre Mössbauer de l'échantillon ne contenant que la phase au fer (Figure 20) est constitué d'un seul doublet. La modélisation du spectre permet de déterminer les paramètres Mössbauer : le déplacement isomérique $\delta=0,352$ et l'écart quadripolaire $\Delta = 0,757$. La phase riche en fer est un hydroxyde de fer III.

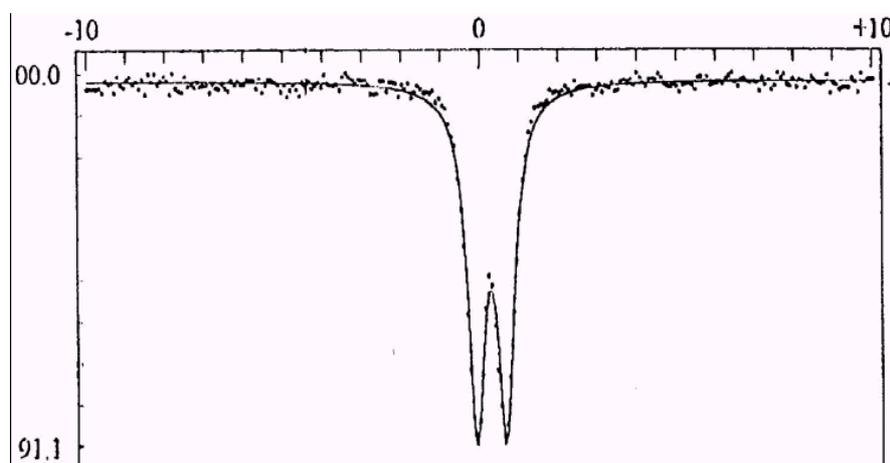


Figure 20 : Spectre Mössbauer de l'échantillon obtenu par enrobage à 100% Fe.

Afin de déterminer quel hydroxyde de fer III est présent, une analyse thermo gravimétrique a été effectuée sur l'échantillon.

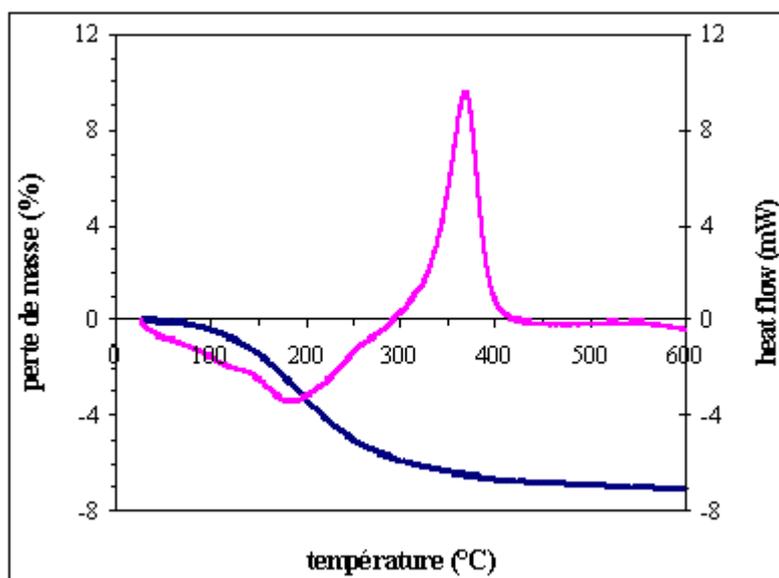


Figure 21 : ATG de l'échantillon obtenu par enrobage à 100% Fe.

La perte de masse obtenue expérimentalement $\Delta m/m_0$ (= 8%) correspond à la perte de masse théorique $\Delta M/M_0$ (= 10,11%) de l'hydroxyde de fer FeOOH lors de la réaction $2\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ [WEB70]. Le composé formé est donc l'hydroxyde FeOOH, sous forme amorphe.

Il est alors possible connaissant la quantité de fer mis en œuvre et la masse volumique de ce composé, de déterminer le pourcentage volumique d'oxyde et donc l'épaisseur dont chaque grain est enrobé, voir Tableau 7.

% m. Fe	0,5	1	1,5	2	5	10
h (μm)	0,06	0,11	0,17	0,23	0,57	1,14
% vol.	0,49	0,97	1,46	1,94	4,80	9,44

Tableau 7 : Epaisseurs des enrobages.

IV.3.3. Etude par spectrométrie

Le spectre dans l'UV-visible est présenté Figure 22. La bande d'absorption faible et large centrée vers 11300 cm^{-1} correspond à la transition ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ de l'ion Fe^{3+} ; la forte absorption à partir de 19000 cm^{-1} correspond à la bande de transfert de charge. L'allure de la courbe est similaire à celle de l'hématite, Fe_2O_3 , mais les bandes d'absorption sont légèrement décalées et la transition ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ n'est pas visible. Ceci confirme que le composé au fer synthétisé par enrobage ne contient que du fer III, mais celui-ci n'a pas le même environnement que dans Fe_2O_3 .

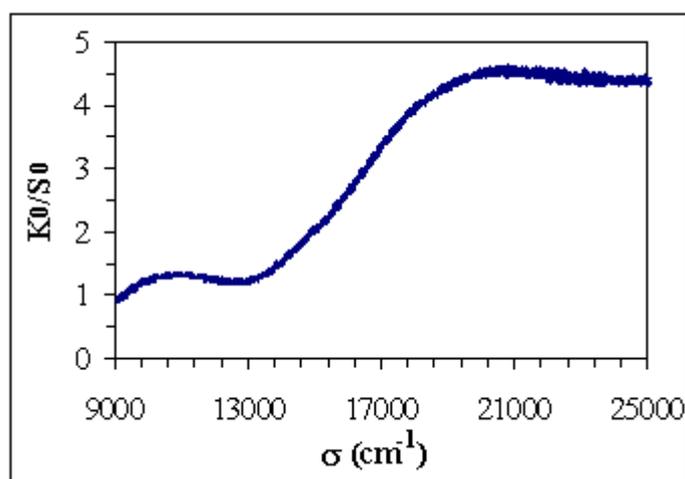


Figure 22 : Echantillon synthétisé par enrobage à 100% Fe.

La variation de K_0/S_0 avec l'épaisseur de la couche de FeOOH est linéaire comme le montre la Figure 23.

Ce qui est frappant c'est que l'on n'observe pas l'effet de saturation détecté dans le cas des mélanges. Ceci ne doit pas nous étonner. En effet, l'épaisseur de cette couche est faible si elle est rapportée au diamètre des grains et l'effet de l'indice élevé de FeOOH devient négligeable. On peut considérer que S_0 reste constant.

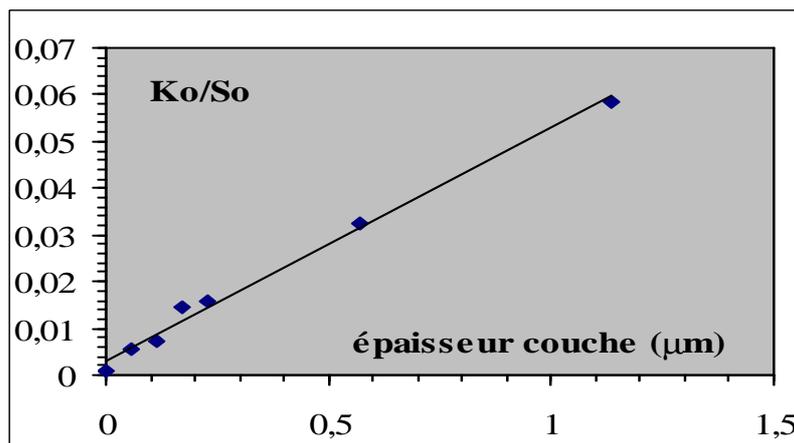


Figure 23 : Variations de K_o/S_o de la poudre d'alumine enrobée en fonction de l'épaisseur de la couche déposée.

V. Conclusion

Les simulations se sont révélées très efficaces pour compléter l'étude expérimentale.

Elles ont montré les insuffisances du modèle à 2 flux et la nécessité de se placer dans le cadre du modèle à 4 flux. Néanmoins, il n'apparaît pas nécessaire de prendre en compte une valeur non nulle du paramètre ζ , ce qui simplifie considérablement les expressions mathématiques. Connaissant γ , fixé dans cette étude à la valeur de 1,5, il devient possible de faire des corrections pour estimer la valeur du coefficient de réflexion dans des conditions de faisceau diffus, mesure difficile à réaliser expérimentalement :

$$R_d = \frac{1 - \sqrt{1 - R_c^2(1 - \gamma^2)}}{R_c(1 - \gamma)}$$

A défaut d'une prédiction quantitative (le modèle des sphères est une représentation idéalisée du lit de poudre), les simulations ont permis d'identifier les facteurs qui affectent les mesures expérimentales. Pour résumer l'ensemble des essais réalisés tant expérimentalement que par simulations, K_o est essentiellement déterminé par le coefficient d'absorption et la compacité (quelque soit la répartition de la matière) tandis que S_o dépend fortement de l'indice et de la granulométrie des poudres. Il faudrait étudier encore l'influence de la forme des grains et de la texture du lit de poudre.

L'exposant de la loi en puissance fixant les variations de K_o avec κ est voisin de 1. En supposant que l'indice varie peu avec le nombre d'onde, $\sigma = 1/\lambda$, les mesures de R_c réalisées

avec des poudres permettent de suivre les variations de κ (en unité arbitraire) en reportant $(K_o/S_o)/\sigma$ en fonction de σ . Cette propriété a été largement exploitée dans le chapitre II et a montré sa pertinence.

Chapitre IV

Chapitre IV : Effets thermiques de l'absorption de l'énergie.....	102
I. Le laser.....	102
II. Répartition spatiale de l'énergie absorbée.....	103
III. Effets thermiques induits.....	107
III.1. Régime adiabatique.....	108
III.2. Différents mécanismes de pertes.....	111
III.2.1. Pertes par rayonnement.....	111
III.2.2. Pertes par conduction.....	114
IV. Influence de la température sur les paramètres.....	120
IV.1. Chaleur massique.....	120
IV.2. Conductivité thermique.....	121
IV.3. Coefficient de diffusion.....	122
IV.4. Indice optique d'extinction.....	122
V. Essais de frittage de l'alumine.....	125
V.1. Description du dispositif expérimental.....	125
V.2. Préparation des échantillons.....	125
V.2.1. Elaboration de la suspension.....	126
V.2.2. Dépôt par pulvérisation.....	126
V.3. Réalisation des essais laser.....	126
V.4. Résultats.....	127
V.4.1. Mélange alumine P172 non broyée + Fe ₂ O ₃	127
V.4.2. Enrobage et mélange alumine P172 non broyée + FeOOH.....	132
VI. Conclusion.....	136

Chapitre IV : Effets thermiques de l'absorption de l'énergie.

Un autre avantage de la simulation est de pouvoir calculer l'énergie absorbée dans chaque grain et par conséquent, la température atteinte dans chaque grain.

Après avoir présenté le type de laser utilisé, l'objectif de ce chapitre sera, dans un premier temps, d'étudier la répartition spatiale de l'énergie absorbée puis les effets thermiques induits, en particulier l'influence des pertes par rayonnement et par conduction. Ensuite, les résultats obtenus serviront à expliquer les essais laser réalisés.

I Le laser

Le laser utilisé est un laser ytterbium (10W-40W) fibré. Le laser est constitué d'une ou plusieurs diodes laser qui excitent une fibre optique dopée à l'ytterbium. La radiation émise a une longueur d'onde de $1,070 \mu\text{m}$. C'est une source d'énergie compacte, facilement intégrable dans un dispositif de marquage. Il peut fonctionner en régime continu ou discontinu (mode pulsé).

Le faisceau est focalisé par une lentille à champ plat de façon hyperbolique : le diamètre du faisceau en fonction de la distance à la lentille est décrit par une hyperbole centrée à la distance de travail. Dans le cas du laser fibré Yb présenté sur la Figure 1, l'angle de divergence est de $0,028^\circ$ et le faisceau pourra être considéré comme collimaté.

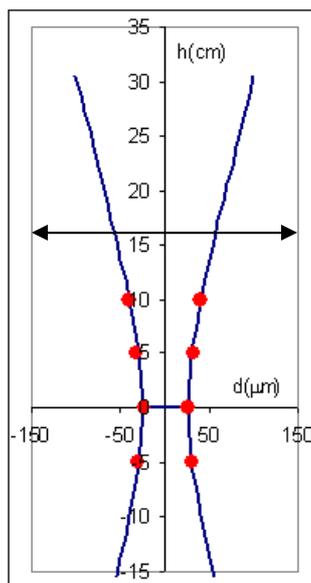


Figure 1 : Laser fibré Yb, lentille de distance focale de 163 mm, 10 W.

Le diamètre du faisceau laser dépend de la puissance passant de 30 μm pour 5 W à 65 μm pour 40 W.

Les trois vitesses de balayage du faisceau laser utilisées lors des essais laser sont, 57, 96 et 230 mm/s.

II Répartition spatiale de l'énergie absorbée

Les simulations permettent de calculer le pourcentage de photons incidents absorbés dans chacune des sphères. La simulation permet de déterminer l'énergie absorbée dans chaque sphère et ainsi de connaître la répartition spatiale de l'énergie absorbée. En particulier, la répartition en fonction de la profondeur z mais aussi la répartition spatiale dans un plan z .

La surface irradiée est la surface d'une maille de l'empilement cubique faces centrées, soit a^2 , a étant le paramètre de maille, fonction du rayon R des sphères et de la compacité ϕ :

$a = R \left(\frac{16\pi}{3\phi} \right)^{1/3}$. La compacité retenue est celle du lit de poudre $\phi = 60\%$ et deux tailles de grains ont été choisies 10 μm et 30 μm , ce qui donne respectivement $a^2 = 230 \mu\text{m}^2$ et $a^2 = 2066 \mu\text{m}^2$. Ces valeurs sont à comparer avec la surface d'impact réel du faisceau laser utilisé de diamètre 50 μm , soit 1963 μm^2 . Ainsi, dans le cas des grains de 30 μm , la simulation est quasi semblable à la situation réelle. Dans le cas des grains de 10 μm , la surface d'impact du faisceau laser est supérieure à celle prise en compte dans les simulations, mais compte-tenu de la périodicité du réseau, il suffira de considérer la juxtaposition de surfaces élémentaires ($9a^2$) et de sommer leurs contributions.

Dans le cas d'un faisceau collimaté, le modèle à 4 flux est seul susceptible de représenter de façon précise le résultat numérique, prenant en compte la contribution de deux exponentielles. Cependant, pour les valeurs de paramètres retenus, un seul terme exponentiel suffit avec des valeurs de K_0 et S_0 appropriées (cf chapitre III). Les résultats obtenus sont présentés Figure 2 et Tableau 1 :

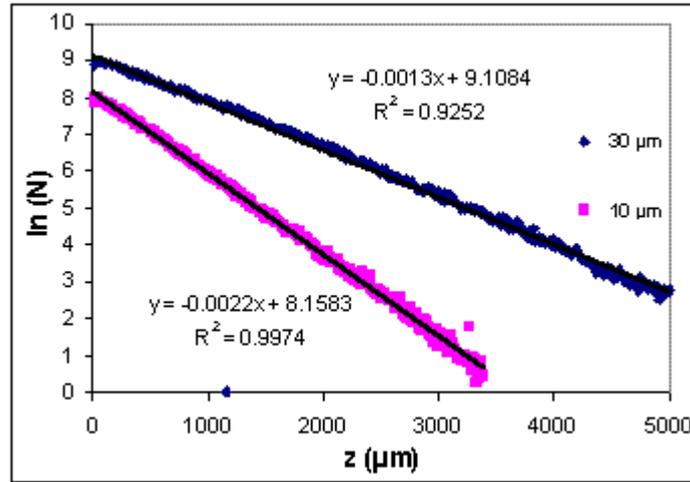


Figure 2 : Résultat de simulations, (réseau cfc, compacité 60%). $N=N_0 \exp(-\alpha z)$, pour deux tailles de grains.

D	R _o (%)	α (mm ⁻¹)	K _o (mm ⁻¹)	S _o (mm ⁻¹)
10 μm	80	2,22	0,214	9,23
30 μm	68	1,28	0,222	3,08

Tableau 1 : Paramètres de la simulation effectuée pour les deux tailles de grains.

La Figure 2 et le Tableau 1 montrent l'importance de la taille de grain. Dans le cas de grains de 10 μm, 20% seulement de l'énergie sont absorbés contre 32% pour des grains de 30 μm. Cela tient au plus grand nombre de grains traversés par mm entraînant une profondeur de pénétration ($1/\alpha$) moindre due au phénomène de réfraction. Il est vérifié que K_o est inchangé et que S_o varie comme 1/D si D est le diamètre des grains.

La simulation permet aussi d'accéder à une description microscopique du milieu et de décrire comment l'énergie absorbée est répartie spatialement, un préalable nécessaire à l'analyse du régime thermique. Sur la Figure 3 est représentée la répartition spatiale de l'énergie absorbée (axe vertical) dans un plan de côte z (z = 1, 10, 20^{ème} couche).

Les deux premières images montrent la répartition de l'énergie absorbée sur la première couche pour des grains de 10 et de 30 μm. Il n'est pas étonnant de voir reproduit l'impact du laser. En particulier dans le cas des grains de 30 μm, on reconnaît le grain central et ses quatre premiers voisins directement à l'aplomb de la source. L'énergie absorbée par ces

grains représente 42% (19% pour le grain central) de l'énergie absorbée par l'ensemble des grains du plan. Les 58% restants sont distribués entre une multitude de grains avec une énergie de l'ordre de quelques ‰ seulement de celle absorbée par chacun des deux types de grains (1 grain central + 4*1/4 grains proches voisins dans la maille élémentaire). Cette dissymétrie se maintient en profondeur. Cela est aisément compréhensible, car une réorientation de la trajectoire du rayon nécessite de nombreuses réfractions. Les mêmes observations peuvent être faites dans le cas de grains de 10 µm. Le coefficient de réflexion étant beaucoup plus élevé, le retournement de trajectoire se produit plus tôt, après seulement quelques couches (3-4) donc pour une profondeur inférieure à $1/S_0 = 100 \text{ µm}$.

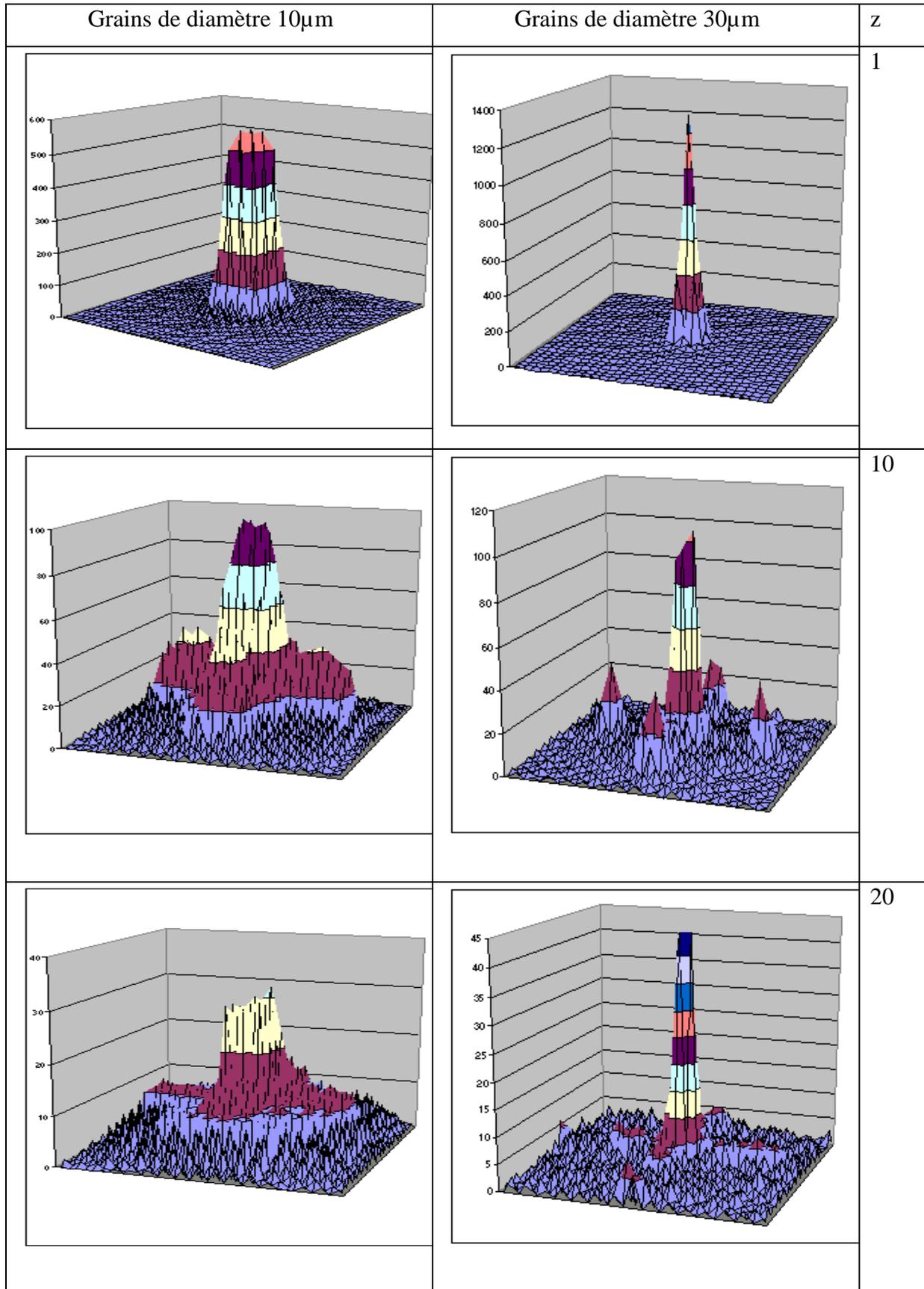


Figure 3 : Répartition spatiale de l'énergie absorbée (u.a.).

Pour rendre cette analyse plus quantitative, il est possible de reporter l'énergie absorbée (en moyenne) à la verticale de la source laser en fonction de la profondeur. Une loi de décroissance exponentielle rend assez bien compte des données, voir Figure 4.

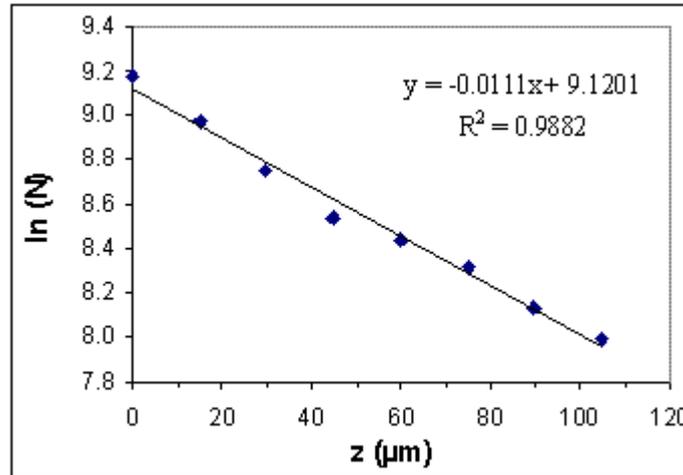


Figure 4 : Atténuation de l'énergie absorbée en fonction de la profondeur $N=N_0 \exp(-\alpha'z)$, à l'aplomb de la source laser avec des grains de $10 \mu\text{m}$.

Remarquons que la profondeur caractéristique est bien inférieure à celle déterminée pour la totalité de l'énergie absorbée dans le plan de cote z , soit $1/\alpha' = 90 \mu\text{m}$ (12 couches) contre $1/\alpha = 450 \mu\text{m}$. Elle est effectivement essentiellement déterminée par le phénomène de réflexion caractérisé par S et est corrélée à $1/S (=108\mu\text{m})$ et non à $1/\alpha$. La pente de la droite $\ln(N) = f(z)$ n'est plus α mais $\alpha' = S$. Ainsi, seul le faisceau direct est susceptible de fritter localement le lit de poudre.

III Effets thermiques induits

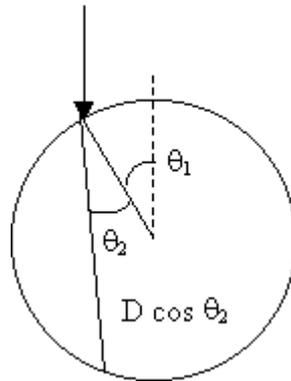
Considérant toujours les grains ayant absorbé un maximum d'énergie, c'est-à-dire les grains situés à l'aplomb du faisceau incident, le bilan énergétique de chacun va être détaillé, à l'aide de la simulation. Dans un premier temps, nous considérerons un échauffement adiabatique, puis nous discuterons différents modes de transfert de chaleur.

III.1 Régime adiabatique

L'équation du bilan thermique en régime adiabatique s'écrit :

$$\pi \frac{D^3}{6} \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = P$$

où D est le diamètre du grain en m, ρ la masse volumique en kg.m^{-3} , C_p la capacité calorifique en $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, T la température du grain en K, t le temps en s et P est la puissance en W dissipée dans le grain considéré. Celle-ci dépend de la taille de grain.



Pour le grain central directement sous le faisceau, le calcul est simple car le faisceau est collimaté :

$$P = P_o \left(\frac{D}{D_o} \right)^2 \int_0^{\pi/2} 2 \sin \theta_1 \cos \theta_1 [1 - \exp(-2\pi\kappa\sigma D \cos \theta_2)] d\theta_1$$

P_o (en W) est la puissance du laser pour un diamètre de faisceau D_o (en m), σ le nombre d'onde (en m^{-1}) et κ l'indice d'extinction. Soit après changement de variable ($u = \cos \theta_2$) et en posant $\beta = -2\pi\kappa\sigma D$:

$$P = P_o \left(\frac{D}{D_o} \right)^2 2n^2 \left[-\frac{u^2}{2} + \frac{1}{\beta} u e^{\beta u} - \frac{1}{\beta^2} e^{\beta u} \right]_1^{\cos(\text{Arc sin}(\frac{1}{n}))}$$

qui se simplifie pour une faible absorption :

$$P = P_o \frac{4\pi}{3} \left(\frac{D}{D_o} \right)^2 \sigma D \kappa n^2 \left[1 - \cos^3 \left(\text{arcsin} \frac{1}{n} \right) \right] \quad \text{Eq. 1}$$

L'énergie absorbée peut être convertie en vitesse de montée en température v (en K.s^{-1}). En effet :

$$v = \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{6P}{\pi D^3 \rho C_p}$$

La vitesse de montée en température du grain est indépendante de son diamètre :

$$v = 2\pi \left(\frac{4P_o}{\pi D_o^2} \right) \frac{\sigma \kappa n^2}{\rho C_p} \left[1 - \cos^3 \left(\arcsin \frac{1}{n} \right) \right] \quad \text{Eq. 2}$$

comme cela peut être vérifié avec les simulations faites pour les deux tailles de grain.

A.N. : $\sigma = 9400 \text{ cm}^{-1}$, $P_o = 10 \text{ W}$ et $D_o = 50 \text{ }\mu\text{m}$; dans le cas de l'alumine : $\rho = 3970 \text{ kg.m}^{-3}$, $C_p = 766 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $n = 1,7$; $\kappa = 10^{-6}$, $v = 1,35.10^4 \text{ K.s}^{-1}$.

En 1 ms, la température du grain augmente de 13,5 K seulement ; le laser n'a quasiment aucun effet sur l'alumine et ne permet pas, dans ces conditions, de fritter l'alumine. Il apparaît donc nécessaire d'ajouter un élément absorbant tel le fer, le cobalt ou le cuivre.

Dans les mêmes conditions, un grain d'oxyde pur de fer, cobalt ou cuivre, ayant un fort indice d'extinction $\kappa (\geq 10^{-3})$, aura une vitesse de montée en température élevée et atteindra très rapidement sa température de fusion, ne permettant pas le frittage en phase solide.

Dans le cas de mélanges de grains d'alumine avec un des oxydes précédemment cités, si le pourcentage d'oxyde est faible, le lit de poudre est hétérogène et lorsque le laser irradie des grains d'oxyde isolés, il apparaît des fusions locales.

Une solution intéressante est d'enrober les grains d'alumine avec un élément absorbant. Dans ce cas, le lit de poudre est homogène et les fusions locales sont évitées.

Dans le cas des verres, il suffit de doper le verre avec l'élément absorbant et le lit de poudre est homogène. En prenant pour le verre, $\rho = 2800 \text{ kg.m}^{-3}$, $C_p = 831 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (cf données du Tableau 2), $n = 1,4$ et $\kappa = 10^{-5}$, la vitesse de montée en température du grain est $v = 1,66.10^5 \text{ K.s}^{-1}$.

Pour obtenir le frittage de la poudre, il est nécessaire de contrôler le pourcentage de l'élément absorbant afin d'obtenir un κ global permettant d'atteindre des températures suffisantes pour le frittage, sans atteindre la température de fusion.

Pour une poudre majoritairement monophasée et stable, il est admis que $T_{\text{frittage}} = 2/3 T_{\text{fusion}}$. Le domaine de températures pour lesquelles le frittage peut avoir lieu, est $2/3 T_{\text{fusion}} < T < T_{\text{fusion}}$. En dessous, rien ne se passe ; au dessus, il y a fusion. La vitesse de

montée en température $v = \frac{\partial T}{\partial t}$ s'exprime en fonction de $\kappa \frac{P_o}{D_o^2}$ (cf Eq.2) et la vitesse de

balayage du laser v_b (en mm.s^{-1}) s'écrit $\frac{D_o}{\Delta t}$. A partir de v_b et de l'équation 2, une relation

linéaire entre v_b et P_0 est obtenue pour un ΔT donné : v_b est proportionnel à $\kappa \frac{P_o}{D_o \Delta T}$.

En considérant les deux cas limites $\Delta T_1 = T_f - T_{\text{amb}} \sim T_f$ et $\Delta T_2 = 2/3 T_f - T_{\text{amb}} \sim 2/3 T_f$, les deux droites correspondantes $P_o = f(v_b)$ sont tracées et le domaine de frittage est compris entre ces deux droites.

La Figure 5 montre les domaines de frittage à différents κ avec l'alumine (enrobage) et le verre (dopage).

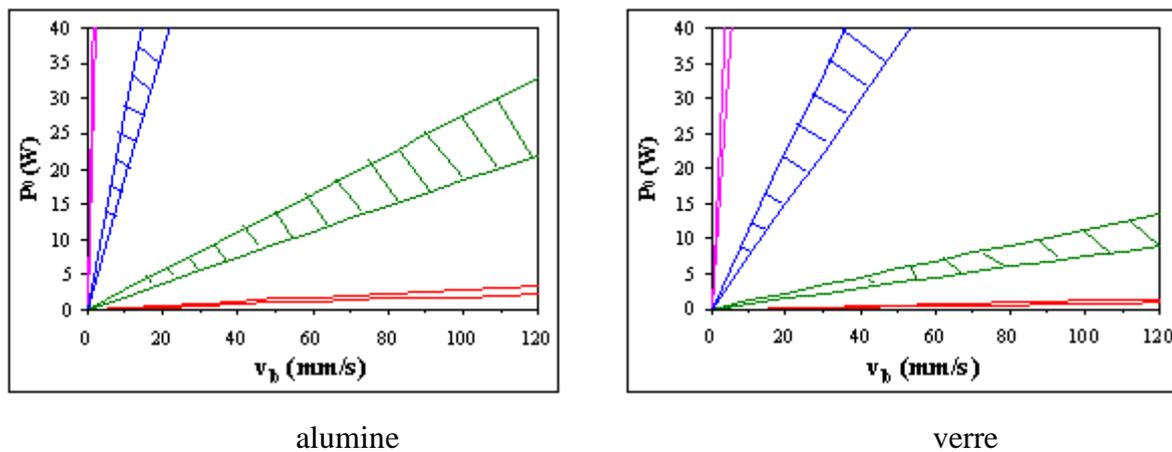


Figure 5 : Domaines de frittage avec en rose $\kappa = 10^{-6}$, en bleu $\kappa = 10^{-5}$, en vert $\kappa = 10^{-4}$ et en rouge $\kappa = 10^{-3}$.

Il est visible en regardant l'alumine à $\kappa = 10^{-6}$, qu'il est impossible d'obtenir le frittage de l'alumine pure : pour une puissance maximale de 40 W, il faudrait une vitesse de balayage comprise entre 1,4 et 2,2 mm/s et pour des puissances inférieures à 40 W, la vitesse nécessaire est encore plus faible.

Avec les paramètres laser utilisés lors des essais, les grains d'oxyde de fer (cobalt ou cuivre), d'indice d'extinction $\kappa \geq 10^{-3}$, vont atteindre leur température de fusion.

D'après la Figure 5, avec un indice d'extinction κ de 10^{-6} ou 10^{-3} , les domaines de frittage sont très étroits et le frittage ne peut être obtenu, avec les paramètres laser expérimentaux utilisés, alors qu'avec un indice κ compris entre 10^{-5} et 10^{-4} , le frittage est réalisable. Mais le domaine de frittage reste peu large, ainsi le choix des paramètres laser est

pointu. Et mieux vaut utiliser une puissance de laser P_0 élevée associée à une vitesse de balayage v_b élevée.

D'après les mesures réalisées sur les échantillons de verre massifs, le verre F a un κ de 8.10^{-6} ; les indices κ des verres dopés au fer, par exemple, varient entre 10^{-5} et 6.10^{-5} en fonction du pourcentage, permettant ainsi le frittage.

III.2 Différents mécanismes de pertes

III.2.1 Pertes par rayonnement

L'énergie rayonnée par un corps noir de forme sphérique de diamètre D est, d'après la loi de Stefan-Boltzman, proportionnelle à la quatrième puissance de la température :

$$P_r = \mu T^4 \pi D^2$$

où $\mu = 5,6696 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-4}$ est la constante de Stefan-Boltzman. Il est intéressant de calculer pour quel temps et quelle température, l'énergie dissipée par ce mécanisme est égale à l'énergie apportée par le laser, soit le rapport P_r/P . Par combinaison des relations obtenues dans le paragraphe précédent (Eq.1 et Eq.2), il vient :

$$\frac{3 \left(\frac{\pi D_o^2}{4P_o} \right)}{\pi} \frac{1}{D} \frac{\mu}{\sigma \kappa n^2 \left[1 - \cos^3 \left(\arcsin \frac{1}{n} \right) \right]} T^4 = 1$$

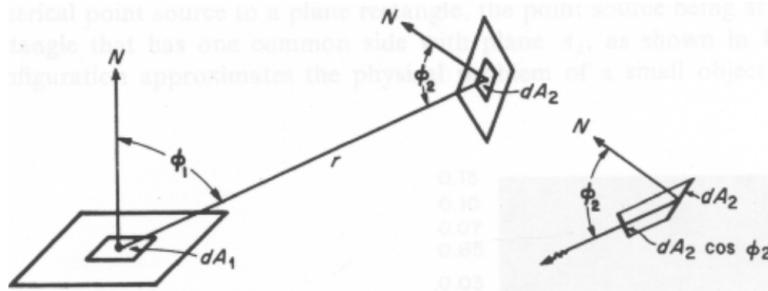
$$\text{soit } 48\pi^3 \left(\frac{4P_o}{\pi D_o^2} \right)^3 \frac{1}{D} \frac{\mu \sigma^3 \kappa^3 n^6}{\rho^4 C_p^4} \left[1 - \cos^3 \left(\arcsin \frac{1}{n} \right) \right] t^4 = 1$$

Pour un petit grain, le rayonnement se manifeste plus rapidement et pour une température plus basse que pour un gros grain. Les pertes par rayonnement jouent un rôle d'autant plus important que la taille des grains est petite. Le rayonnement est important à partir de températures élevées (aux environs de 1000 K). L'application de ces relations montre que dans les conditions usuelles, l'énergie dissipée reste bien inférieure à l'énergie absorbée.

Pour évaluer l'impact du mécanisme radiatif, il est nécessaire de prendre en compte l'environnement du grain. La fraction de l'énergie totale rayonnée par une surface A_1 et

absorbée par une surface A_2 est un facteur sans dimension qui ne dépend que de paramètres géométriques :

$$F_{A_1 \rightarrow A_2} = \frac{1}{\pi A_1} \int_{A_1} \int_{A_2} \frac{\cos \Phi_1 \cos \Phi_2}{r^2} dA_1 dA_2$$



Cette intégrale ne peut être calculée analytiquement que pour des configurations simples, par exemple des surfaces planes, sinon il est nécessaire de recourir à une méthode numérique. Dans le cas envisagé, celui de deux sphères, le calcul est particulièrement difficile, seules sont à prendre en compte les surfaces en regard. Aussi avons-nous mis en œuvre la méthode de Monte Carlo ^[HOW98].

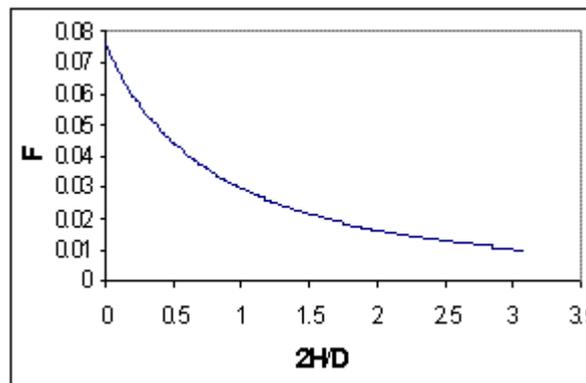


Figure 6 : Fraction F de l'énergie totale rayonnée par une sphère et absorbée par une sphère de même diamètre en fonction de la distance H entre sphères.

Dans le réseau cfc, une sphère est entourée de 12 voisins en contact direct, soit une fraction totale absorbée de $12 \times 7,5\% = 90\%$ et les 10% restant sont absorbés par les seconds voisins. Ainsi, l'énergie rayonnée par une sphère est principalement absorbée par ces proches voisins ; le rayonnement a un effet local.

L'équation du bilan thermique s'écrit :

$$\pi \frac{D^3}{6} \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = P + \sum_n F_n \mu (T_n^4 - T^4) \pi D^2$$

Le terme à gauche de l'égalité représente l'échauffement de la sphère ; à droite, P est la puissance dissipée dans la sphère et le second terme exprime le phénomène de rayonnement entre la sphère et les sphères voisines. T représente la température de la sphère rayonnante et T_n les températures des premiers et seconds voisins. Implicitement, la température est considérée comme uniforme dans chaque sphère. Ce point sera discuté dans le paragraphe suivant (III.2.2).

La simulation permet d'accéder à l'énergie absorbée dans chaque sphère et ainsi à la température atteinte par la sphère au bout d'un temps donné. Des simulations ont été réalisées avec les paramètres thermiques (ρ , C_p) de l'alumine, avec un indice d'extinction $\kappa = 10^{-5}$ (cas alumine enrobée), ainsi qu'avec ceux du verre avec $\kappa = 10^{-5}$ (cas verre dopé), pour un temps $dt = 3$ ms et pour des grains de $10 \mu\text{m}$. La cartographie des températures obtenues avec l'alumine en prenant en compte le rayonnement est présentée Figure 7 et celle des vitesses de montée en température, Figure 8. Les cartographies présentées sont celles obtenues pour le premier plan de grains et la valeur en rouge correspond au grain central situé sous le faisceau.

626		883		887		613
	1371		1386		1371	
889		1377		1377		873
	1394		1420		1397	
889		1379		1379		873
	1378		1397		1384	
613		875		873		615

Figure 7 : Cartographie des températures (K) dans le plan supérieur avec des grains de $10 \mu\text{m}$.

2.1E+05		2.9E+05		3.0E+05		2.0E+05
	4.6E+05		4.6E+05		4.6E+05	
3.0E+05		4.6E+05		4.6E+05		2.9E+05
	4.6E+05		4.7E+05		4.7E+05	
3.0E+05		4.6E+05		4.6E+05		2.9E+05
	4.6E+05		4.7E+05		4.6E+05	
2.0E+05		2.9E+05		2.9E+05		2.1E+05

Figure 8 : Cartographie des vitesses de montée en température (K/s) dans le plan supérieur avec des grains de 10 μm .

Les vitesses de montée en température obtenues par simulation sont du même ordre de grandeur (en 10^5) que celle calculée dans le grain situé sous le faisceau en régime adiabatique (cf § III.1 calcul avec $\kappa = 10^{-5}$). Ainsi, le rayonnement ne semble pas avoir beaucoup d'influence.

En effet, la variation de température des sphères due à la perte ou au gain par rayonnement ne représente qu'un faible pourcentage (Figure 9) et elle n'affecte que la périphérie du spot laser.

0.160		0.113		0.113		0.163
	-1.823		-1.587		-1.823	
0.112		-1.162		-1.162		0.115
	-1.650		-1.338		-1.646	
0.112		-1.160		-1.160		0.115
	-1.814		-1.646		-1.879	
0.163		0.114		0.115		0.163

Figure 9 : Pourcentages de perte ou de gain par rayonnement dans le plan supérieur avec des grains de 10 μm .

Les simulations réalisées avec le verre donnent des résultats similaires (le grain central a une température de 1669 K et une vitesse de montée en température de $5,6 \cdot 10^5$ K/s).

III.2.2 Pertes par conduction

Il reste à voir les possibilités de perte par conduction.

Pour évaluer l'effet thermique du faisceau direct, l'énergie absorbée est celle considérée dans la relation expérimentale Figure 4 : $N=N_0 \exp(-\alpha'z)$. L'absorption d'énergie se fait uniquement à la verticale du spot laser, toute absorption en dehors est négligée.

L'équation du bilan thermique s'écrit :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} - \Lambda \Delta T = I_0 \exp(-\alpha'z)$$

en se limitant au transfert de chaleur par un processus de diffusion. ρ est la masse volumique en kg.m^{-3} , C_p la capacité calorifique en $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, Λ la conductivité thermique du milieu en W.m.K^{-1} et I_0 est en W.m^{-3} . En faisant l'hypothèse réaliste d'une symétrie cylindrique et en supposant que la dépendance en z est de la même forme que celle de l'énergie absorbée :

$$T = A(r,t) \exp(-\alpha'z)$$

l'équation différentielle devient :

$$\frac{\partial A}{\partial t} - \frac{\Lambda}{\rho C_p} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial A}{\partial r} + \alpha'^2 A \right) = \frac{I_0}{\rho C_p} \quad \text{Eq. 3}$$

La dépendance en z est comprise dans le terme $\alpha'^2 A$.

$\frac{\Lambda}{\rho C_p}$ a la dimension d'un coefficient de diffusion, D_{diff} (en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) et $\frac{I_0}{\rho C_p}$ celle d'une vitesse de montée en température, v (en K.s^{-1}).

A partir de I_0 et des résultats de simulation (Figure 4), la vitesse v est calculée, sachant que $I_0 = \frac{4P_0}{\pi D_0^2 D \left(\frac{\pi}{12\phi} \right)^{\frac{1}{3}}} * \frac{N}{N_0}$; $\frac{N}{N_0}$ étant le rapport de l'énergie absorbée dans toutes les

sphères situées dans la surface d'impact ($9a^2$) dans le premier plan, sur l'énergie totale incidente (9.10^6) : $v = 2,3.10^5 \text{ K.s}^{-1}$. On retrouve le même ordre de grandeur (10^5) que dans les paragraphes précédents.

Le milieu est constitué de particules solides (alumine ou verre) et d'air. Les paramètres thermiques pour ces matériaux sont présentés dans le Tableau 2.

	ρ (kg.m ⁻³)	C_p (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	Λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	D_{diff} (m ² .s ⁻¹)
alumine	3970	766	35	1,15.10 ⁻⁵
verre	2800	831*	1**	10 ⁻⁷
air	1,177	1006	0,0262	2,22.10 ⁻⁵

* calculé avec la relation (1)

** verre silicaté

Tableau 2 : Paramètres thermiques des matériaux.

A la vue des conductivités thermiques, l'alumine est meilleur conducteur thermique que le verre et l'air qui est un très mauvais conducteur thermique (Λ très faible). Ainsi, les gradients de température seront faibles dans l'alumine, alors que l'air supporte des gradients de température importants.

Les coefficients de diffusion D_{diff} de l'alumine et de l'air sont du même ordre de grandeur (en 10⁻⁵ m².s⁻¹) et ils sont importants. L'alumine, comme l'air, répercute rapidement toute variation de température, si l'on se réfère à l'échelle des temps mis en jeu.

Dans l'alumine, la conduction de la chaleur se fait bien et avec une cinétique rapide. Lorsqu'un grain d'alumine reçoit de la chaleur en un point porté alors à une température T , le temps caractéristique pour que le point diamétralement opposé soit à la même température va être court. Ce temps caractéristique est $t_c = D^2/D_{diff} = D^2\rho C_p/\Lambda = 8,7 \mu s$ pour un grain de 10 μm . Le temps au bout duquel la température de la sphère est uniforme est de l'ordre de quelques microsecondes ; elle peut donc être toujours considérée comme uniforme. Le temps caractéristique est d'autant plus court que le grain est petit.

Dans le cas du verre, le temps caractéristique est plus grand ($t_c = 200 \mu s$) car Λ est plus petit, mais il reste encore négligeable à l'échelle des temps mis en jeu et là encore, la température peut être considérée comme uniforme dans un grain.

L'étude locale est à priori possible dans le cadre d'une modélisation par éléments finis [MAT04]. La méthode des éléments finis est bien adaptée aux milieux de géométrie quelconque et complexe. La structure est découpée en petits éléments ; cette opération s'appelle le maillage.

Une autre solution, simplifiée, consiste, afin d'évaluer l'effet thermique du faisceau direct, à remplacer le milieu discret par un continuum. Le matériau est alors un composite

solide-air dont il faut déterminer les caractéristiques. Prenons le cas du composite alumine-air :

- masse volumique ρ_{eff}

Le matériau composite a une compacité de 60%. La masse volumique de l'air est négligeable devant celle de l'alumine. La masse volumique du composite sera $\rho_{\text{eff}} = 0,6 \cdot 3970 = 2382 \text{ kg.m}^{-3}$.

- chaleur massique C_{peff}

Le calcul de la chaleur massique du composite se fait suivant la relation (1) donnée empiriquement par Winkelmann ^[WIN1893] : $C_{\text{peff}} = \sum C_{p,i} \cdot p_i$ avec p_i la fraction massique du constituant i et $C_{p,i}$ le facteur du constituant i . La valeur obtenue avec les facteurs $C_{p,i}$ (pour Al_2O_3 , ^[SCH80]) représente la chaleur massique moyenne entre 16 et 100°C. Pour le composite, on obtient $C_{\text{peff}} = 862 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

- conductivité thermique Λ_{eff}

Afin de déterminer la conductivité thermique du composite, il faut tenir compte de la microstructure. De nombreuses études ont été consacrées à ce problème difficile qu'est le calcul de la conductivité thermique d'un milieu hétérogène. Il est essentiel de prendre en compte la topologie de la microstructure. Dans notre cas, les particules sont localement en contact et immergées dans l'air, mauvais conducteur de la chaleur. C'est le modèle de Maxwell ^[MAX04] qui est a priori le mieux adapté car l'une des phases, l'air, est continue. La conductivité effective est donnée par la relation :

$$\Lambda_{\text{eff}} = \Lambda_{\text{air}} \frac{\Lambda_g + 2\Lambda_{\text{air}} + 2\phi(\Lambda_g - \Lambda_{\text{air}})}{\Lambda_g + 2\Lambda_{\text{air}} - \phi(\Lambda_g - \Lambda_{\text{air}})} \quad \text{avec } \Lambda_g \text{ conductivité thermique du grain,}$$

qui montre que la conductivité thermique de l'air est multipliée par 5 pour une compacité de 60%, soit $\Lambda_{\text{eff}} = 0,143 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Cependant, le champ thermique d'une particule est supposé n'avoir aucune influence sur les autres particules, ce qui est raisonnable lorsque la fraction volumique de la seconde phase ne dépasse pas 15%, ce qui n'est pas vérifié. Bruggeman a proposé d'étendre la validité du modèle de Maxwell aux valeurs de fractions volumiques plus élevées ^[BRU35] :

$$\left(\frac{\Lambda_{\text{eff}}}{\Lambda_{\text{air}}} \right)^{1/3} = \frac{\Lambda_{\text{eff}} - \Lambda_g}{(1-\phi)(\Lambda_{\text{air}} - \Lambda_g)}$$

Pour une compacité de 60%, la conductivité devient $\Lambda_{\text{eff}} = 0,397 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Pour une conductivité thermique du grain très supérieure à celle de l'air, cette loi se réduit à :

$$\Lambda_{\text{eff}} = \Lambda_{\text{air}} / (1 - \phi)^3$$

soit un facteur 16 pour une compacité de 60% et la conductivité devient

$$\Lambda_{\text{eff}} = 0,409 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

Cette approximation est valable jusqu'à 65% de compacité, en admettant jusqu'à 5% d'erreur.

La résistance thermique de contact entre les grains peut influencer sur la conductivité thermique. Lorsque la température est élevée, le transfert de chaleur par radiation est important dans les lits de poudres, à cause de la radiation thermique des particules solides et des joints de grains. Le problème est de prendre en compte à la fois la conduction et la radiation. Des théories ont été développées ^{[SPA67], [HOT67], [SIE72], [VIS66], [OZI73]} dans lesquelles, par hypothèse, la phase dispersée est considérée comme un continuum pour la radiation thermique. La radiation est supposée pénétrer dans la particule sans résistance. Une approche différente est menée afin de prédire les contributions du transfert thermique par radiation en prenant en compte les résistances de contact ; le transport radiatif est considéré comme un effet local ayant lieu entre les surfaces des particules voisines. Les effets à travers les vides du lit de poudre sont négligés.

Avant de considérer les effets de la radiation, l'étude de l'influence des résistances de contact sur la conductivité thermique effective sans radiation $(\Lambda_e)_c$ d'un lit de poudre est étudiée. Ceci a été réalisé à l'aide de nombreux modèles résumés dans les publications de Zehner ^[ZEH73], Beveridge & Haughey ^[BEV71] et Luikov et al. ^[LUI68]. La plupart des modèles concerne des particules sphériques. La forme des particules est étudiée par Krupitzka ^[KRU67] et Zehner & Schlünder ^[ZEH70]. Luikov et al. ^[LUI68] proposent un modèle basé principalement sur la porosité et les surfaces de contact sans prendre en compte le diamètre des particules. Haughey & Beveridge ^[HAU69] présentent une distribution du nombre de points de contact n par sphère. Le maximum de cette fonction est pour $n=8$. Le lit de sphères peut être assimilé à une structure orthorhombique avec 8 points de contact pour chaque particule et une porosité $\psi = 0,4$. Wakao & Kato ^[WAK69] ont évalué les conductivités thermiques effectives pour une structure orthorhombique avec point de contact et les ont comparées aux valeurs obtenues expérimentalement par Krupitzka ^[KRU67] et Zehner & Schlünder ^[ZEH70]. Si le paramètre $S_c = (\text{longueur de contact}/d)^2$ est pris en compte, une augmentation des conductivités effectives est observée. Cette augmentation est d'autant plus importante que S_c est grand pour

des valeurs de $\Lambda_g/\Lambda_{\text{air}}$ supérieures à 100 (dans notre cas ce rapport est de l'ordre de 1300). Les prédictions théoriques des surfaces de contact ne sont pas toujours correctes ; la meilleure solution est alors de les déterminer expérimentalement sous vide. Bauer ^[BAU77] a obtenu, pour des particules sphériques de céramique

$$0,6.10^{-4} < S_c < 11,7.10^{-4}.$$

Si la contribution radiative devient importante, la conductivité effective du lit de poudre augmente ^[BEV71].

Une approche différente proposée par Slavin ^[SLA02] prend en compte la rugosité des grains. La conductance par contact devient alors négligeable par rapport à la conductance du gaz au voisinage de ces contacts.

En tenant compte de cette hypothèse, la conductivité thermique du composite alumine-air retenue est

$$\Lambda_{\text{eff}} = 0,409 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

Le coefficient de diffusion du composite est alors $D_{\text{diff}} = 2,14.10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

La résolution numérique par la méthode des différences finies de l'équation 3 permet d'obtenir la variation de la température en fonction de la distance radiale r et du temps t (Figure 10 et Figure 11) :

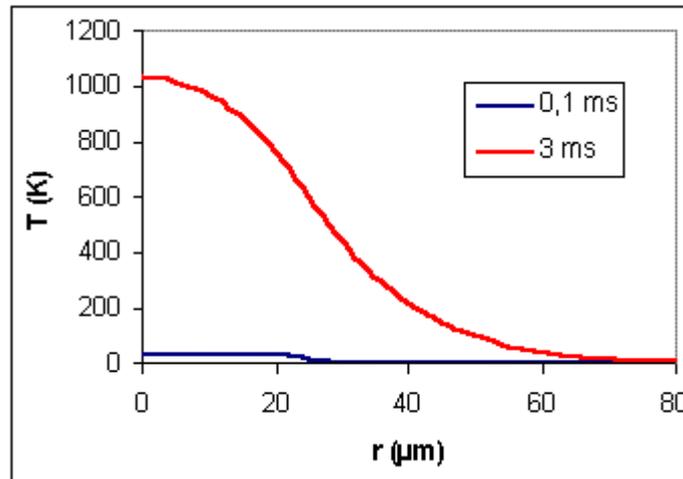


Figure 10 : Profil radial de température, à la cote $z=0$, pour deux instants, calculée par la méthode des différences finies. $\Delta t = 1 \mu\text{s}$, $\Delta r = 1 \mu\text{m}$.

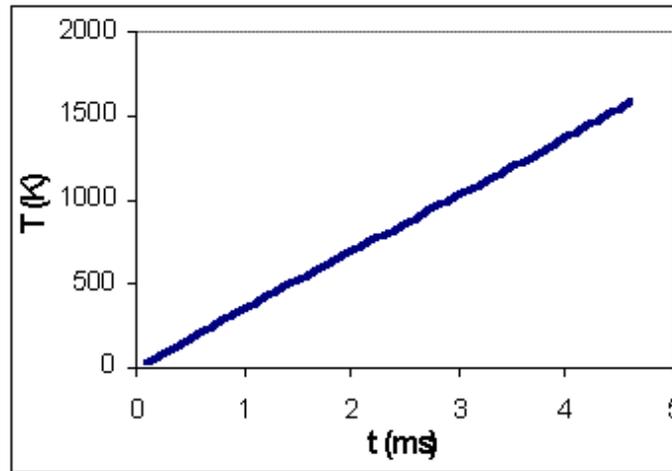


Figure 11 : Evolution de la température au centre ($r=0, z=0$) avec le temps.

Ligne droite, évolution adiabatique.

On constate que dans un premier temps, le régime est adiabatique, la température augmentant de façon linéaire dans le temps ($T=v t$). C'est à la frontière du faisceau direct que se manifeste la contribution diffusive. Celle-ci s'étend progressivement à l'ensemble du milieu suivant une loi en $\sqrt{D_{diff} t}$. L'élargissement du faisceau est corrélé à $\sqrt{D_{diff} t}$.

Nous avons considéré les paramètres constants avec la température, par simplicité, or ils varient avec T.

IV Influence de la température sur les paramètres

IV.1 Chaleur massique

La chaleur massique varie avec la température suivant une loi empirique proposée par Schwiete et Ziegler ^[SCH55] :

$$C_{p,T} = \sum a_i p_i + 2.T. \sum b_i p_i - \sum d_i p_i . T^2$$

où la température T est exprimée en K et a_i , b_i et d_i sont des facteurs donnés pour chaque constituant i ^[SCH80].

Pour l'alumine dense, la relation obtenue est :

$$C_{p,T} = 1130 + 8.10^{-2} T - 3,4.10^7 T^{-2} \text{ en } J.kg^{-1}.K^{-1}$$

A partir de nombreux résultats expérimentaux sur l'alumine ^[SMII], la variation de la chaleur massique avec la température a été fittée de la façon suivante :

$$C_{p,T} = 1132 + 11.10^{-2} T - 3,48.10^7 T^{-2} \text{ en J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Les ordres de grandeurs des facteurs sont bien identiques.

IV.2 Conductivité thermique

La conductivité thermique et la diffusivité thermique des oxydes céramiques avec une porosité variant de 5 à 98%, varient de façon complexe avec la température ^[LIT97].

Dans les matériaux céramiques poreux, le transfert thermique est généralement décrit par des mécanismes de transport classiques tels la conduction, la convection et le rayonnement. De nombreuses mesures de conductivités thermiques de différents matériaux à différentes conditions thermodynamiques (température et pression) donnent des valeurs qui ne peuvent s'expliquer à l'aide de ces mécanismes. Ainsi, des mécanismes supplémentaires ou alternatifs doivent être pris en compte pour expliquer les résultats expérimentaux.

Le calcul de la conductivité thermique peut se faire à partir de modèles analytiques.

Une des premières expériences sur la conductivité thermique d'oxydes denses, à pression atmosphérique, a été réalisée par Eucken ^[EUC32]. Il a découvert que pour des températures supérieures à la température de Debye, la conductivité thermique varie en $1/T$ (loi de Eucken).

Les modèles théoriques de transfert de chaleur dans des matériaux céramiques permettent de calculer une conductivité thermique effective Λ_{eff} (cf § III.2.2), qui est une propriété mesurable à l'échelle macroscopique du matériau, gouvernée par les mécanismes de transfert de chaleur classiques dans le matériau à l'échelle microscopique :

- la conduction thermique de la phase solide résulte de différents mécanismes fondamentaux du transport de l'énergie par les phonons, les électrons, la radiation et autres excitations ^{[MIS65], [KIN76]}. La principale contribution à la conductivité thermique de la phase solide Λ_S , vient du transport des phonons, qui implique la diminution de Λ_S avec la température dans des matériaux cristallins purs (loi de Eucken). La conductivité thermique de la phase solide pour des verres est proportionnelle à la capacité de chaleur. Elle augmente à basses températures et atteint une valeur quasi constante pour des températures supérieures à quelques centaines de degrés.

- la conduction thermique dans les gaz, Λ_g , augmente avec la température et la chaleur spécifique du gaz.

- le rayonnement thermique peut modifier la conductivité thermique des matériaux, surtout pour des températures supérieures à 1500K.

A partir des résultats expérimentaux [SMI], la variation de la conductivité thermique de l'alumine dense avec la température a été établie et donne la relation suivante :

$$\Lambda_T = 57,4 - 0,0895 T + 3,77 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ en } W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$$

IV.3 Coefficient de diffusion

A partir des relations obtenues pour la chaleur massique et la conductivité thermique de l'alumine dense, il est possible de modéliser la variation du coefficient de diffusion (appelé aussi diffusivité thermique) $D_{diff} = \frac{\Lambda}{\rho C_p}$ avec la température :

$$D_{diff} = \frac{\Lambda}{\rho C_p}$$

$$D_{diff} = (18,1 - 0,0297 T + 1,246 \cdot 10^{-5} T^2) \cdot 10^{-6} \text{ en } m^2 \cdot s^{-1}$$

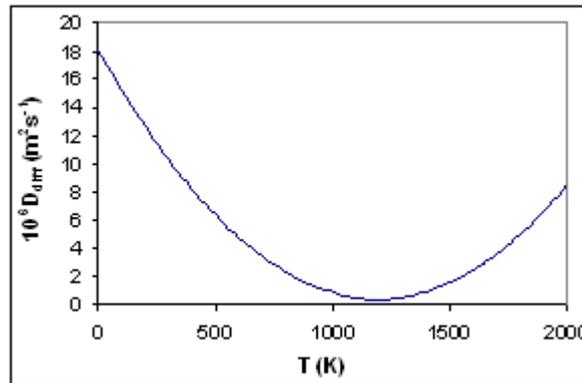


Figure 12 : Variation du coefficient de diffusion de l'alumine avec la température.

IV.4 Indice optique d'extinction

Les mesures sont effectuées à l'aide du dispositif expérimental décrit chapitre II § I.2, celui-ci étant muni d'un four. Les échantillons étudiés sont les lames de verre d'épaisseur inférieure à 1 mm et à faces parallèles et polies optiquement présentées chapitre II § I.4. Les trois échantillons à 1% massique de fer, cobalt et cuivre ont été mesurés à différentes températures. La réflexion ne varie pas en fonction de la température, les résultats obtenus à température ambiante pour ces échantillons sont donc conservés et seules les mesures de

transmission sont effectuées à différentes températures (inférieures à la température de fusion) : 150, 300, 400 et 500°C.

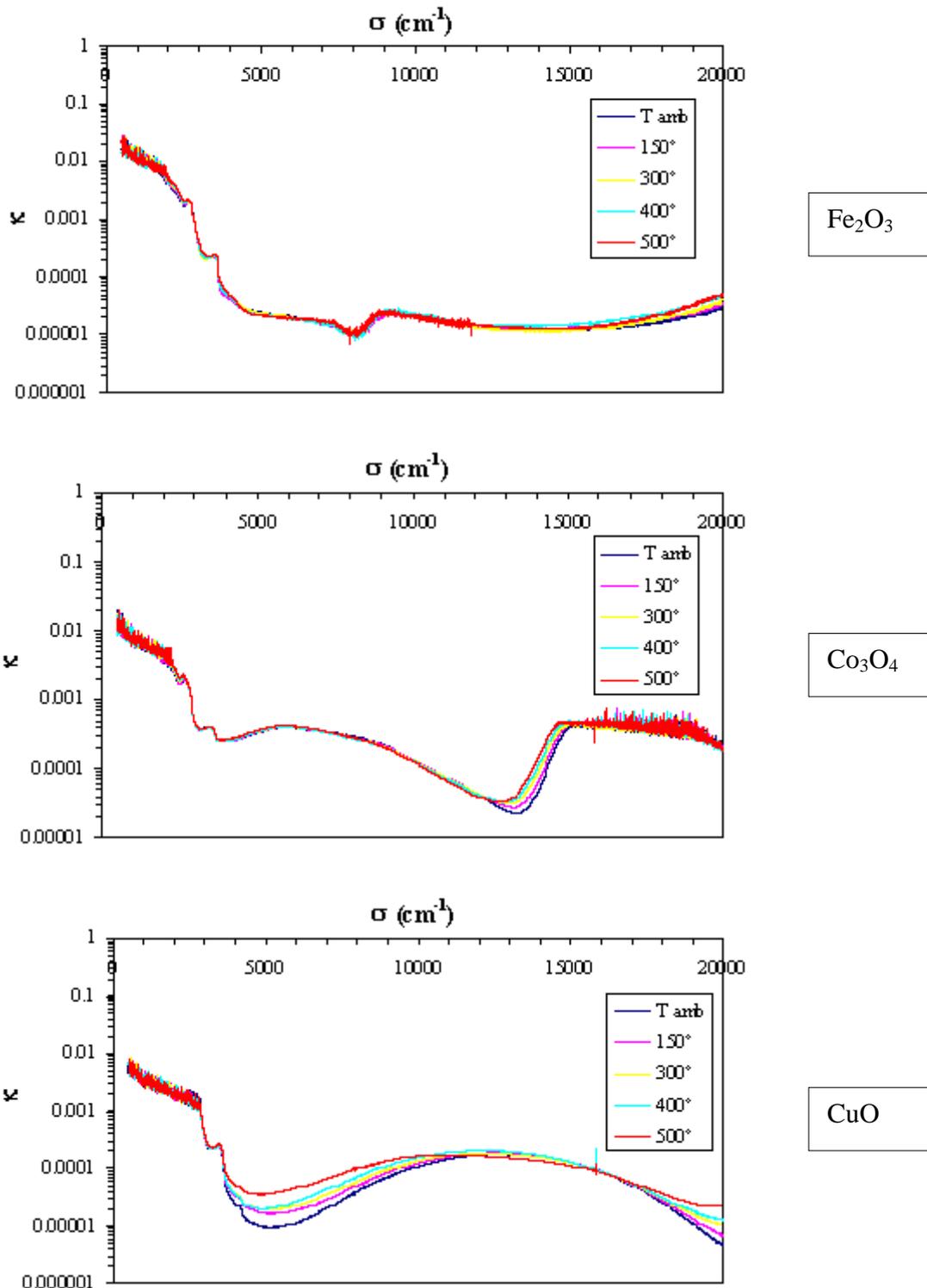


Figure 13 : Coefficient d'extinction κ en fonction du nombre d'onde à différentes températures pour les verres dopés.

A partir des résultats expérimentaux des coefficients de réflexion et de transmission apparents, les indices optiques de réfraction n et d'extinction κ sont obtenus (chapitre II § I.1). L'indice n ne varie pas avec la température. Les indices d'extinction κ des trois échantillons sont présentés Figure 13. La variation du coefficient d'extinction κ avec la température à 9400 cm^{-1} est présentée Figure 14.

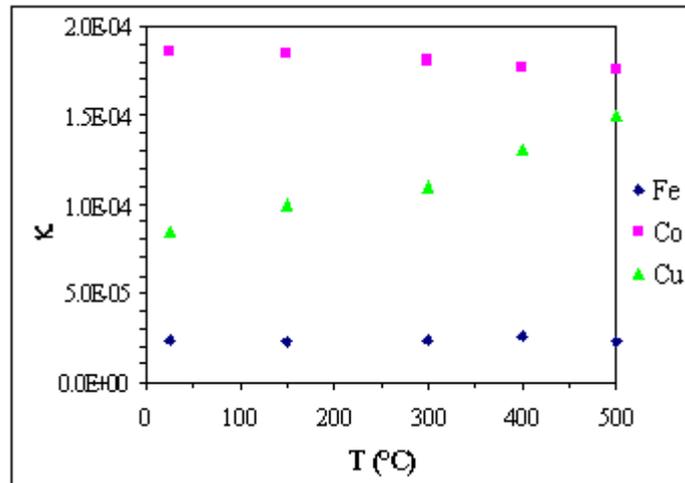


Figure 14 : Variation du coefficient d'extinction κ avec la température à 9400 cm^{-1} .

D'après la Figure 13 l'influence de la température tend à augmenter légèrement le coefficient d'extinction κ dans certains domaines de nombre d'onde. En particulier, pour la radiation du YAG soit à 9400 cm^{-1} , le coefficient d'extinction κ pour le fer et le cobalt ne varie pas, alors que pour le cuivre, il augmente avec la température (Figure 14). La Figure 13 montre que lorsque la température augmente, l'intensité de l'absorption varie et le coefficient d'extinction κ augmente et qu'il apparaît un déplacement vers les basses fréquences. Ce déplacement de la bande d'absorption vers les basses fréquences résulte de l'anharmonicité du réseau et de la diminution de la constante de force liant les atomes, comme cela a été vu chapitre I §III.1.

Ainsi, sous l'effet du laser, quand le coefficient d'extinction κ augmente, l'énergie est plus importante, ainsi que la vitesse de montée en température v .

V Essais de frittage de l'alumine

Différentes poudres, réalisées par mélange ou par enrobage, utilisées au cours de cette étude ont été testées au laser ; un trait laser est effectué sur la poudre et permet de constater sa réactivité vis-à-vis du rayonnement laser.

V.1 Description du dispositif expérimental

Le montage utilisé pour réaliser les essais laser est décrit Figure 15.

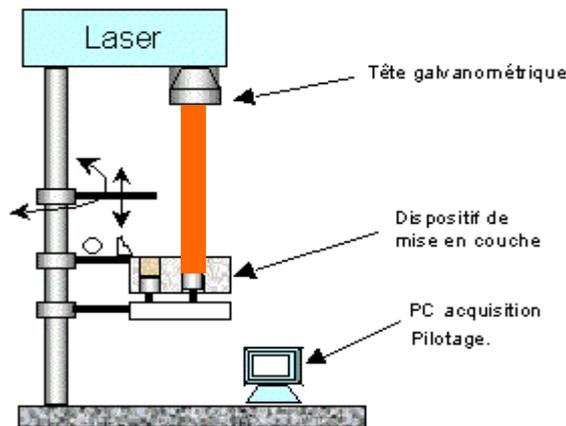


Figure 15 : Dispositif laser.

Le montage est composé d'un ensemble informatique permettant, à partir d'un logiciel adapté, la réalisation de motifs simples en deux dimensions. Il est associé à une interface pour importer les motifs créés et piloter le laser. Le laser de type YAG est un laser à diode, fibré et dopé à l'ytterbium qui émet à 1070 nm. Le diamètre du faisceau laser est de 80 μm et sa puissance maximale est de 40 W.

Le logiciel permet de définir le motif à dessiner ainsi que les différents paramètres laser telles la puissance et la vitesse de balayage du laser.

V.2 Préparation des échantillons

Pour effectuer les essais laser, de faibles quantités de poudre sont suffisantes (10 à 20 g). Le système de dépôt et de mise en couche du montage n'est pas nécessaire pour ces

essais ; les poudres sont déposées sur des plaques de verre. Afin d'obtenir un dépôt fin et régulier adhérent à la plaque, les poudres sont déposées par pulvérisation aqueuse.

V.2.1 Elaboration de la suspension

L'eau seule ne permet pas d'obtenir une bonne dispersion ; l'ajout d'un défloculant est indispensable pour disperser la poudre et obtenir une suspension homogène et stable. Une telle dispersion en milieu aqueux permet l'application au pistolet. Le défloculant utilisé est le Natrosol 250. La composition en masse de la suspension est la suivante : 50% poudre, 50% eau et 0,2% défloculant/poudre.

V.2.2 Dépôt par pulvérisation

Cette opération s'effectue dans une cabine d'émaillage. La plaque de verre est disposée verticalement à l'aide d'un support et la suspension est déposée sur la plaque avec un pistolet. La pulvérisation reste une technique délicate pour obtenir une couche d'épaisseur constante. La réalisation de dépôts d'épaisseur reproductible par ce procédé est difficile. La répartition chimique du dépôt peut ne pas être homogène et les pertes de matière sont importantes.

V.3 Réalisation des essais laser

Pour chaque échantillon de poudre mise en suspension et déposée sur une plaque de verre, la même matrice d'essais laser a été employée. Dans cette matrice, nous avons fait varier deux paramètres laser : la puissance P_0 et la vitesse de balayage v_b du laser. Le motif réalisé est un trait de 1 cm et à chaque trait correspondent une puissance et une vitesse données. Trois vitesses ont été testées : 57, 96 et 230 mm/s, chacune à différentes puissances : 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 et 40 W. Ainsi, la matrice est composée de 24 traits correspondant chacun à un couple (P_0, v_b).

V.4 Résultats

Plusieurs poudres ont été testées (fritte de verre, alumine non broyée ou alumine super broyée, mélange ou enrobage, avec du fer, du cobalt ou du cuivre). Les poudres que nous avons choisi de présenter sont les suivantes : les mélanges d'alumine P172 non broyée et d'oxyde de fer Fe_2O_3 à différents pourcentages massiques d'oxyde (0,2%, 0,5% et 1%), l'alumine P172 non broyée enrobée avec de l'hydroxyde de fer FeOOH à 1% massique de fer et le mélange d'alumine P172 non broyée et d'hydroxyde de fer FeOOH à 1% massique de fer afin de comparer ces deux dernières. Pour chaque trait laser, l'état de la poudre est examiné afin de déterminer si elle a été frittée ou fondue ou si rien ne s'est produit. Lorsque la poudre a réagi sous l'effet du laser, la largeur du sillon créé est mesurée et son aspect (continu ou discontinu) est noté.

V.4.1 Mélange alumine P172 non broyée + Fe_2O_3

Le mélange est constitué de grains de Fe_2O_3 répartis dans la matrice de grains d'alumine. Plus le pourcentage d'oxyde de fer est faible, plus le lit de poudre est hétérogène et plus la probabilité que le laser irradie de l'oxyde de fer devient faible.

Dans le mélange $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, les grains d'alumine, d'indice d'extinction $\kappa = 10^{-6}$, ne réagissent pas sous l'impact du laser, alors qu'un grain d'oxyde de fer, d'indice $\kappa = 10^{-3}$, va fondre immédiatement. Pour les faibles pourcentages et les faibles puissances, les pistes sont composées de zones fondues locales correspondant aux grains isolés de Fe_2O_3 .

Les largeurs des traits sont reportées sur un graphique (Figure 17) suivant la puissance et la vitesse de balayage du laser. Il est également indiqué l'état de la piste :

I : début de l'interaction laser-matière

D : formation d'un trait discontinu

La Figure 17 permet d'interpréter les résultats en fonction du pourcentage d'oxyde, de la puissance P_0 et de la vitesse de balayage v_b .

Des photos des traits de l'échantillon à 1% d'oxyde réalisés à une vitesse $v_b = 57$ mm/s sont présentées Figure 16 pour chaque puissance.

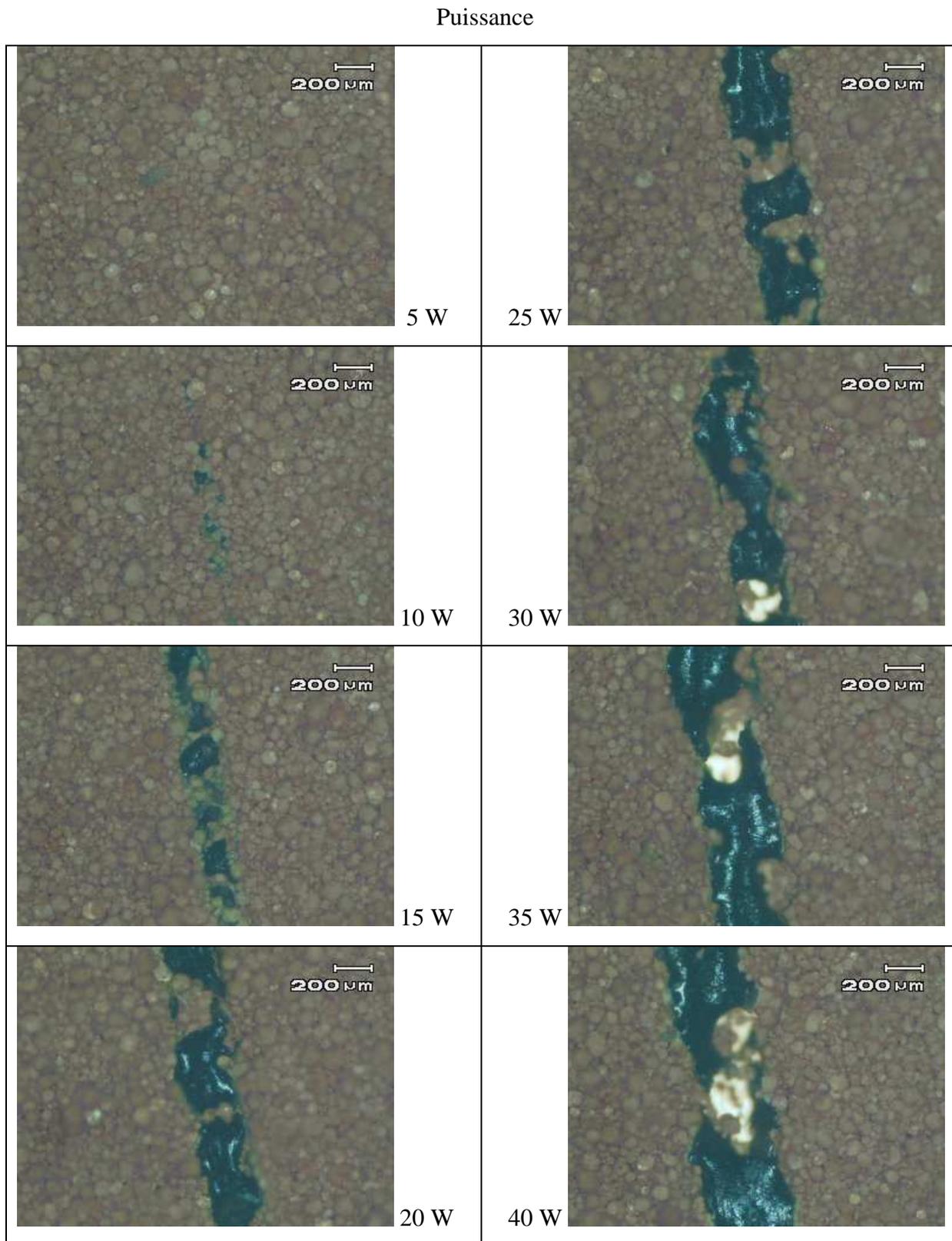


Figure 16 : Photographies du mélange $Al_2O_3 + 1\%$ massique Fe_2O_3 (vitesse : 57 mm/s) à différentes puissances.

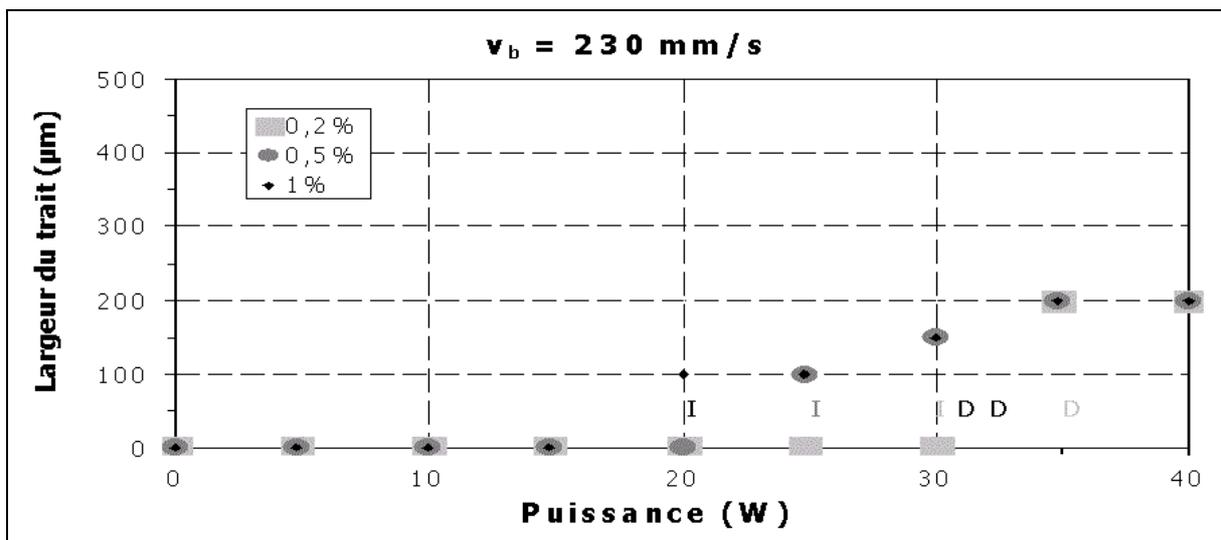
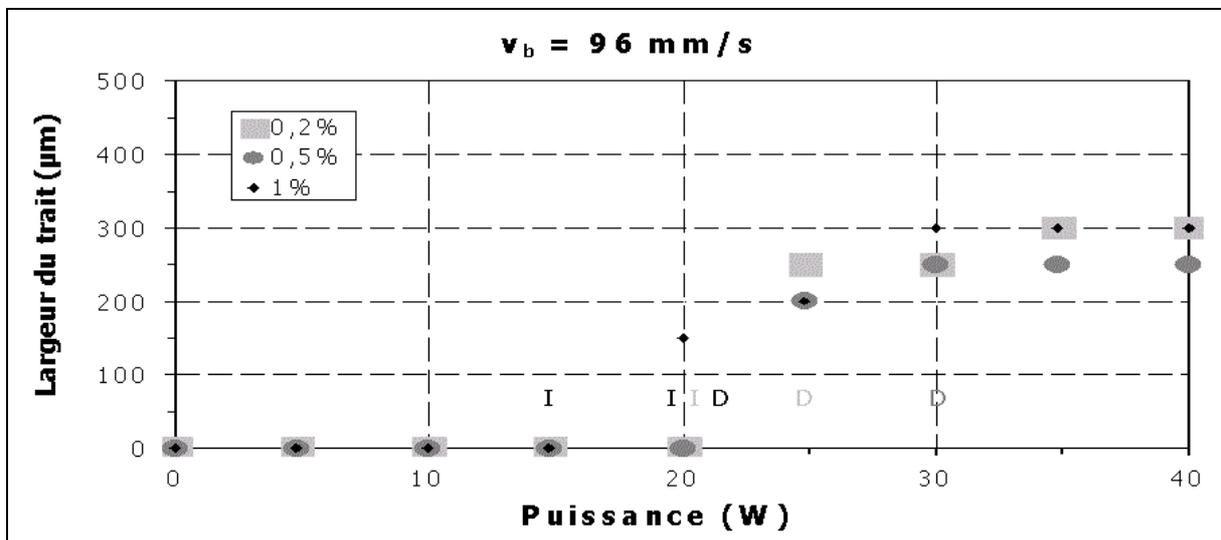
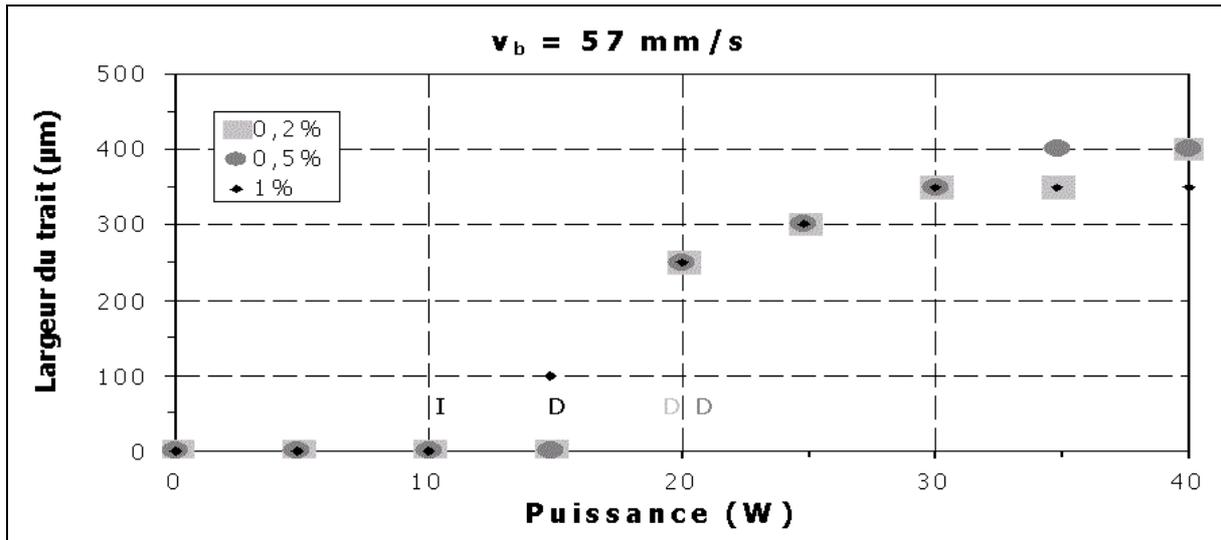


Figure 17 : Largeur des traits en fonction de la puissance.

La puissance du laser P_0 donne l'énergie absorbée par le grain (Eq. 1) et sa vitesse de montée en température (Eq. 2). Celle-ci ne dépend pas de la taille du grain. La vitesse de balayage v_b , donne le temps d'insolation du grain. Ainsi, à un couple de paramètres (P_0 , v_b) correspondent l'énergie absorbée par le grain et sa température.

Quelques exemples sont donnés pour une puissance $P_0 = 10$ W et un trait de 1 cm, dans le Tableau 3 pour un grain d'alumine de 70 μm et dans le Tableau 4 pour un grain d'oxyde de fer de 40 μm . Les vitesses de montée en température ont été obtenues par la simulation.

v_b (mm/s)	57	230
$t_{\text{insolation}}$ (ms)	1,2	0,3
T (K)	12	3

Tableau 3 : Temps d'insolation et température d'un grain d' Al_2O_3 en fonction de la vitesse de balayage.

v_b (mm/s)	57	230
$t_{\text{insolation}}$ (ms)	0,7	0,17
T (K)	7000	1700

Tableau 4 : Temps d'insolation et température d'un grain de Fe_2O_3 en fonction de la vitesse de balayage.

Influence du pourcentage de Fe_2O_3

Plus le pourcentage d'oxyde augmente, plus le nombre de zones fondues locales augmente. La probabilité de trouver des grains d'oxyde proches les uns des autres augmente aussi, et dans ce cas, les zones fondues sont plus larges.

Influence de la puissance

Pour une vitesse de balayage donnée, lorsque P_0 augmente, la température des grains augmente. Il existe une puissance seuil, P_1 , à partir de laquelle a lieu la fusion des grains d'oxyde entraînant la formation de zones fondues locales. Elle correspond à la température de fusion de Fe_2O_3 . Quand P_0 continue à augmenter, elle va atteindre une deuxième puissance seuil, P_2 , à partir de laquelle le trait devient visible. La phase liquide (l'oxyde de fer fondu)

réagit avec l'alumine pour former une phase eutectique, provoquant une augmentation de la zone fondue autour des grains de Fe_2O_3 . En effet, Fe_2O_3 fond vers 1400°C et se transforme en Fe_3O_4 qui lui-même fond à 1600°C . Fe_3O_4 et Al_2O_3 réagissent pour former un spinelle de fer FeAl_2O_4 ou une solution solide $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. La mauvaise dispersion de la phase fusible empêche la réalisation d'un trait sans défaut. Pour des puissances bien plus grandes, l'alumine peut atteindre sa température de fusion et ceci entraîne l'augmentation de la zone fondue et la formation d'un trait continu.

A $P_0 < P_1$, rien ne se passe ; à $P_1 < P_0 < P_2$, les grains de Fe_2O_3 fondent et la fusion est locale ; à $P_0 > P_2$, il y a réaction et transformation de Fe_2O_3 avec Al_2O_3 (voire fusion de Al_2O_3).

Le Tableau 5 regroupe les puissances $P_{1\text{max}}$ correspondant au début de l'interaction (I), obtenues expérimentalement :

	57 mm/s	96 mm/s	230 mm/s
0,2%	20	20	30
0,5%	20	20	25
1%	10	15	20

Tableau 5 : Puissances $P_{1\text{max}}$ des 3 échantillons pour les 3 vitesses de balayage.

Par exemple, pour l'échantillon à 1% et pour une vitesse de balayage de 57 mm/s, P_1 est comprise entre 5 et 10 W. Les photos (Figure 16) montrent qu'à 5 W, rien ne s'est passé et à 10 W, des zones fondues ponctuelles apparaissent.

Influence de la vitesse

Lorsque la vitesse v_b augmente, le temps pendant lequel le laser irradie la poudre est plus court, il apporte moins d'énergie aux grains. Une puissance plus importante est nécessaire pour atteindre la température de fusion des grains d'oxyde. Ainsi, P_1 est plus grande.

L'élargissement de l'impact du faisceau est corrélé à $\sqrt{D_{\text{diff}} t}$. Avec un coefficient de diffusion D_{diff} de $10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $\sqrt{D_{\text{diff}} t}$ est de 100 μm pour $v_b = 57 \text{ mm/s}$ et de 55 μm pour $v_b = 230 \text{ mm/s}$. Quand v_b augmente, l'élargissement diminue et la largeur des traits laser diminue. Ce que montre bien la comparaison des largeurs obtenues aux 3 vitesses pour une puissance donnée (Figure 17).

V.4.2 Enrobage et mélange alumine P172 non broyée + FeOOH

V.4.2.1 Mélange

L'étude détaillée de l'influence des différents paramètres (% de fer, P_0 , v_b) a été réalisée avec le mélange alumine P172 non broyée + oxyde de fer Fe_2O_3 . L'étude de l'influence des paramètres avec le mélange alumine P172 non broyée et hydroxyde de fer FeOOH à 1% massique de fer est tout à fait similaire. En effet, la poudre est constituée de grains de FeOOH répartis dans la matrice de grains Al_2O_3 et l'hydroxyde de fer FeOOH se transforme en Fe_2O_3 vers $300^\circ C$. Mais les résultats de ce mélange, avec $v_b = 96$ mm/s, sont présentés afin de pouvoir comparer mélange et enrobage dans les mêmes conditions (photos Figure 19 et largeurs des traits Figure 21).

En revanche, deux différences entre les deux mélanges sont à noter : les puissances seuil P_1 , sont plus faibles avec FeOOH et les traits sont plus larges (Figure 18).

L'hydroxyde de fer FeOOH fond vers $300^\circ C$ ce qui explique que les puissances seuil P_1 soient plus faibles.

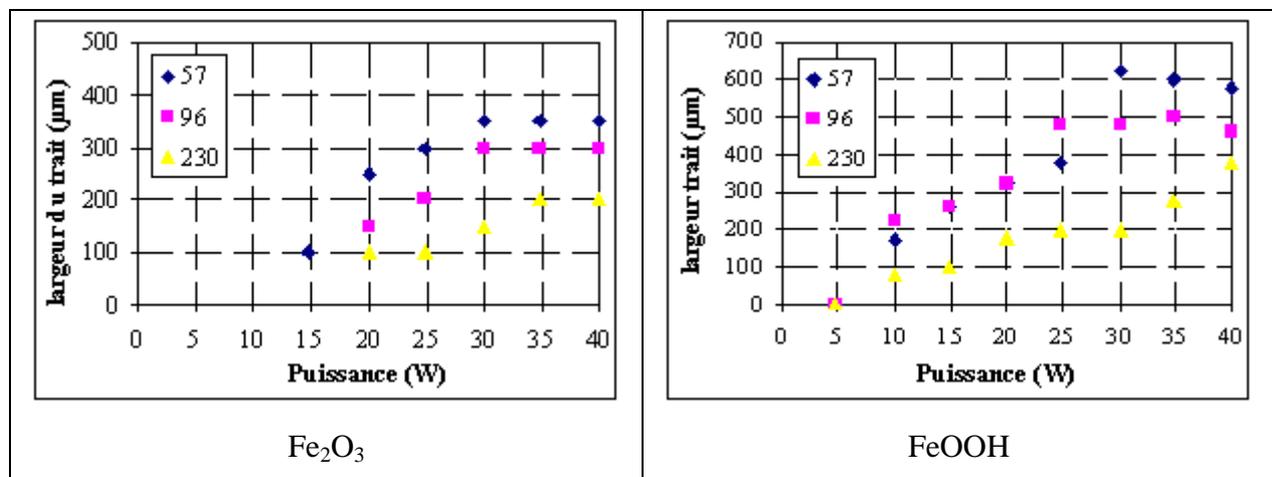
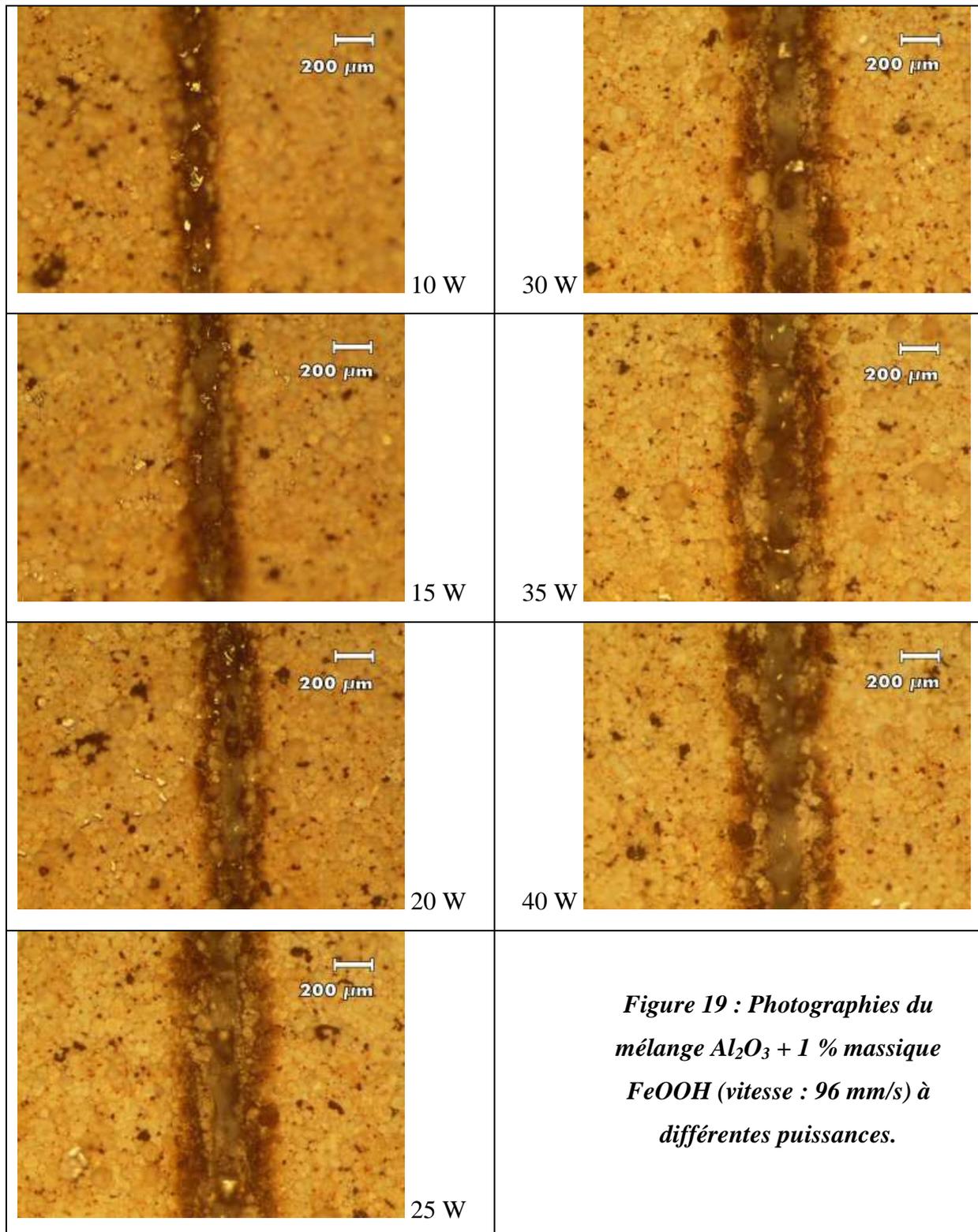


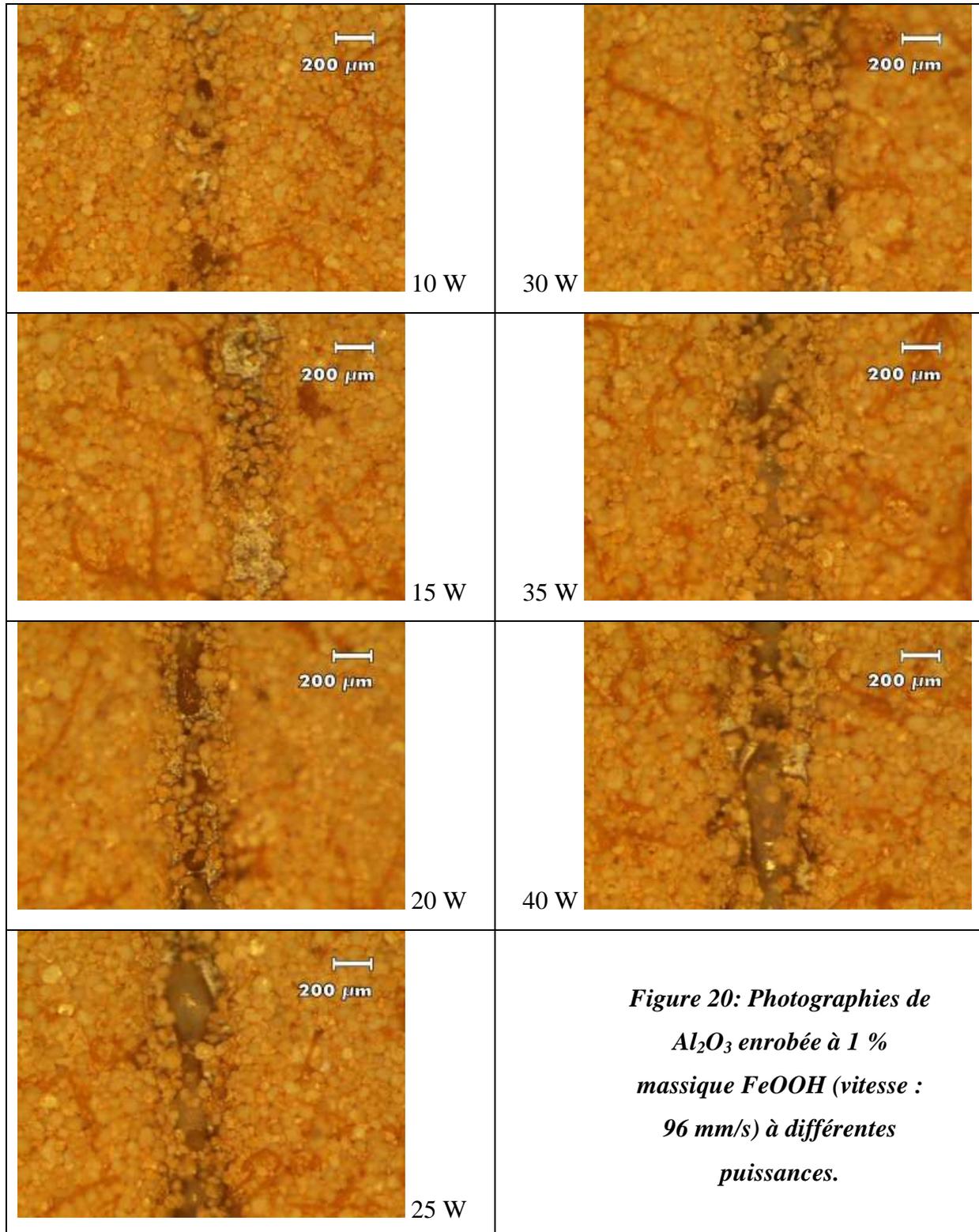
Figure 18 : Largeurs des traits des mélanges à 1% de Fe_2O_3 et de FeOOH.

Puissance



V.4.2.2 Enrobage

Puissance



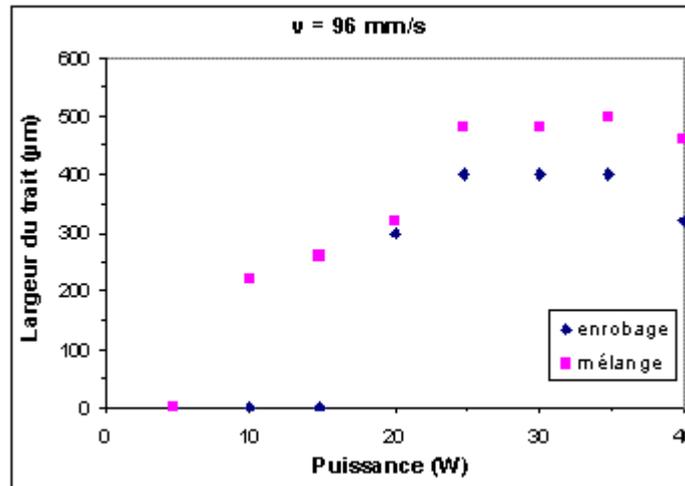


Figure 21 : Largeur des traits des poudres mélangées et enrobées.

D'après les photos de la Figure 19 et de la Figure 20, la poudre d'alumine enrobée présente beaucoup moins de zones fondues que le mélange. En regardant la netteté des photos figure 20, il est clair que la mise au point n'est pas toujours la même. Pour des puissances faibles (10 W), la photo est totalement nette, toute la surface est dans le plan focal, et il existe des zones de fusion locale. Pour des puissances plus grandes, la netteté n'est plus uniforme : si la mise au point a été faite au milieu, les bords deviennent flous. Cela semble indiquer que, même s'il n'y a pas eu de fusion, un effet thermique s'est tout de même produit. Cet effet peut correspondre à un début de frittage. En effet, dans le cas de l'enrobage, le fer, qui absorbe, recouvre le grain d'alumine et lui transfère de la chaleur. D'après les paramètres thermiques (conductivité thermique et coefficient de diffusion, voir § III.2.2) de l'alumine, la conduction de chaleur dans le grain se fait bien et rapidement. La conduction de chaleur vers l'intérieur du grain induit un indice d'extinction global du grain plus faible que celui d'un grain d'oxyde pur et abaisse la température. L'indice d'extinction global du grain d'alumine enrobé de fer est compris entre celui de l'alumine, trop faible pour atteindre le frittage, et celui de l'oxyde de fer, trop fort pour se limiter au frittage sans arriver à la fusion. Ainsi, cet indice global répond aux conditions de frittage avec les paramètres laser utilisés. L'enrobage permet une meilleure répartition de l'énergie absorbée, ce qui homogénéise le degré de frittage dans la poudre, chaque grain ayant un indice d'extinction identique, contrairement au mélange granulaire $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Les zones fondues qui apparaissent encore correspondent à des grains de fer isolés dus probablement à un excès d'enrobage.

L'enrobage a permis d'éviter une réaction chimique entre les grains d'oxyde de fer et d'alumine et des grains sont liés : soit ils sont collés par la phase liquide, soit ils sont frittés.

VI Conclusion

Le flux de chaleur par conduction élargit l'impact du faisceau et cet élargissement de la zone traitée est proportionnel à $\sqrt{D_{diff} t}$. Le phénomène radiatif n'apporte qu'une faible correction. Il conduit à homogénéiser la température de la zone traitée et n'agit que localement : cela n'entraîne qu'un élargissement limité aux plus proches voisins.

Il faudrait traiter le milieu réel, discret et non le continuum qui n'est qu'une approximation (cf ^[MAH]).

Les différents paramètres ont été considérés comme constants avec la température. Il serait intéressant de prendre en compte leur dépendance avec celle-ci. L'augmentation de l'indice d'extinction avec la température implique que le grain absorbe plus d'énergie et que sa température croît plus rapidement, ce qui peut provoquer une sorte d'emballement conduisant à la fusion.

Avec les mélanges, la fusion est atteinte : fusion locale si le pourcentage est faible et hétérogène, fusion-réaction avec la matrice pour des pourcentages plus forts.

Dans le cas de l'enrobage, la couche de fer sert de coque qui chauffe et la diffusion dans le solide est rapide. La fusion apparaît seulement dans l'excès d'enrobage. Cette technique permet d'éviter la fusion.

Conclusion

Conclusion générale

L'objectif de cette étude était de mieux appréhender les mécanismes thermo-radiatifs intervenant dans le frittage laser. Ceci afin d'être en mesure de prédire le comportement d'une poudre, dont les caractéristiques chimiques et physiques sont connues, sous l'impact du rayonnement d'un laser et ainsi de contrôler le procédé de frittage laser. Le frittage de la poudre en phase solide est le but recherché.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'interaction entre le rayonnement et le matériau en particulier l'absorption et la réflexion du rayonnement par la poudre à partir des caractéristiques optiques du matériau homogène de même composition. Dans un second temps, l'aspect thermique a été abordé. Deux approches complémentaires ont permis d'effectuer ce travail, l'une expérimentale, l'autre numérique grâce à la simulation.

Deux matériaux modèles ont été choisis comme matériaux de base pour cette étude : une alumine et une fritte de verre. L'alumine et le verre sont des matériaux couramment employés dans les entreprises.

L'énergie absorbée doit être faible afin d'éviter la fusion. Ainsi, le choix de la longueur d'onde, $\lambda = 1 \mu\text{m}$, est primordial. En effet, pour la majorité des matériaux, cette longueur d'onde correspond à une zone de transparence. C'est effectivement le cas de l'alumine et de la fritte de verre : leur absorption à $1 \mu\text{m}$ est faible. Le laser utilisé est un laser YAG émettant à $1,064 \mu\text{m}$. Avec un laser CO_2 , dont la longueur d'onde d'émission est de $10 \mu\text{m}$, l'absorption serait plus forte et la fusion serait atteinte. Un autre avantage de la longueur d'onde du laser YAG est une meilleure résolution spatiale.

Les mécanismes d'absorption sont dus, pour les grandes longueurs d'onde (IR), aux vibrations de réseau, multiphonons et liaisons OH, et pour les courtes longueurs d'onde (visible), aux transitions électroniques. Nous avons vu, d'après la théorie du champ cristallin, que pour avoir absorption du rayonnement à $1 \mu\text{m}$, le champ cristallin doit être moyen. Ceci est le cas avec les éléments de transition. En fonction des différents paramètres du champ cristallin et des règles de sélection, le choix des éléments s'est porté sur le fer, le cobalt et le cuivre. L'ajout de ces éléments à l'alumine et à la fritte de verre permet l'absorption du rayonnement du laser YAG. Nous avons donc procédé à un dopage, simple à réaliser dans le cas des verres. Dans le cas de l'alumine, nous avons dû avoir recours à d'autres procédés comme le mélange ou l'enrobage où les grains d'alumine sont recouverts d'une couche

contenant l'élément absorbant. Avec chacune de ces techniques, plusieurs échantillons à différents pourcentages d'éléments absorbant (Fe, Co et Cu) ont été réalisés.

L'indice optique du matériau est un paramètre primordial dans l'étude de l'interaction rayonnement-matière. C'est une grandeur complexe $\bar{n} = n - j\kappa$ avec n l'indice de réfraction et κ l'indice d'extinction. n décrit la propagation de l'onde dans le matériau et κ l'échauffement du matériau. κ est proportionnel au coefficient d'absorption α . Nous avons vu qu'avec les paramètres laser usuels, il faut $\kappa \approx 10^{-4}$ - 10^{-5} pour obtenir le frittage en phase solide alors que les matériaux transparents ont un $\kappa \leq 10^{-6}$, d'où la nécessité du dopage pour augmenter κ . L'indice de réfraction n joue aussi un rôle important car il influe sur les trajectoires des rayons et conditionne l'épaisseur affectée par le traitement thermique qui diminue lorsque n augmente. Ces indices peuvent être obtenus expérimentalement sur des échantillons parfaitement denses. Les mesures ont été réalisées sur les échantillons de verres (pur et dopés) sous forme de lames minces à faces parallèles et polies optiquement. Les variations de κ en fonction de la longueur d'onde présentent des bandes d'absorption dues aux transitions électroniques de l'élément de transition. Les verres dopés ont des indices d'extinction à 1,064 μm compris entre 10^{-4} et 10^{-5} permettant le frittage avec les paramètres laser adéquats. Il a été vérifié que κ augmente de façon proportionnelle avec le pourcentage de dopant alors que n reste constant.

Disposer de tels échantillons homogènes et massifs n'est pas simple et nous avons cherché à mettre en œuvre des techniques de caractérisation sur poudres à l'aide d'un spectromètre muni d'une sphère d'intégration.

Deux modèles ont été choisis pour analyser le phénomène de transfert radiatif dans un lit de poudre : le modèle à 2 flux (modèle de Kubelka-Munk) et le modèle à 4 flux. Dans le modèle de Kubelka Munk, l'interaction de la lumière avec les grains du lit de poudre est décrit par un coefficient d'absorption K_0 et un coefficient de diffusion S_0 et la réflexion R

s'exprime en fonction de ces deux paramètres : $\frac{K_0}{S_0} = \frac{(1-R)^2}{2R}$. Ce modèle a été appliqué aux

résultats expérimentaux donnant R .

Des simulations par la méthode de Monte-Carlo ont été mises en œuvre. Cette simulation consiste à suivre le parcours d'un rayon à travers les grains d'un matériau, symbolisés par des sphères réparties selon un réseau cubique faces centrées, jusqu'à son absorption dans le milieu ou sa sortie du système. Le rayon se propage soit dans un grain, soit dans le vide, en rencontrant lors de son parcours les interfaces séparant ces deux phases où il

peut être réfléchi ou diffusé. Nous faisons l'hypothèse que le rayon obéit aux lois de l'optique géométrique à chaque interface rencontrée ce qui est vérifié car la longueur d'onde est largement inférieure à la taille des grains (les poudres étudiées ont des tailles de grains largement supérieures à 1 μm). Cette simulation ne serait pas applicable avec des nanopoudres. Il est nécessaire de connaître l'indice de réfraction n et l'indice d'extinction κ pour une fréquence donnée. Nous constatons qu'après un certain nombre de réflexions et réfractions, la trajectoire du rayon s'infléchit, atteint une côte maximale avant de revenir vers la surface supérieure du lit de poudre : l'approche des modèles à N flux est justifiée. L'intensité décroît suivant une loi exponentielle. Le comportement prédit par le modèle à 2 flux est en accord avec les résultats de la simulation dans le cas d'un rayonnement incident diffus. La simulation permet de calculer les coefficients d'absorption K et de diffusion S . Dans le modèle à 4 flux, deux paramètres supplémentaires sont à prendre en compte : ζ la fraction d'intensité du faisceau collimaté transformée en rayonnement diffus et γ le facteur multiplicatif. Les relations $\gamma(1 - \zeta)S = S_0$ et $\gamma K = K_0$ ont été déterminées, K_0 et S_0 sont les valeurs des coefficients K et S évalués dans le cadre du modèle à 2 flux. Il existe une infinité de solutions, les paramètres γ et ζ étant indéterminés. Seul le modèle 4 flux est susceptible d'interpréter les résultats, différents, obtenus pour des faisceaux incidents diffus ou collimaté. Ce modèle est en très bon accord avec les résultats en prenant $\zeta = 0$ et $\gamma = 1,5$ et il se ramène simplement à Kubelka-Munk avec $K = \gamma K_0$ et $S = \gamma S_0$.

Les simulations ont permis d'identifier les facteurs qui affectent les mesures expérimentales. Le coefficient K augmente avec κ selon une loi en puissance avec un exposant proche de 1, alors que S n'est pas affecté. En revanche, une variation de l'indice n entraîne une modification de l'angle de réfraction, donc de la trajectoire du rayon et ainsi S varie avec n . Cela implique également une variation de la distance de traversée dans les sphères et donc de l'absorption. Par conséquent, K augmente aussi avec n , mais moins que S . S varie avec le diamètre des grains D comme $1/D$. Mettant à profit les déterminations expérimentales de n et κ , il a été possible de recouper mesures expérimentales et résultats de simulation. L'accord est très bon à condition de prendre en compte l'effet de la compacité sur K (K diminue avec la compacité) et de la distribution granulométrique de la poudre sur S (S augmente avec la largeur de la distribution granulométrique). K est essentiellement déterminé par l'indice d'extinction et la compacité tandis que S dépend fortement de l'indice de réfraction et de la granulométrie des poudres. Il faudrait encore étudier l'influence de la forme des grains et de la texture du lit de poudre.

Lors des mesures de réflexion, le faisceau incident est collimaté ; le coefficient de réflexion mesuré est R_c . Afin d'exploiter ces valeurs expérimentales avec le modèle à 2 flux valable pour un rayonnement incident diffus, elles doivent être corrigées en remplaçant R_c par

R_d d'après la relation : $R_d = \frac{1 - \sqrt{1 - R_c^2(1 - \gamma^2)}}{R_c(1 - \gamma)}$. Suivre l'évolution des mesures de réflexion

en fonction du nombre d'onde σ revient à suivre l'évolution de κ en reportant $(K_o/S_o)/\sigma$ en fonction de σ . Ce qui nous a permis d'observer les bandes d'absorption des oxydes utilisés. Nous avons pu aussi vérifier avec l'étude des poudres contenant différents pourcentages de dopants (mélanges, enrobages ou verres dopés) que K_o/S_o augmente de façon proportionnelle avec le pourcentage de dopant.

Un autre avantage de la simulation, est de pouvoir calculer l'énergie absorbée dans chaque grain. L'étude de la répartition spatiale de l'énergie absorbée a montré que l'absorption se produit dans les grains situés sous l'impact du faisceau laser, avec une forte proportion dans le grain central. L'évolution de l'absorption en profondeur suit une loi de décroissance exponentielle. Partant de ces données, nous avons examiné l'impact thermique. L'énergie absorbée dans un grain est transformée en vitesse de montée en température permettant de déterminer la température atteinte par le grain au bout d'un temps d'insolation donné. Nous avons vu que cette vitesse ne dépend pas de la taille du grain.

Les pertes par rayonnement sont peu importantes et n'agissent que localement; elles sont d'autant plus faibles que la taille des grains est grande. Le phénomène principal de perte d'énergie est la conduction thermique de l'air. Mais il reste difficile à intégrer dans la simulation. Pour simplifier, le milieu discret est remplacé par un continuum dont les paramètres caractéristiques effectifs sont à déterminer, tels sa chaleur massique, sa conductivité thermique qui dépend de la résistance de contact entre les grains, que nous considérons négligeable, et son coefficient de diffusion. La résolution numérique par la méthode des différences finies a permis de montrer que dans un premier temps, le régime est adiabatique ($T=v t$) et que la contribution diffusive se manifeste au-delà de la frontière du faisceau direct en s'étendant progressivement à l'ensemble du milieu suivant une loi en $\sqrt{D_{diff} t}$. La conduction élargit la zone d'impact du faisceau proportionnellement à $\sqrt{D_{diff} t}$.

Il serait intéressant de traiter le milieu réel, discret et non le continuum qui n'est qu'une approximation et de résoudre le problème avec une simulation par éléments finis.

Des essais laser ont été réalisés. Avec les mélanges d'alumine et d'oxyde de fer, des zones fondues locales apparaissent à partir d'une puissance seuil, correspondant à la fusion

des grains d'oxyde. Pour des puissances croissantes, le trait laser se forme. Cela découle de la formation d'un liquide fondu dû à des réactions chimiques entre les constituants qui pourraient faire l'objet d'un autre travail. La largeur des traits laser obtenus est due à l'élargissement de l'impact du faisceau induit par le coefficient de diffusion. Nous n'avons pas discuté l'impact d'une fusion éventuelle qui modifie certainement considérablement les propriétés thermiques. Les essais laser réalisés sur les poudres enrobées prouvent que cette technique peut permettre d'obtenir le frittage. Le choix des paramètres laser (vitesse, puissance) permettant d'obtenir le frittage est pointu car le domaine de frittage est étroit pour un κ donné.

La simulation s'est révélé être un outil efficace pour compléter l'étude expérimentale. Elle permet d'étudier l'influence des divers paramètres, avec une population de grains homogène ou avec deux sortes de grains. D'autres simulations, plus complexes, restent à entreprendre : remplacer le réseau cubique faces centrées par un autre système ou un empilement des grains aléatoire et réaliste ; avec des grains non sphériques, par exemple tabulaires.

Il existe une possibilité de fritter en phase solide qui nécessite des indices d'extinction κ de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} . Dans le cas des verres, la valeur de κ peut être ajustée simplement par dopage. Dans le cas des poudres, le mélange est à proscrire car cela entraîne des fusions locales ; il reste à mettre au point des techniques particulières de préparation des poudres tel l'enrobage, afin que chaque grain ait un indice d'extinction κ global adéquate.

Bibliographie

Références bibliographiques

- [ANG76] C.A. ANGELL, D.M. GRUEN, J. Phys. Chem., 70, (1976), 1601.
- [BAI03] L. BAIA, R. STEFAN, J. POPP, S. SIMON and W. KIEFER, *Vibrational spectroscopy of highly iron doped B_2O_3 - Bi_2O_3 glass systems*. Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 324, Issues 1-2, Pages 109-117, (2003)
- [BAU77] R. BAUER, VDI-Forschungsheft 582, VDI-Verlag, Düsseldorf, (1977)
- [BEV71] G. BEVERIDGE, D. HAUGHEY, Int. J. of Heat and Mass Transfer, Vol 14, 1093, (1971)
- [BIL82] D. BILLARD, Thèse de Doctorat d'Etat, Université d'Orléans (1982)
- [BOH83] C. F. BOHREN, D. R. HUFFMAN, *Absorption and scattering of light by small particles*. éd. Wiley-Interscience, 1983
- [BRU35] D. BRUGGEMAN, *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen : Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen*, Ann. Der Physik, 5(24), 636-664, (1935)
- [BUR70] R.G. BURNS, *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*, Cambridge University Press, (1970)
- [CHA02] T. CHARTIER, *Shaping of ceramics by solid freeform fabrication techniques. Focus on stereolithography*. congrès Shaping II, Gent (Belgique), 24-26 octobre 2002
- [CHO98] B. V. R. CHOWDARI and Zhou RONG, *Studies on the role R_2O_n ($R=Ga$ and Cr , $n=3$; $R=Nb$ and Ta , $n=5$) in $0.5Li_2O \cdot 0.5\{xR_2O_n \cdot (1-x)B_2O_3\}$ glass system*, Materials Science and Engineering B, Volume 53, Issue 3, Pages 241-255, (1998)
- [COZ01] O. COZAR, I. ARDELEAN, I. BRATU, S. SIMON, C. CRACIUN, L. DAVID and C. CEFAN, *IR and EPR studies on some lithium-borate glasses with vanadium ions*. Journal of Molecular Structure, 563-564, 421-425, (2001)
- [ELE02] K. EL-EGILI, *Infrared studies of Na_2O - B_2O_3 - SiO_2 and Al_2O_3 - Na_2O - B_2O_3 - SiO_2 glasses*. Physica B Condensed Matter, 325, 340-348, (2003)
- [EUC32] A. EUCKEN, VDI Forschungsheft, 3 [353], (1932)
- [GEM] <http://www.geminterest.com>
- [GER83] F. GERVAIS, *Infrared and Millimeters Waves*, ed K J Button, vol 8, chap 7, Academic Press, (New York 1983) 288
- [HAD69] A. HADNI, *L'infrarouge lointain*, Presses Universitaires de France, (Paris 1969)

- [HAU69] D. HAUGHEY, G. BEVERIDGE, *Canad. J. of Chem. Eng.*, Vol 47, 130, (1969)
- [HOT67] H. HOTTEL, A. SAROFIM, *Radiative Transfer*, Mc Graw-Hill, New York, (1967)
- [HOW98] JR. HOWELL, *The Monte Carlo Method in Radiative Heat Transfer*, J. of Heat Transfer, Vol 120, 547, (1998)
- [INS] Instruction manual Labsphere
- [KIN76] W.D. KINGERY, H.K. BOWEN, D.R. UHLMANN, *Introduction to Ceramics*, John Wiley, New York, (1976)
- [KRU67] R. KRUPITZKA, *Int. Chem. Eng.*, Vol 20, 122, (1967)
- [LIT97] E. LITOVSKY, T. GAMBARYAN-ROISMAN, M. SHAPIRO, A. SHAVIT, *Heat transfer mechanisms governing thermal conductivity of porous ceramic materials*, Heat, Mass & Momentum Transfer, Vol 3, p 147-167, (1997)
- [LIU97] H. S. LIU, T. S. CHIN and S. W. YUNG, *FTIR and XPS studies of low-melting PbO-ZnO-P₂O₅ glasses*. Materials Chemistry and Physics, Volume 50, Issue 1, Pages 1-10, (1997)
- [LUI68] A. LUIKOV, A. SHASHKOV, L. VASILIEV, Y. FRAIMAN, *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, Vol 11, 117, (1968)
- [MAH84] MAHEU, JN. LETOULOZAN, G. GOUESBET, *Four-flux models to solve the scattering transfer equation in terms of Lorenz-Mie parameters*. Applied Optics, Volume 23, N° 19, pages 3353-3362, (1984)
- [MAR79] A.S. MARFUNIN, *Physics of minerals and inorganic materials*, éd. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1979
- [MAT04] S. MATTEÏ, B. MARTIN, *Point sur les Modélisations Thermiques*, LASERAP'5, p93-113
- [MAX04] JC. MAXWELL, *Treatise on Electricity and Magnetism*, Vol 1, 3rd edition, 361-73, Oxford University Press, (1904)
- [MIS65] A. MISSENARD, *Conductivité Thermique des Solides, Liquides, Gaz et de leurs Mélanges*, Editions Eyrolles, Paris, (1965)
- [ORG64] L.E. ORGELL, *Chimie des métaux de transition, Théorie du champ de ligandes*, Dunod Paris, (1964)
- [OZI73] N. OZISIK, *Radiative Transfer*, John Wiley & Sons, New York /London/Sydney/
- [PAS] P. PASCAL, *Nouveau traité de chimie minérale*, éd. Masson et Cie, tome VI.
- [SCH55] H. SCHWIETE, E. ZIEGLER, *Beitrag zur spezifischen Wärme der Gläser*. Glastechn. Ber. 28, 137-146, (1955)

[SCH77] H. SCHOLZE, *Le verre. Nature, structure et propriétés*. Ed. Institut du verre, Paris, p.295-305 (1980)

[SIE72] R. SIEGEL, JR. HOWELL, *Thermal Radiation Heat Transfer*, Mc Graw-HillKogakusha, Tokio, (1972)

[SLA02] AJ. SLAVIN, V. ARCAS, CA. GREENHALGH, ER. IRVINE and D. B. MARSHALL, *Theoretical model for the thermal conductivity of a packed bed of solid spheroids in the presence of a static gas, with no adjustable parameters except at low pressure and temperature*. Int. J. of Heat and Mass Transfer, Vol 45, (20), 4151-4161, (2002)

[SMI] D. SMITH, D. MARTIN, mesures effectuées au sein du laboratoire GEMH

[SPA67] E. SPARROW, R. CESS, *Radiation Heat Transfer*, 2. Printing , Brooks/Cole Publ Comp., Belmont, (1967)

[VIS66] R. VISKANTA, *Advances in Heat Transfer*, Academic Press, New York, Vol 3, 175, (1966)

[WAK69] N. WAKAO, K. KATO, J. Of Chem. Engng. Japan, Vol 2, 24, (1969)

[WEB] <http://www.webmineral.com>

[WEB70] T.L. WEBB, *Oxides and Hydroxides of Monovalent and Divalent Metals*, Differential Thermal Analysis, RC. Mackenzie, The Macaulay Institute for Soil Research Craigiebuckler, Aberdeen, Vol 1, p 237, (1970)

[WIN1893] A. WINKELMANN, Über die spezifischen Wärmen verschieden zusammengesetzter Gläser. Ann. Physik, 49, 401-420, (1893)

[WON76] J. WONG, C.A. ANGELL, *Glass Structure by Spectroscopy*, Decker, New York, (1976)

[ZEH70] P. ZEHNER, E. SCHLÜNDER, Chem.-Ing. Techn., Vol 42, 933, (1970)

[ZEH73] P. ZEHNER, VDI-Forschungsheft 558, VDI-Verlag, Düsseldorf, (1973)
Toronto, (1973)

Annexe 1

Annexe 1 : Techniques de prototypages rapides.

Cette liste de méthodes de prototypage rapide concerne les principales techniques existantes pour réaliser des objets en céramique. Celles-ci peuvent être classées dans trois groupes: i) stratification de couches, ii) dépôt d'un système en céramique au moyen de gouttelettes ou d'un filament (extrusion) et, iii) consolidation d'une couche déposée de poudre ou d'un système en céramique ^[CHA02].

I.1.1 Stratification de couches

La fabrication stratifiée d'objet (Figure 1) est une méthode de stratification qui a été développée par Helisys Corporation (Etats-Unis) avec une machine qui crée des objets 3D en collant des couches de papier découpé. Le papier, qui a un adhésif thermiquement activé, est collé sur la couche précédente à l'aide d'un rouleau chauffant. Le contour de la section transversale de l'objet pour chaque couche est découpé avec un laser. Cette technique permet de réaliser de grandes pièces mais avec un mauvais état de surface et une faible précision. Elle a été appliquée à des bandes crues de céramique obtenues par coulage en bande (université Dayton, Etats-Unis). La pièce finale est déliantée et frittée.

I.1.2 Dépôt de gouttelettes ou de filaments

I.1.2.1 Dépôt de gouttelettes (méthode jet d'encre)

Les méthodes de jet d'encre (Figure 2) consistent à construire la pièce en délivrant de petites gouttelettes d'un système céramique qui peut durcir pour former un solide à l'impact. Des systèmes organiques à bas point de fusion (thermoplastiques, cire), qui durcissent rapidement par la chute de température lors de leur dépôt, sont généralement employés. Les têtes mono- ou multi-jets se déplacent selon les axes x/y suivant les consignes pour former une couche de la pièce. Après le dépôt entier d'une couche, un cylindre de fraisage peut être utilisé pour assurer une épaisseur uniforme. Puis, la table est abaissée d'une épaisseur de couche et la couche suivante est commencée.

L'appareil de la compagnie Solidscape, Inc. (Etats-Unis) utilise une buse pour le matériau constituant la pièce (thermoplastique) et une deuxième buse pour le matériel de support (cire), qui est dissous après l'élaboration complète de la pièce. Un deuxième exemple de la technologie jet d'encre est fourni par 3D Systems (Etats-Unis) avec une machine qui emploie plusieurs buses. Ces deux machines peuvent être transposées pour produire des objets en céramique. La méthode jet d'encre permet d'obtenir une bonne résolution et des bons états de surface. Cependant, le temps de fabrication est long.

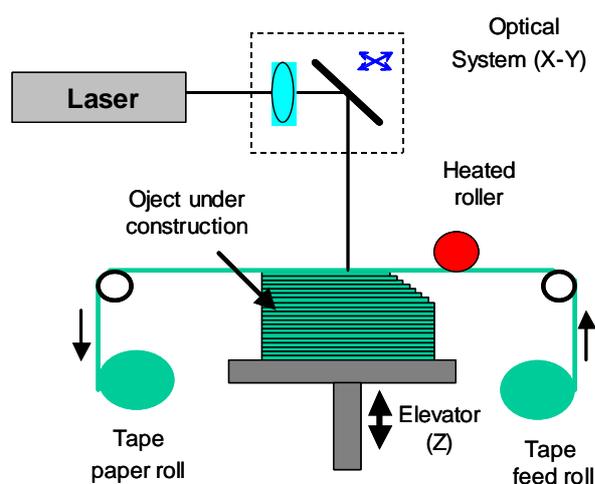


Figure 1 : Stratification de couches.

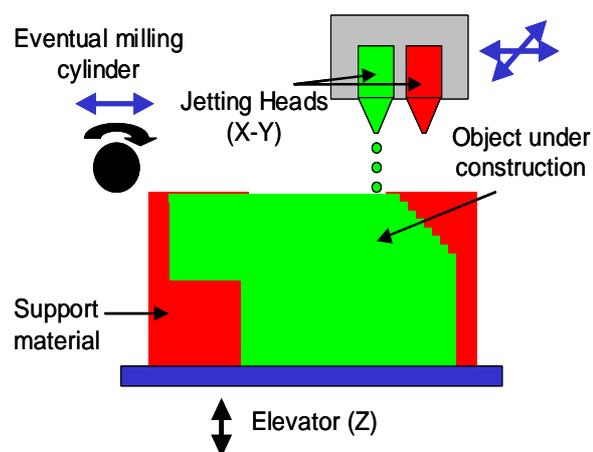


Figure 2 : Jet d'encre.

I.1.2.2 Dépôt de filaments (façonnage par dépôt fondu (FDM))

Le façonnage par dépôt fondu (Figure 3) consiste à extruder un filament continu d'un système en céramique thermoplastique à travers une buse chauffante. La buse d'extrusion est montée sur un système x-y-z. Pendant que la buse se déplace dans le plan selon la géométrie exigée, elle dépose un filament mince de matériel extrudé pour former chaque couche. Le système thermoplastique durcit juste après avoir été expulsé de la buse et colle sur la couche du dessous. Des supports doivent être fabriqués dans cette méthode pour maintenir les surfaces en surplomb. Ces supports seront éliminés après consolidation de la pièce.

L'état de surface obtenu par FDM est moins bon que celui obtenu par stéréolithographie, jet d'encre ou impression 3D.

La solidification de jet multiphasé (MJS), développée par IFAM (Brême, Allemagne) et IPA (Stuttgart, Allemagne) est un autre système basé sur l'extrusion. La MJS est basée sur la technologie d'injection par moulage et emploie des matières premières de grande viscosité.

I.1.3 Consolidation d'une couche déposée de poudre ou d'un système céramique

I.1.3.1 Impression tridimensionnelle (3DP)

L'impression tridimensionnelle a été développée au MIT (Etats-Unis). Une couche de poudre est d'abord déposée sur une surface de travail. Elle peut être solidifiée avec une chambre de distribution et une raclette et/ou un rouleau qui étalent et compriment la poudre. L'obtention d'une couche mince homogène est difficile avec de petites particules. Une autre manière consiste à former la couche de poudre en déposant une suspension, par exemple avec un système de multi-buse et un séchage (Figure 4). Une tête multicanaux dépose un liant sur le lit de poudre, collant les particules céramiques dans la surface définie. Puis, la pièce en construction est abaissée d'une épaisseur d'une couche et l'action est répétée jusqu'à l'accomplissement de l'objet. Aucun appui externe n'est exigé dans ce processus parce que le lit de poudre soutient d'éventuels surplombs. L'impression 3D est un procédé rapide et est maintenant employée comme procédé de fabrication.

Une technique plutôt nouvelle appelée Laser Engineered Net Shaping (LENS) consiste à injecter des particules en métal fondu coaxialement au centre d'un rayon laser. En raison de son principe de fusion, cette technique n'est pas facilement transposable à la formation de pièces monolithiques en céramique mais elle peut être employée pour le traitement de surface tel que dans la pulvérisation par plasma des barrières thermiques de zircone par exemple.

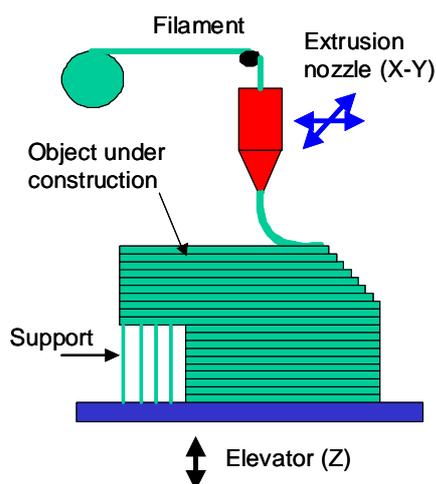


Figure 3 : Façonnage par dépôt fondu.

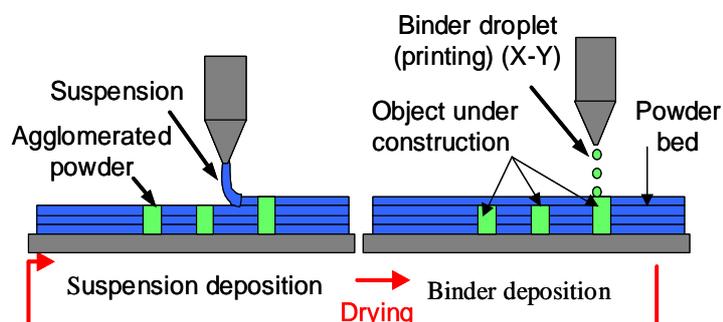


Figure 4 : Impression tridimensionnelle.

I.1.3.2 Stéréolithographie (STL)

Une couche d'un système durcissable se composant d'une suspension de particules céramiques dans un photopolymère est déposée sur l'emplacement de travail, généralement à l'aide d'une lame (comme en coulage en bande). Un faisceau laser UV, concentré sur la surface supérieure de la couche déposée, est guidé par les miroirs galvanométriques pour durcir le motif et pour lier les couches. Puis, la table est abaissée d'une épaisseur de couche et une couche suivante est déposée pour continuer le processus de fabrication. Ce procédé est répété jusqu'à ce que la pièce soit terminée. Les pièces en cru sont alors nettoyées de la suspension non-polymérisée, déliantées et frittées. La difficulté est ici d'obtenir un système fortement concentré et suffisamment réactif avec une rhéologie appropriée. Les suspensions de basse viscosité exigent la création d'appuis pour des surplombs. La stéréolithographie donne une précision élevée et une bonne finition de surface. Une méthode dérivée de la stéréolithographie s'appelle Solid Ground Curing (SGC). Cette méthode a été développée par Cubital (Israël). Au lieu d'utiliser un laser pour durcir un système durcissable, SGC utilise un masque et une lampe UV pour exposer la surface entière à construire dans une couche. La technique de Cubital présente la particularité d'enlever, pour chaque couche, la résine liquide non polymérisée et de la remplacer par de la cire. La cire durcie soutient l'objet et rend inutile l'utilisation de soutiens pour les surplombs. Dans la machine de Cubital, le masque est produit pour chaque couche par une méthode d'électrophotographie (c.-à-d. transfert électrostatique de toner sur une glace suivant le motif souhaité). Le masque peut également être produit par une imprimante laser standard (Light Sculpting Inc., Israël) ou peut être un écran en cristal liquide dynamique.

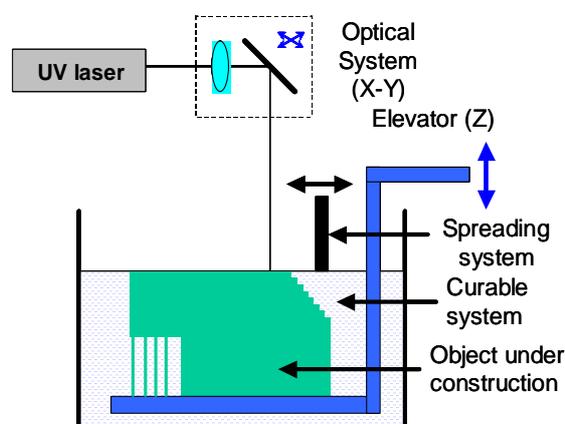


Figure 5 : Stereolithographie.

Annexe 2

Annexe 2 : Programme Fortran.

```

C*****Raytracing*****
C***** Calcule l'absorption en fonction de la
profondeur*****
C*****

FUNCTION ran1(idum1)
  INTEGER idum1,idum,IA,IM,IQ,IR,NTAB,NDIV
  REAL ran1,AM,EPS,RNMX
  PARAMETER
  (IA=16807,IM=2147483647,AM=1./IM,IQ=127773,IR=2836,
  *NTAB=32,NDIV=1+(IM-1)/NTAB,EPS=1.2e-7,RNMX=1.-
  EPS)
  INTEGER j,k,iv(NTAB),iy
  SAVE iv,iy
  DATA iv /NTAB*0/, iy /0/
  if (idum.le.0.or.iy.eq.0) then
    idum=max(-idum1,1)
    do 11 j=NTAB+8,1,-1
      k=idum/IQ
      idum=IA*(idum-k*IQ)-IR*k
      if (idum.lt.0) idum=idum+IM
      if (j.le.NTAB) iv(j)=idum
11  continue
    iy=iv(1)
  endif
  k=idum/IQ
  idum=IA*(idum-k*IQ)-IR*k
  if (idum.lt.0) idum=idum+IM
  j=1+iy/NDIV
  iy=iv(j)
  iv(j)=idum
  ran1=min(AM*iy,RNMX)
  return
END
C (C) Copr. 1986-92 Numerical Recipes Software K3#).

SUBROUTINE DESORDRE(J0)
COMMON INDZ0,X0,Y0,Z0,R0
COMMON /RESEAU/A,R,N,NX,NY,NZ,NBLOK
COMMON /RAYON/INTENS,UX,UY,UZ,X,Y,Z
INTEGER INDZ0(1200)
DOUBLE PRECISION
X0(1200),Y0(1200),Z0(1200),R0(1200),
1X,Y,Z,UX,UY,UZ,alpha,XJ,YJ
REAL lambda
LOGICAL L1,L2
IF (MOD(INT((J0-1)/2/NX/NY),2).EQ.0.0)
RETURN
IDUM=-5
FAC=0.8

M=INT(4.0*RAN1(IDUM))+1
c M=1

J1=J0-NX-1+MOD(INT((J0-1)/NX),2)
J2=J1+1
J3=J1+NX+NX
J4=J3+1

IF (MOD(INT((J0-1)/2/NX/NY),2).EQ.0) THEN
GOTO (10,20,30,40), M
10 J=J1
L1=MOD(J0-1,2*NX*NY).LT.NX
L2=MOD(J0,2*NX).EQ.1
IF (L1.AND.L2) THEN
  J=J0+2*NX*NY-1
  XJ=X0(J)-X0(J0)-NX*A
  YJ=Y0(J)-Y0(J0)-NY*A
  K1=J0+4*NX*NY-NX
  XC1=X0(K1)-X0(J0)
  YC1=Y0(K1)-Y0(J0)
  K2=J0+2*NX*NY+NX-1
  XC2=X0(K2)-X0(J0)-NX*A
  YC2=Y0(K2)-Y0(J0)
  XC3=X0(K1-4*NX*NY)-X0(J0)
  YC3=Y0(K1-4*NX*NY)-Y0(J0)-NY*A
  XC4=X0(K2-4*NX*NY)-X0(J0)-NX*A
  YC4=Y0(K2-4*NX*NY)-Y0(J0)
ELSEIF (L1) THEN
  J=J0+2*NX*NY-NX-1
  XJ=X0(J)-X0(J0)
  YJ=Y0(J)-Y0(J0)-NY*A
  K1=J0+2*NX*NY-1
  XC1=X0(K1)-X0(J0)
  YC1=Y0(K1)-Y0(J0)
  K2=J0+4*NX*NY-NX
  XC2=X0(K2)-X0(J0)
  YC2=Y0(K2)-Y0(J0)-NY*A
  XC3=X0(K1-4*NX*NY)-X0(J0)
  YC3=Y0(K1-4*NX*NY)-Y0(J0)
  XC4=X0(K2-4*NX*NY)-X0(J0)
  YC4=Y0(K2-4*NX*NY)-Y0(J0)-NY*A
ELSEIF (L2) THEN
  J=J0-1
  XJ=X0(J)-X0(J0)-NX*A
  YJ=Y0(J)-Y0(J0)
  K1=J0+2*NX*NY-NX
  XC1=X0(K1)-X0(J0)
  YC1=Y0(K1)-Y0(J0)
  K2=J0+2*NX*NY+NX-1
  XC2=X0(K2)-X0(J0)-NX*A
  YC2=Y0(K2)-Y0(J0)
  XC3=X0(K1-4*NX*NY)-X0(J0)
  YC3=Y0(K1-4*NX*NY)-Y0(J0)
  XC4=X0(K2-4*NX*NY)-X0(J0)-NX*A
  YC4=Y0(K2-4*NX*NY)-Y0(J0)
ELSE
  XJ=X0(J)-X0(J0)
  YJ=Y0(J)-Y0(J0)
  K1=J1+2*NX*NY+NX
  XC1=X0(K1)-X0(J0)
  YC1=Y0(K1)-Y0(J0)
  K2=J1+2*NX*NY+1
  XC2=X0(K2)-X0(J0)
  YC2=Y0(K2)-Y0(J0)
  XC3=X0(K1-4*NX*NY)-X0(J0)
  YC3=Y0(K1-4*NX*NY)-Y0(J0)
  XC4=X0(K2-4*NX*NY)-X0(J0)
  YC4=Y0(K2-4*NX*NY)-Y0(J0)
ENDIF
c if (J0.LE.200) print
*,J0,J,K1,K2
AA=XJ*XJ+YJ*YJ
LAMBDA=1-(R0(J)+R0(J0))/sqrt(AA)
B=XJ*XC1+YJ*YC1

```

```

C=XC1*XC1+YC1*YC1+A*A/4-
(R0(J0)+R0(K1))*(R0(J0)+R0(K1))
DELTA=B*B-AA*C
IF (DELTA.GE.0.0) LAMBDA=min(lambda,(B-
SQRT(DELTA))/AA)

B=XJ*XC2+YJ*YC2
C=XC2*XC2+YC2*YC2+A*A/4-
(R0(J0)+R0(K2))*(R0(J0)+R0(K2))
DELTA=B*B-AA*C
IF (DELTA.GE.0.0) LAMBDA=min(lambda,(B-
SQRT(DELTA))/AA)

B=XJ*XC3+YJ*YC3
C=XC3*XC3+YC3*YC3+A*A/4-(R0(J0)+
1R0(K1-4*NX*NY))*(R0(J0)+R0(K1-4*NX*NY))
DELTA=B*B-AA*C
IF (DELTA.GE.0.0) LAMBDA=min(lambda,(B-
SQRT(DELTA))/AA)

B=XJ*XC4+YJ*YC4
C=XC4*XC4+YC4*YC4+A*A/4-
1(R0(J0)+R0(K1-4*NX*NY))*(R0(J0)+R0(K1-4*NX*NY))
DELTA=B*B-AA*C
IF (DELTA.GE.0.0) LAMBDA=min(lambda,(B-
SQRT(DELTA))/AA)

X0(J0)=X0(J0)+FAC*lambda*XJ
Y0(J0)=Y0(J0)+FAC*lambda*YJ
if (J0.LE.200) print
*,J0,X0(J0),Y0(J0)
RETURN

20 J=J2
L1=MOD(J0-1,2*NX*NY).LE.NX
L2=MOD(J0,2*NX).EQ.0
IF (L1) THEN
J=J0+2*NX*NY-NX
XJ=X0(J)-X0(J0)
YJ=Y0(J)-Y0(J0)-NY*A
K1=J0+2*NX*NY
XC1=X0(K1)-X0(J0)
YC1=Y0(K1)-Y0(J0)
K2=J0+4*NX*NY-NX
XC2=X0(K2)-X0(J0)
YC2=Y0(K2)-Y0(J0)-NY*A
ELSEIF (L2) THEN
J=J0-NX-NX+1
XJ=X0(J)-X0(J0)+NX*A
YJ=Y0(J)-Y0(J0)
K1=J0+2*NX*NY-NX
XC1=X0(K1)-X0(J0)
YC1=Y0(K1)-Y0(J0)
K2=J0+2*NX*NY-NX+1
XC2=X0(K2)-X0(J0)+NX*A
YC2=Y0(K2)-Y0(J0)
ELSE
XJ=X0(J)-X0(J0)
YJ=Y0(J)-Y0(J0)
K1=J1+2*NX*NY+NX+1
XC1=X0(K1)-X0(J0)
YC1=Y0(K1)-Y0(J0)
K2=J1+2*NX*NY+1
XC2=X0(K2)-X0(J0)
YC2=Y0(K2)-Y0(J0)
ENDIF
c if (J0.LE.100) print
*,J0,J,K1,K2
AA=XJ*XJ+YJ*YJ
LAMBDA=1-(R0(J)+R0(J0))/sqrt(AA)

B=XJ*XC1+YJ*YC1
C=XC1*XC1+YC1*YC1+A*A/4-
(R0(J0)+R0(K1))*(R0(J0)+R0(K1))
DELTA=B*B-AA*C
IF (DELTA.GE.0.0) LAMBDA=min(lambda,(B-
SQRT(DELTA))/AA)

B=XJ*XC2+YJ*YC2
C=XC2*XC2+YC2*YC2+A*A/4-
(R0(J0)+R0(K2))*(R0(J0)+R0(K2))
DELTA=B*B-AA*C
IF (DELTA.GE.0.0) LAMBDA=min(lambda,(B-
SQRT(DELTA))/AA)

X0(J0)=X0(J0)+FAC*lambda*XJ
Y0(J0)=Y0(J0)+FAC*lambda*YJ
if (J0.LE.100) print
*,J0,X0(J0),Y0(J0)
RETURN

IF (DELTA.GE.0.0) LAMBDA=min(lambda,(B-
SQRT(DELTA))/AA)

B=XJ*XC2+YJ*YC2
C=XC2*XC2+YC2*YC2+A*A/4-
(R0(J0)+R0(K2))*(R0(J0)+R0(K2))
DELTA=B*B-AA*C
IF (DELTA.GE.0.0) LAMBDA=min(lambda,(B-
SQRT(DELTA))/AA)

X0(J0)=X0(J0)+FAC*lambda*XJ
Y0(J0)=Y0(J0)+FAC*lambda*YJ
if (J0.LE.100) print
*,J0,X0(J0),Y0(J0)
RETURN

30 J=J3
L1=MOD(J0-1,2*NX*NY).GE.2*NX*NY-NX
L2=MOD(J0,2*NX).EQ.1
IF (L1) THEN
J=J0+NX-2*NX*NY
XJ=X0(J)-X0(J0)
YJ=Y0(J)-Y0(J0)+NY*A
K1=J0+2*NX*NY
XC1=X0(K1)-X0(J0)
YC1=Y0(K1)-Y0(J0)
K2=J0+2*NX*NY+NX
XC2=X0(K2)-X0(J0)
YC2=Y0(K2)-Y0(J0)+NY*A
ELSEIF (L2) THEN
J=J0+NX+NX-1
XJ=X0(J)-X0(J0)-NX*A
YJ=Y0(J)-Y0(J0)
K1=J0+2*NX*NY+NX
XC1=X0(K1)-X0(J0)
YC1=Y0(K1)-Y0(J0)
K2=J0+2*NX*NY+NX-1
XC2=X0(K2)-X0(J0)-NX*A
YC2=Y0(K2)-Y0(J0)
ELSE
XJ=X0(J)-X0(J0)
YJ=Y0(J)-Y0(J0)
K1=J1+2*NX*NY+NX
XC1=X0(K1)-X0(J0)
YC1=Y0(K1)-Y0(J0)
K2=J1+2*NX*NY+NX+NX+1
XC2=X0(K2)-X0(J0)
YC2=Y0(K2)-Y0(J0)
ENDIF
c if (J0.LE.100) print
*,J0,J,K1,K2
AA=XJ*XJ+YJ*YJ
LAMBDA=1-(R0(J)+R0(J0))/sqrt(AA)

B=XJ*XC1+YJ*YC1
C=XC1*XC1+YC1*YC1+A*A/4-
(R0(J0)+R0(K1))*(R0(J0)+R0(K1))
DELTA=B*B-AA*C
IF (DELTA.GE.0.0) LAMBDA=min(lambda,(B-
SQRT(DELTA))/AA)

B=XJ*XC2+YJ*YC2
C=XC2*XC2+YC2*YC2+A*A/4-
(R0(J0)+R0(K2))*(R0(J0)+R0(K2))
DELTA=B*B-AA*C
IF (DELTA.GE.0.0) LAMBDA=min(lambda,(B-
SQRT(DELTA))/AA)

X0(J0)=X0(J0)+FAC*lambda*XJ
Y0(J0)=Y0(J0)+FAC*lambda*YJ
if (J0.LE.100) print
*,J0,X0(J0),Y0(J0)
RETURN

```

```

40      J=J4
      L1=MOD(J0-1,2*NX*NY).GE.2*NX*NY-NX
      L2=MOD(J0,2*NX).EQ.0
      IF (L1.AND.L2) THEN
          J=J0+1-2*NX*NY
          XJ=X0(J)-X0(J0)+NX*A
          YJ=Y0(J)-Y0(J0)+NY*A
          K1=J0+NX
          XC1=X0(K1)-X0(J0)
          YC1=Y0(K1)-Y0(J0)+NY*A
          K2=J0+2*NX*NY+NX+NX-1
          XC2=X0(K2)-X0(J0)+NX*A
          YC2=Y0(K2)-Y0(J0)
      ELSEIF (L1) THEN
          J=J0+NX+1-2*NX*NY
          XJ=X0(J)-X0(J0)
          YJ=Y0(J)-Y0(J0)+NY*A
          K1=J0+NX
          XC1=X0(K1)-X0(J0)
          YC1=Y0(K1)-Y0(J0)+NY*A
          K2=J0+2*NX*NY+1
          XC2=X0(K2)-X0(J0)
          YC2=Y0(K2)-Y0(J0)
      ELSEIF (L2) THEN
          J=J0+1
          XJ=X0(J)-X0(J0)+NX*A
          YJ=Y0(J)-Y0(J0)
          K1=J0+2*NX*NY+NX
          XC1=X0(K1)-X0(J0)+NX*A
          YC1=Y0(K1)-Y0(J0)
          K2=J0+NX
          XC2=X0(K2)-X0(J0)+NX*A
          YC2=Y0(K2)-Y0(J0)
      ELSE
          XJ=X0(J)-X0(J0)
          YJ=Y0(J)-Y0(J0)
          K1=J1+2*NX*NY+NX+1
          XC1=X0(K1)-X0(J0)
          YC1=Y0(K1)-Y0(J0)
          K2=J1+2*NX*NY+NX+NX
          XC2=X0(K2)-X0(J0)
          YC2=Y0(K2)-Y0(J0)
      ENDIF
c          if (J0.LE.100) print
*,J0,J,K1,K2
      AA=XJ*XJ+YJ*YJ
      LAMBDA=1-(R0(J)+R0(J0))/sqrt(AA)

      B=XJ*XC1+YJ*YC1
      C=XC1*XC1+YC1*YC1+A*A/4-
(R0(J0)+R0(K1))*(R0(J0)+R0(K1))
      DELTA=B*B-AA*C
      IF (DELTA.GE.0.0) LAMBDA=min(lambda,(B-
SQRT(DELTA))/AA)

      B=XJ*XC2+YJ*YC2
      C=XC2*XC2+YC2*YC2+A*A/4-
(R0(J0)+R0(K2))*(R0(J0)+R0(K2))
      DELTA=B*B-AA*C
      IF (DELTA.GE.0.0) LAMBDA=min(lambda,(B-
SQRT(DELTA))/AA)

      X0(J0)=X0(J0)+FAC*lambda*XJ
      Y0(J0)=Y0(J0)+FAC*lambda*YJ
c          if (J0.LE.100) print
*,J0,X0(J0),Y0(J0)

      RETURN

      ELSE

      J1=J0-NX-MOD(INT((J0-1)/NX),2)
      J2=J1+1
      J3=J1+NX+NX
      J4=J3+1
      GOTO (11,21,31,41), M
11      J=J1
      L1=MOD(J0-1,2*NX*NY).LT.NX
      L2=MOD(J0,2*NX).EQ.6
      IF (L1) THEN
          J=J1+2*NX*NY
          XJ=X0(J)-X0(J0)
          YJ=Y0(J)-Y0(J0)-NY*A
          K1=J0+2*NX*NY-NX
          XC1=X0(K1)-X0(J0)
          YC1=Y0(K1)-Y0(J0)
          K2=J0+2*NX*NY-NX
          XC2=X0(K2)-X0(J0)
          YC2=Y0(K2)-Y0(J0)-NY*A
      ELSEIF (L2) THEN
          J=J0-1
          XJ=X0(J)-X0(J0)-NX*A
          YJ=Y0(J)-Y0(J0)
          K1=J0+2*NX*NY-NX
          XC1=X0(K1)-X0(J0)
          YC1=Y0(K1)-Y0(J0)
          K2=J0+2*NX*NY+NX-1
          XC2=X0(K2)-X0(J0)-NX*A
          YC2=Y0(K2)-Y0(J0)
      ELSE
          XJ=X0(J)-X0(J0)
          YJ=Y0(J)-Y0(J0)
          K1=J1+2*NX*NY+NX
          XC1=X0(K1)-X0(J0)
          YC1=Y0(K1)-Y0(J0)
          K2=J1+2*NX*NY+1
          XC2=X0(K2)-X0(J0)
          YC2=Y0(K2)-Y0(J0)
      ENDIF
c          if (J0.LE.100) print
*,J0,J,K1,K2
      AA=XJ*XJ+YJ*YJ
      LAMBDA=1-(R0(J)+R0(J0))/sqrt(AA)

      B=XJ*XC1+YJ*YC1
      C=XC1*XC1+YC1*YC1+A*A/4-
(R0(J0)+R0(K1))*(R0(J0)+R0(K1))
      DELTA=B*B-AA*C
      IF (DELTA.GE.0.0) LAMBDA=min(lambda,(B-
SQRT(DELTA))/AA)

      B=XJ*XC2+YJ*YC2
      C=XC2*XC2+YC2*YC2+A*A/4-
(R0(J0)+R0(K2))*(R0(J0)+R0(K2))
      DELTA=B*B-AA*C
      IF (DELTA.GE.0.0) LAMBDA=min(lambda,(B-
SQRT(DELTA))/AA)

      X0(J0)=X0(J0)+FAC*lambda*XJ
      Y0(J0)=Y0(J0)+FAC*lambda*YJ
c          if (J0.LE.100) print
*,J0,X0(J0),Y0(J0)

      RETURN

21      J=J2
      L1=MOD(J0-1,2*NX*NY).LT.NX
      L2=MOD(J0,2*NX).EQ.5
      IF (L1.AND.L2) THEN
          J=J0+2*NX*NY-NX-NX+1
          XJ=X0(J)-X0(J0)+NX*A
          YJ=Y0(J)-Y0(J0)-NY*A
          K1=J0+4*NX*NY-NX-1
          XC1=X0(K1)-X0(J0)
          YC1=Y0(K1)-Y0(J0)-NY*A
          K2=J0+2*NX*NY+NX-1
          XC2=X0(K2)-X0(J0)+NX*A
          YC2=Y0(K2)-Y0(J0)
      ELSEIF (L1) THEN
          J=J0+2*NX*NY-NX+1
          XJ=X0(J)-X0(J0)

```

```

        YJ=Y0(J)-Y0(J0)-NY*A
        K1=J0+2*NX*NY+1
        XC1=X0(K1)-X0(J0)
        YC1=Y0(K1)-Y0(J0)
        K2=J0+4*NX*NY-NX
        XC2=X0(K2)-X0(J0)
        YC2=Y0(K2)-Y0(J0)-NY*A
ELSEIF (L2) THEN
    J=J1-NX+1
    XJ=X0(J)-X0(J0)+NX*A
    YJ=Y0(J)-Y0(J0)
    K1=J0+2*NX*NY-NX
    XC1=X0(K1)-X0(J0)
    YC1=Y0(K1)-Y0(J0)
    K2=J0+2*NX*NY-NX+1
    XC2=X0(K2)-X0(J0)+NX*A
    YC2=Y0(K2)-Y0(J0)
ELSE
    XJ=X0(J)-X0(J0)
    YJ=Y0(J)-Y0(J0)
        K1=J1+2*NX*NY+NX+1
        XC1=X0(K1)-X0(J0)
        YC1=Y0(K1)-Y0(J0)
        K2=J1+2*NX*NY+1
        XC2=X0(K2)-X0(J0)
        YC2=Y0(K2)-Y0(J0)
ENDIF
c
* ,J0,J,K1,K2
        AA=XJ*XJ+YJ*YJ
        LAMBDA=1-(R0(J)+R0(J0))/sqrt(AA)

        B=XJ*XC1+YJ*YC1
        C=XC1*XC1+YC1*YC1+A*A/4-
(R0(J0)+R0(K1))*(R0(J0)+R0(K1))
        DELTA=B*B-AA*C
        IF (DELTA.GE.0.0) LAMBDA=min(lambda,(B-
SQRT(DELTA))/AA)

        B=XJ*XC2+YJ*YC2
        C=XC2*XC2+YC2*YC2+A*A/4-
(R0(J0)+R0(K2))*(R0(J0)+R0(K2))
        DELTA=B*B-AA*C
        IF (DELTA.GE.0.0) LAMBDA=min(lambda,(B-
SQRT(DELTA))/AA)

        X0(J0)=X0(J0)+FAC*lambda*XJ
        Y0(J0)=Y0(J0)+FAC*lambda*YJ
c
* ,J0,X0(J0),Y0(J0)
        RETURN
endif (J0.LE.100) print
endif (J0.LE.100) print
endif (J0.LE.100) print
endif (J0.LE.100) print

31 J=J3
L1=MOD(J0-1,2*NX*NY).GE.2*NX*NY-NX
L2=MOD(J0,2*NX).EQ.6
IF (L1.AND.L2) THEN
    J=J0+NX+NX-1-2*NX*NY
    XJ=X0(J)-X0(J0)-NX*A
    YJ=Y0(J)-Y0(J0)+NY*A
    K1=J0+2*NX*NY+NX-1
    XC1=X0(K1)-X0(J0)-NX*A
    YC1=Y0(K1)-Y0(J0)
    K2=J0+NX
    XC2=X0(K2)-X0(J0)
    YC2=Y0(K2)-Y0(J0)+NY*A
ELSEIF (L1) THEN
    J=J0+NX-2*NX*NY-1
    XJ=X0(J)-X0(J0)
    YJ=Y0(J)-Y0(J0)+NY*A
    K1=J0+2*NX*NY-1
    XC1=X0(K1)-X0(J0)
    YC1=Y0(K1)-Y0(J0)
    K2=J0+NX
    XC2=X0(K2)-X0(J0)
        YC2=Y0(K2)-Y0(J0)+NY*A
ELSEIF (L2) THEN
    J=J0+NX+NX-1
    XJ=X0(J)-X0(J0)-NX*A
    YJ=Y0(J)-Y0(J0)
    K1=J0+2*NX*NY
    XC1=X0(K1)-X0(J0)
    YC1=Y0(K1)-Y0(J0)
    K2=J0+NX
    XC2=X0(K2)-X0(J0)
    YC2=Y0(K2)-Y0(J0)+NY*A
ELSE
    XJ=X0(J)-X0(J0)
    YJ=Y0(J)-Y0(J0)
        K1=J1+2*NX*NY+NX-1
        XC1=X0(K1)-X0(J0)
        YC1=Y0(K1)-Y0(J0)
        K2=J1+2*NX*NY+NX+NX+1
        XC2=X0(K2)-X0(J0)
        YC2=Y0(K2)-Y0(J0)
ENDIF
c
* ,J0,J,K1,K2
        AA=XJ*XJ+YJ*YJ
        LAMBDA=1-(R0(J)+R0(J0))/sqrt(AA)

        B=XJ*XC1+YJ*YC1
        C=XC1*XC1+YC1*YC1+A*A/4-
(R0(J0)+R0(K1))*(R0(J0)+R0(K1))
        DELTA=B*B-AA*C
        IF (DELTA.GE.0.0) LAMBDA=min(lambda,(B-
SQRT(DELTA))/AA)

        B=XJ*XC2+YJ*YC2
        C=XC2*XC2+YC2*YC2+A*A/4-
(R0(J0)+R0(K2))*(R0(J0)+R0(K2))
        DELTA=B*B-AA*C
        IF (DELTA.GE.0.0) LAMBDA=min(lambda,(B-
SQRT(DELTA))/AA)

        X0(J0)=X0(J0)+FAC*lambda*XJ
        Y0(J0)=Y0(J0)+FAC*lambda*YJ
c
* ,J0,X0(J0),Y0(J0)
        RETURN
endif (J0.LE.100) print
endif (J0.LE.100) print
endif (J0.LE.100) print
endif (J0.LE.100) print

41 J=J4
L1=MOD(J0-1,2*NX*NY).GE.2*NX*NY-NX
L2=MOD(J0,2*NX).EQ.5
IF (L1) THEN
    J=J0+NX-2*NX*NY
    XJ=X0(J)-X0(J0)
    YJ=Y0(J)-Y0(J0)+NY*A
    K1=J0+2*NX*NY
    XC1=X0(K1)-X0(J0)
    YC1=Y0(K1)-Y0(J0)
    K2=J0+NX
    XC2=X0(K2)-X0(J0)
    YC2=Y0(K2)-Y0(J0)+NY*A
ELSEIF (L2) THEN
    J=J0+1
    XJ=X0(J)-X0(J0)+NX*A
    YJ=Y0(J)-Y0(J0)
    K1=J0+2*NX*NY-NX
    XC1=X0(K1)-X0(J0)+NX*A
    YC1=Y0(K1)-Y0(J0)
    K2=J0+2*NX*NY-NX+1
    XC2=X0(K2)-X0(J0)+NX*A
    YC2=Y0(K2)-Y0(J0)
ELSE
    XJ=X0(J)-X0(J0)
    YJ=Y0(J)-Y0(J0)
        K1=J0+2*NX*NY+NX
        XC1=X0(K1)-X0(J0)
        YC1=Y0(K1)-Y0(J0)
        K2=J0+2*NX*NY+NX+NX

```



```

        NCY=1
        XNEW=X+MIN*UX
        YNEW=Y-NY*A+MIN*UY
        ZNEW=Z+MIN*UZ
    ENDIF
    ENDIF
30 CONTINUE

    IF (K2.EQ.N) THEN
    DO K=1,N
        IF ((Z0(K)+NZ*A-Z).LT.3.0*A) K2=K
    ENDDO

    DO K=1,K2
    J=K
    IF (J.EQ.J0) GOTO 40
    CALL M0C
(J,J0,X0(J),Y0(J),Z0(J)+NZ*A,R0(J),TEST,JNEW,MIN)
    IF (TEST) THEN
        NCZ=1
        XNEW=X+MIN*UX
        YNEW=Y+MIN*UY
        ZNEW=Z-NZ*A+MIN*UZ
    ENDIF
    IF (X.LE.NBLOK*A) THEN
        CALL M0C (J,J0,X0(J)-
NX*A,Y0(J),Z0(J)+NZ*A,R0(J),TEST,JNEW,MIN)
    IF (TEST) THEN
        NCX=-1
        NCZ=1
        XNEW=X+NX*A+MIN*UX
        YNEW=Y+MIN*UY
        ZNEW=Z-NZ*A+MIN*UZ
    ENDIF
    IF (Y.LE.NBLOK*A) THEN
        CALL M0C (J,J0,X0(J)-NX*A,Y0(J)-
NY*A,Z0(J)+NZ*A,R0(J),TEST,JNEW,MIN)
    IF (TEST) THEN
        NCY=-1
            NCZ=1
            XNEW=X+NX*A+MIN*UX
            YNEW=Y+NY*A+MIN*UY
            ZNEW=Z-NZ*A+MIN*UZ
        ENDIF
    ENDIF
    IF (Y.GE.(NY-NBLOK)*A) THEN
        CALL M0C (J,J0,X0(J)-
NX*A,Y0(J)+NY*A,Z0(J)+NZ*A,R0(J),TEST,JNEW,MIN)
    IF (TEST) THEN
        NCX=1
            NCY=1
            NCX=1
            XNEW=X+NX*A+MIN*UX
            YNEW=Y-NY*A+MIN*UY
            ZNEW=Z-NZ*A+MIN*UZ
        ENDIF
    ENDIF
    ENDIF
    IF (Y.LE.NBLOK*A) THEN
        CALL M0C (J,J0,X0(J),Y0(J),Z0(J)-
NY*A,R0(J),TEST,JNEW,MIN)
    IF (TEST) THEN
        NCY=-1
        NCZ=1
        XNEW=X+MIN*UX
        YNEW=Y+MIN*UY
        ZNEW=Z+NZ*A+MIN*UZ
    ENDIF
    IF (X.LE.NBLOK*A) THEN
        CALL M0C (J,J0,X0(J)-NX*A,Y0(J),Z0(J)-
NZ*A,R0(J),TEST,JNEW,MIN)
    IF (TEST) THEN
        NCX=-1
        NCZ=-1
        XNEW=X+NX*A+MIN*UX
        YNEW=Y+MIN*UY
        ZNEW=Z+NZ*A+MIN*UZ
    ENDIF
    ENDIF
    IF (X.GE.(NX-NBLOK)*A) THEN
        CALL M0C
(J,J0,X0(J)+NX*A,Y0(J),Z0(J)+NZ*A,R0(J),TEST,JNEW,MIN
)
    IF (TEST) THEN
        NCX=1
        NCZ=1

```



```

ROTLOC(3,3)=1.0
ROTLOC(3,1)=0.0
ROTLOC(3,2)=0.0
ROTLOC(1,1)= A
ROTLOC(1,2)=B
ROTLOC(2,1)=-B
ROTLOC(2,2)=A
DO I=1,3
DO J=1,3
TEMP(I,J)=0.0
ROT(I,J)=0.0
ENDDO
ENDDO
DO I=1,3
DO J=1,3
DO K=1,3
TEMP(I,J)=TEMP(I,J)+ROTLOC(I,K)*T(J,K)
ENDDO
ENDDO
ENDDO
DO I=1,3
DO J=1,3
DO K=1,3
ROT(I,J)=ROT(I,J)+T(I,K)*TEMP(K,J)
ENDDO
ENDDO
ENDDO
RETURN
END

SUBROUTINE KS(ENERGIE,W,R,K,S)
REAL ENERGIE(1000),W(1000),K

DO I=1,100
Z=I-1

IF (ENERGIE(I).LE.0.0) THEN
goto 5
ENDIF
Y=LOG(ENERGIE(I))
SUM1=SUM1+Z*W(I)
SUM2=SUM2+Y*W(I)
SUM3=SUM3+Z*Z*W(I)
SUM4=SUM4+Z*Y*W(I)
SUM5=SUM5+W(I)
ENDDO
5 SLOPE=(SUM1*SUM2-SUM4*SUM5)/(SUM1*SUM1-
SUM3*SUM5)
K=-SLOPE*(1-R)/(1+R)
S=2.0*K*R/(1-R)/(1-R)
RETURN
END

C*****
*****
C*****MAIN FAURE
Scattering*****
C***** Calcule l'absorption en fonction de la
profondeur*****
C*****
*****

COMMON INDZ0,X0,Y0,Z0,R0
COMMON /RESEAU/A,R,N,NX,NY,NZ,NBLOK
COMMON /RAYON/INTENS,UX,UY,UZ,X,Y,Z
COMMON /MATERIAU/INDICE,KAPPA
INTEGER NX,NY,NZ,N,I,J,K,INDZ0(1200),J0
REAL
INDICE,KAPPA,KK,INTENS,ENERGIE(10000),W(10000),ST
AT(10,10)
DOUBLE PRECISION
T(3,3),ROT(3,3),TMOD,T1,T2,T3,ANG1,ANG2,ANG,PI
DOUBLE PRECISION
X0(1200),Y0(1200),Z0(1200),R0(1200)
DOUBLE PRECISION
UX,UY,UZ,X,Y,Z,VX,VY,VZ,UM0C

DOUBLE PRECISION
XNEW,YNEW,ZNEW,UNEWX,UNEWY,UNEWZ
LOGICAL TEST

OPEN (UNIT = 5,FILE =
*'E:\S_Faure\Raytracingerror.txt',
*STATUS = 'OLD',ACCESS = 'SEQUENTIAL')
OPEN (UNIT = 6,FILE =
*'E:\S_Faure\Raytracingexcel.txt',
*STATUS = 'OLD',ACCESS = 'SEQUENTIAL')
OPEN (UNIT = 7,FILE =
*'E:\S_Faure\Raytracing.txt',
*STATUS = 'OLD',ACCESS = 'SEQUENTIAL')
PI=4.0D0*DATAN(1.0D0)

C données matériaux
INDICE=1.5
KAPPA=0.01

C mise en place des sphères, réseau cfc paramètre A,
NXxNYxNZ mailles
A=2.0/0.7046
NX=5
NY=5
NZ=10
N=4*NX*NY*NZ
NBLOK=5
R=1/SQRT(2.0)

DO I=1,N
Z0(I)=A/2*INT((I-1)/2/NX/NY)
J=MOD(I-1,2*NX*NY)
Y0(I)=A/2*INT(J/NX)
K=MOD(J,NX)

X0(I)=A/2*(K+K+MOD(MOD(INT(J/NX),2)+MOD(INT((I-
1)/2/NX/NY),2),2))
R0(I)=R
ENDDO

DO I=1,N
CALL DESORDRE(I)
ENDDO

DO NIDUM=1,10
REFLEX=0.0
IDUM=-15*NIDUM
NPHeff=1000

DO 50 NPH=1,1000
C Position du rayon à l'instant initial
X=A/2.0*RAN1(IDUM)
Y=A/2.0*RAN1(IDUM)
C statistique sur les points d'impact
C NS1=INT(X*10)+1
C NS2=INT(Y*10)+1
C STAT(NS1,NS2)=STAT(NS1,NS2)+1
X=NX*A/2.0+X
Y=NY*A/2.0+Y
Z=-2.0*R
NABSC=0
NORDO=0
NCOTE=0
C calcul de la direction incidente initiale
C Faisceau collimaté
C UX=0.0
C UY=0.0
C UZ=1.0
C Faisceau diffus
UX=RAN1(IDUM)-0.5
UY=RAN1(IDUM)-0.5
UZ=1.0
DMOD=DSQRT(UX*UX+UY*UY+1.0)
UX=UX/DMOD
UY=UY/DMOD

```

```

      UZ=UZ/DMOD
      J0=0
      INTENS=100.0
C Recherche de la sphère intersectée
20  IF (INTENS.lt.1.0) THEN
      INTENS=0.0
      GOTO 40
      ENDIF
      CALL INTERSECT (J0,NABSC,NORDO,NCOTE)
      INDEX=1+NCOTE+100*NORDO+10000*NABSC
C   write (7,5) J0,NABSC,NORDO,NCOTE
5   format (15,"-",3I3,$)
C pas d'intersection ?
      IF (J0.LT.0) THEN
      NPHeff=NPHeff-1
      GOTO 50
      ENDIF
C Sortie du rayon ?
      IF (J0.EQ.0) THEN
      GOTO 50
      ENDIF
      ENERG=INTENS
C Calcul de l'angle d'incidence du rayon (ANG1)
      VX=X0(J0)-X
      VY=Y0(J0)-Y
      VZ=Z0(J0)-Z
      DMOD=DSQRT(VX*VX+VY*VY+VZ*VZ)
      VX=VX/DMOD
      VY=VY/DMOD
      VZ=VZ/DMOD
      UM0C=UX*VX+UY*VY+UZ*VZ
      ANG1=ACOS(UM0C/DSQRT((VX*VX+VY*VY+
VZ*VZ)*(UX*UX+UY*UY+UZ*UZ)))
C Repère local et repère global
      T(1,1)=UX
      T(2,1)=UY
      T(3,1)=UZ
      T1=VX-UX*UM0C
      T2=VY-UY*UM0C
      T3=VZ-UZ*UM0C
      TMOD=DSQRT(T1*T1+T2*T2+T3*T3)
      T(1,2)=T1/TMOD
      T(2,2)=T2/TMOD
      T(3,2)=T3/TMOD
      T1=VZ*UY-VY*UZ
      T2=VX*UZ-VZ*UX
      T3=VY*UX-VX*UY
      TMOD=DSQRT(T1*T1+T2*T2+T3*T3)
      T(1,3)=T1/TMOD
      T(2,3)=T2/TMOD
      T(3,3)=T3/TMOD
C réflexion ou réfraction ?
      ANG2=DASIN(DSIN(ANG1)/INDICE)
      ANG=ANG1-ANG2
      Ref1=(COS(ANG1)-
INDICE*COS(ANG2))/(COS(ANG1)+INDICE*COS(ANG2))
      Ref2=(COS(ANG2)-
INDICE*COS(ANG1))/(COS(ANG2)+INDICE*COS(ANG1))
      Ref=(Ref1*Ref1+Ref2*Ref2)/2.0
      IF (Ran1(IDUM).lt.Ref) THEN
C   Réflexion dans le vide : nouvelle direction
      UX=-
      T(1,1)*DCOS(ANG1+ANG1)+T(1,2)*DSIN(ANG1+ANG1)
      UY=-
      T(2,1)*DCOS(ANG1+ANG1)+T(2,2)*DSIN(ANG1+ANG1)
      UZ=-
      T(3,1)*DCOS(ANG1+ANG1)+T(3,2)*DSIN(ANG1+ANG1)
      DMOD=DSQRT(UX*UX+UY*UY+UZ*UZ)
      UX=UX/DMOD
      UY=UY/DMOD
      UZ=UZ/DMOD
      UY=UY/DMOD
      UZ=UZ/DMOD
C   print *,"réflexion vide"
      GOTO 20
      ELSE
C   Réfraction dans la sphère : Recherche du nouveau point
d'intersection avec la sphère
C   print *,"réfraction sphère"
      CALL CHGTREP(-DCOS(2*ANG2),-
DSIN(2*ANG2),T,ROT)
      XNEW=X0(J0)+ROT(1,1)*(X-X0(J0))+ROT(1,2)
      *(Y-Y0(J0))+ROT(1,3)*(Z-Z0(J0))
      YNEW=Y0(J0)+ROT(2,1)*(X-X0(J0))+ROT(2,2)
      *(Y-Y0(J0))+ROT(2,3)*(Z-Z0(J0))
      ZNEW=Z0(J0)+ROT(3,1)*(X-X0(J0))+ROT(3,2)
      *(Y-Y0(J0))+ROT(3,3)*(Z-Z0(J0))
      X=XNEW
      Y=YNEW
      Z=ZNEW
      INTENS=INTENS*EXP(-
2.0*KAPPA*R0(J0)*COS(ANG2))
C Mise à jour de la direction de réfraction
      CALL CHGTREP( DCOS(ANG+ANG),-
DSIN(ANG+ANG),T,ROT)
      UNEWX=ROT(1,1)*UX+ROT(1,2)*UY+ROT(1,3)*
UZ
      UNEWY=ROT(2,1)*UX+ROT(2,2)*UY+ROT(2,3)*
UZ
      UNEWZ=ROT(3,1)*UX+ROT(3,2)*UY+ROT(3,3)*
UZ
      DMOD=DSQRT(UNEWX*UNEWX+UNEWY*UN
EWY+UNEWZ*UNEWZ)
      UX=UNEWX/DMOD
      UY=UNEWY/DMOD
      UZ=UNEWZ/DMOD
C   Réflexion ou réfraction dans la sphère ?
100  IF (Ran1(IDUM).lt.Ref) THEN
C   print *,"réflexion sphère"
C Réflexion dans la sphère
      CALL CHGTREP(-
COS(2*ANG2),-SIN(2*ANG2),T,ROT)
      XNEW=X0(J0)+ROT(1,1)*(X-
X0(J0))+ROT(1,2)
      *(Y-Y0(J0))+ROT(1,3)*(Z-Z0(J0))
      YNEW=Y0(J0)+ROT(2,1)*(X-
X0(J0))+ROT(2,2)
      *(Y-Y0(J0))+ROT(2,3)*(Z-Z0(J0))
      ZNEW=Z0(J0)+ROT(3,1)*(X-
X0(J0))+ROT(3,2)
      *(Y-Y0(J0))+ROT(3,3)*(Z-Z0(J0))
      X=XNEW
      Y=YNEW
      Z=ZNEW
      INTENS=INTENS*EXP(-
2.0*KAPPA*R0(J0)*COS(ANG2))
      IF (INTENS.lt.1.0) GOTO 20
      UNEWX=ROT(1,1)*UX+ROT(1,2)*UY+ROT(1,3)*
UZ
      UNEWY=ROT(2,1)*UX+ROT(2,2)*UY+ROT(2,3)*
UZ
      UNEWZ=ROT(3,1)*UX+ROT(3,2)*UY+ROT(3,3)*
UZ
      DMOD=DSQRT(UNEWX*UNEWX+UNEWY*UN
EWY+UNEWZ*UNEWZ)
      UX=UNEWX/DMOD
      UY=UNEWY/DMOD

```

```

                                UZ=UNEWZ/DMOD
                                GOTO 100
ELSE
C      print *,"réfraction vide"
C Réfraction dans le vide
                                ENERG=ENERG-INTENS
C      write (7,6) J0,INDEX,ENERG
6      format (I5,I8,F7.4)
C Statistique des énergies absorbées en fonction de la profondeur

                                NE=INT(2*(Z0(J0)/A+NCOTE*NZ))+1
                                IF (NE.GT.MAXZ)
MAXZ=NE

                                ENERGIE(NE)=ENERGIE(NE)+ENERG
                                W(NE)=W(NE)+1
                                GOTO 20
ENDIF
ENDIF
40    REFLEX=REFLEX+INTENS

2     format (F6.2)
50    CONTINUE
REFTOT=REFTOT+REFLEX
NPHtot=NPHtot+NPHeff
CALL
KS(ENERGIE,W,REFLEX/NPHeff/100,KK,S)
print *,KK,S

C moyenne et écart type calculés sur la base du nombre de
valeurs d IDUM
SUMK=SUMK+KK
SUMS=SUMS+S
SUM2K=SUM2K+KK*KK
SUM2S=SUM2S+S*S
ENDDO

write (6,4) (ENERGIE(I),I=1,300)
4     format (5E12.5)
write (6,2) REFTOT/NPHtot
write (6,3) NPHtot
3     format (I6)

SUMK=SUMK/10.0
SUM2K=SUM2K/10.0
print *,"K"
print *,SUMK,SQRT(SUM2K-SUMK*SUMK)
SUMS=SUMS/10.0
SUM2S=SUM2S/10.0
print *,"S"
print *,SUMS,SQRT(SUM2S-SUMS*SUMS)
write (5,9)
9     format ('fin du programme')
END

```

Etude de l'interaction rayonnement-matière dans un milieu granulaire en vue de l'application au procédé de frittage laser.

Résumé :

L'objectif de ce travail est de mieux appréhender les mécanismes thermo-radiatifs intervenant dans le frittage laser en phase solide. L'interaction entre le rayonnement d'un laser Nd-YAG et des matériaux transparents à $1,064\mu\text{m}$, comme l'alumine ou une fritte de verre, est étudiée, en particulier l'absorption et la réflexion du rayonnement par la poudre. Un élément absorbant vers $1\mu\text{m}$, tel le fer, est ajouté, par dopage du verre et par mélange ou enrobage de l'alumine. Deux approches complémentaires sont menées : l'une expérimentale, sur poudres avec un spectromètre muni d'une sphère d'intégration et sur matériaux homogènes de même composition, dans le cas des verres, afin d'obtenir leurs indices de réfraction n et d'extinction κ ; l'autre numérique, grâce à une simulation par la méthode de Monte-Carlo et un modèle à n flux, qui permet d'étudier l'influence de divers paramètres et de calculer l'énergie absorbée dans chaque grain. Enfin, l'aspect thermique est abordé.

Mots-clés : frittage laser; absorption; réflexion; indice de réfraction; indice d'extinction; modèle de Kubelka Munk.

Study of the laser-material interaction in a powder for the application to the laser sintering process.

Abstract :

The aim of this work is to understand the thermo-radiative mechanisms in the laser sintering process in solid phase. The study is about the interaction between the radiation of a Nd-YAG laser and transparent materials at $1,064\mu\text{m}$, like alumina and a glass, particularly the absorption and the reflection of the radiation by the powder. An absorbing element towards $1\mu\text{m}$, such as iron, is added to the glass by doping and to alumina by mixture or coating. Two complementary approaches are carried out : an experimental one, on powders with an integrating sphere and on homogeneous materials with the same composition, in the case of glasses, in order to obtain their indexes of refraction n and extinction κ ; a numerical one, using a simulation by the Monte-Carlo method and a model with n flows. With this simulation, the influence of various parameters is studied and the energy absorbed in each grain can be calculated. Thermal aspect is also taken into account.

Keywords : laser sintering; absorption; reflection; refraction index; extinction index; Kubelka Munk model.

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

➤ Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (SPCTS) ; Université de Limoges

➤ Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes (GEMH) ; Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI), Limoges

47 à 73 avenue Albert Thomas, 87065 Limoges cedex